Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIV Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 2. Химия

РОССИЯ, ТОМСК, 25 – 28 апреля 2017 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIV International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 2. Chemistry

RUSSIA, TOMSK, April 25 – 28, 2017

Издательство Томский политехнический университет

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Томский государственный архитектурно-строительный университет
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIV Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Том 2. Химия

РОССИЯ, ТОМСК, 25 – 28 апреля 2017 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

XIV International Conference of students, graduate students
and young scientists

Volume 2. Chemistry

RUSSIA, TOMSK, April 25– 28, 2017

Томск 2017

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

Химический факультет и Институт дистанционного образования Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

«СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ»

Направление 04.03.01 Химия

Модульная структура обучения:
Модуль 1: Новые подходы и технологии в получении функциональных материалов
Модуль 2: Методы исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- теоретическими знаниями в области современных методов получения функциональных материалов и изучения их физико-химических характеристик;
- умением выбирать необходимые методы и подходы к разработке функциональных материалов исходя из постановки задач и формы представления данных;
- основами технологии получения каталитических, фармацевтических, сорбционных, металлических и других функциональных материалов;
- умением выбирать необходимые методы анализа, исходя из постановки задач и формы представления данных;
- навыками работы на современном лабораторном оборудовании по аналитическому контролю материалов;
- навыками интерпретации полученных экспериментальных данных полученных на современном оборудовании при использовании физических и физико-химических методов исследования материалов.

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Лаборатории каталитических исследований и Лаборатория трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины ТГУ, Научно-образовательного центра «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Слижов Юрий Геннадьевич, к.х.н., доцент, декан химического факультета ТГУ, dekanat@chem.tsu.ru.

Координатор программы: Зыкова Анна Петровна, к.ф.-м.н., доцент ТПУ, zykovaap@mail.ru.

АДРЕС

г. Томск, ул. А. Иванова, 49, корпус № 6, Химический факультет ТГУ

УДК 501(063)
ББК 20л0
П278

П278 **Перспективы развития фундаментальных наук** [Электронный ресурс]: сборник трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. Россия, Томск, 25–28 апреля 2017 г. / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Изд-во – Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2017. – Режим доступа: http://science-persp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2017_vol_2.pdf – с. 357.

ISBN 978-5-4387-0748-6
ISBN 978-5-4387-0750-9

Сборник содержит труды участников XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук». Включает доклады студентов, аспирантов и молодых ученых, представленные на секциях «Химия». Сборник представляет интерес для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей.

УДК 501(063)
ББК 20л0

Редакционная коллегия

И.А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;
Г.А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;
С.А. Поробова

ISBN 978-5-4387-0748-6
ISBN 978-5-4387-0750-9

© ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», 2017
© Томский политехнический университет, электронный текст, 2017

СЕКЦИЯ ХИМИЯ

- синтез и свойства функциональных материалов
- физико-химические методы исследования материалов
- наноматериалы
- экология
- органический синтез
- катализ и нефтехимия

ОГЛАВЛЕНИЕ

СЕКЦИЯ «ХИМИЯ»

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ: СТАЦИОНАРНЫЙ И НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ
С.И. Решетников 13

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА
А. Н. Саланов 14

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ
С.Д. Васильев, В.В. Кузнецов, Е.В. Матус 16

УВЕЛИЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПУТЁМ ВВЕДЕНИЯ БОРА И ФОСФОРА
Ю.В. Ватутина, К.А. Надеина, А.В. Шаверина 19

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ НИТРОВАНИЕ БЕНЗОЛА
Н.Е. Габова 22

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ NIMO-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА К ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ
И.С. Голубев, П.П. Дик, М.О. Казаков 25

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ Ag-Fe_2O_3/SIO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА
С.С. Доценко, А.С. Савельева 28

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ
М.В. Евдокимов, А.А. Мерк 31

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА В КАЧЕСТВЕ ПРЕФОРМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА
В.В. Жаркова, А.Н. Шамсутдинова, А.С. Бричков 34

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
Ю.А. Колачева, Е.Ю. Коваленко 37

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ И КОКСА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА
Г.Ю. Назарова, Т.А. Шафран, В.И. Стебенева 40

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНЕСЕННЫХ CuO-MoO_3 КАТАЛИЗАТОРОВ
А.В. Нам, Е.В. Солтыс 43

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ni НА АКТИВНОСТЬ Ni/$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА
Д.В. Нефедова, Е.В. Матус, О.Б. Сухова 46

ОЧИСТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ NIMo/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРОВ
А.А. Олейник, М.О. Казаков 49

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ НА ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА
Р.В. Петров 52

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА СВОЙСТВА РАСТВОРА НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА, ОБРАБОТАННОГО В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ
А.В. Петухова, Т.В. Калинина 55

РАЗРАБОТКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$/Al_2O_3 (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА
И.А. Рундау, Е.В. Матус, В.В. Кузнецов 58

ГИДРОЛИЗ-ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОРБИТОЛ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru-ГПК/ZrO_2 И Ru-ГПК/Nb_2O_5
Д.В. Толстихина, В.Е. Русаков, Т.Б. Медведева 61

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И МЕТАНО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ В РЕАКТОРЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА
С.Е. Тонкодубов, М.В. Архипова, М.В. Попов 64

РОЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА
В.И. Потапкин, Н.В. Понарин, Е.М. Князева 67

HYPERTHERMIA WITH MAGNETIC PARTICLES
A.O. Goncharenko 69

THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES AT THE GRAPHITE ELECTRODE
M.S. Petrushin, I.S. Hisamutdinov, D.O. Perevezentseva 72

ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛАТУНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА
Е.В. Абдульменова 75

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО УПОРЯДОЧЕННОГО СИЛИКАГЕЛЯ СО СТРУКТУРОЙ МСМ-41
Е.В. Вышегородцева, А.С. Горбунова 78

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА
Е. А. Гавриленко 81

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ЛАТУНИ В ЖИДКОСТИ
Д.А. Гончарова 84

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТОКА РАЗРЯДА НА ВЫХОД ФАЗЫ ε-Fe_2O_3
М. И. Гуков, И. И. Шаненков, А. И. Циммерман 87

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРВОВИТНОЙ ПЛЕНКИ
Е.Г. Дроган 90

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ДОПИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ
О.А. Злыгостева, А.В. Мышкина 93

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КРЕМНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В СИЛУМИНАХ
Л.А. Казанцева, Н.А. Попова, М.П. Калашников 96

УМЕНЬШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ
Ю.В. Папина 99

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $Ce_{1-x}M_xO_y$ и Ni/$Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ
В.С. Попкова, Е.В. Матус, О.Б. Сухова 102

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ-ОНКОМАРКЕРОВ
К.А. Рыжинская, А.В. Шабалина 105

НЕЛИНЕЙНОЕ ПРОПУСКАНИЕ НАНОКОЛЛОИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕДИ, ЦИНКА И ЛАТУНИ
Е.С. Савельев 108

НИЗКАЯ АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ
Ю.И. Толкачёва 111

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
А.П. Хрусталёв, И.А. Жуков, С.А. Ворожцов 114

WATER POLLUTION WITH NITRATES AND NITRITES
K.I. Merkel 117

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ
И.А. Бекбулатова, И.С. Щёголева 120

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЗОЛ УНОСА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ЮЖНО-АФРИКАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ
В.А. Желнорович, М.С. Полонский 123

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВЫ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ ПРИДОРОЖНЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ ГОРОДА ТОБОЛЬСКА
А.Ю. Токарева, Е.И. Попова 126

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЗАПАХА АММИАКА СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ГЛИОКСАЛЯ
П.А. Хныкин, В.П. Тугульдурова, В.С. Мальков 129

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BISMUTH SILICATES PREPARED VIA MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS
Yu.A. Belik, A.A. Vodyankin, T.S. Kharlamova 130

NEW WATER SORBENT LiCl/VERMICULITE FOR THERMAL ENERGY STORAGE
A.D. Grekova, L.G. Gordeeva 133

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON CALCIUM PHOSPHATES AND POLY(VINYL ALCOHOL) FOR BIOMEDICAL APPLICATION
P.M Kalachikova, A.A. Plyaskina, D.N. Lytkina 136

PRODUCING POROUS POLYMER COMPOSITES
I.A. Popova, E.G. Shapovalova 139

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \le x \le 0,5$)
С.Ю. Батуева 142

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ
Т.В. Белянинова 145

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА
А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина 148

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВАТОРА И СОАКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ
Т.М. Ботвина 151

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО МОНОЛИТНОГО SiO2, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
А.А. Бузаев, О.Ю. Водорезова, А.Ф.Тайыбов 154

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ $BaO\text{-}Fe_2O_3$ ВБЛИЗИ СОСТАВА $BaFe_{12}O_{19}$
Д.А. Винник, С.А. Чернуха, В.Е. Живулин 157

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА
А.А. Гордеев 160

БЫСТРОГОРЯЩИЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Ti – B – Al
Я.А. Дубкова, В.В. Промахов, И.А. Жуков 163

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ
А.И. Золотухина, А.П. Зыкова 166

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO
Е.А. Изосимова, Е.С. Лютова 169

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЛАКТИДА И КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ
С.А. Карасева, Е. Шаповалова, В.А. Сюсюкина 172

ДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ИНТЕРЛЕЙКИНА-4
В.А. Катаева, К.С. Станкевич 175

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА(IV) И РЕНИЯ(IV)
М.Р. Кобрин 178

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ
Е.Е. Кузнецова 181

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА АЛЮМООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ
А.В. Ливанова 184

РАЗРАБОТКА БИОСОВСЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ
И.Н. Лыткин, А.С. Буяков 187

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2
Е.С. Лютова, Л.Н. Спивакова 190

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СВС-ЛИГАТУР СИСТЕМЫ Al-Ti-B И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ
А.Е. Матвеев, И.А. Жуков, В.В.Промахов 193

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ КОЛВИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
Р.О. Медведев, Р.А. Нефедов, В.В. Орлов 196

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ К ИМПЛАНТАТУ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ
М.А. Мещерякова, Е.А. Харапудченко, Е.Н. Больбасов 199

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВО ОТЛИТОЙ ЛЕНТЫ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ НА ОСНОВУ
Е.С. Нерушкина 202

СИНТЕЗ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДА КАРАГАНДИНСКОГО КРЕМНИЕВОГО ЗАВОДА
А.С.Олжабаева 205

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИДОВ ИНДИЯ И ДИСПРОЗИЯ
В.В. Орлов, В.В. Жек 208

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИУРЕТАНОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ
С.В. Павлов 211

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИН ИЗ МОЛИБДЕНА И МЕДИ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова 214

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСОВЕ TiO_2-SiO_2/M_xO_y, где M – Co, Cr
А.О. Рогачева, А.Н. Шамсутдинова, А.С. Бричков 217

СИНТЕЗ Ag-CeO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ
М.В. Садливская, Н.Н. Литвякова, В.И. Зайковский 220

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ *l*-ЛАКТИДА С ε -КАПРОЛАКТАМОМ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ
Д. С. Салей, В. В. Ботвин 223

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ КОМПОЗИТОВ Al-Sn
А.Л. Скоренцев, М.Г. Криницын 226

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА МЕДИ С ПРОТОНИРОВАННЫМ АЦЕТАМИДОМ
А.Ш. Слямов, Р.Ш. Еркасов, С.Р. Масакбаева 229

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ
К.С. Станкевич, Н.В. Даниленко 232

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА
В.А. Сюсюкина, Е. Шаповалова, А.С. Буяков 235

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЕВОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ
Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин 238

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧСЕКОГО СИНТЕЗА
А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков 241

РЕАКЦИИ ДЕФЕНИЛИРОВАНИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ
Ю.О. Губанова 244

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ
А.О. Гусар, И.Р. Долгов1, В.Е. Харитонов 247

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА N-МЕТИЛДЕЗОКСИГУАНОЗИНА
А.О. Зорин, Н.Б. Дементьева 250

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11*H*-ИНДЕНО[1,2-*b*]-ХИНОКСАЛИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ JNK (C-JUN N-ТЕРМИНАЛЬНОЙ КИНАЗЫ)
А.Р. Коврижина 253

СИНТЕЗ НОВОГО ДИАЗО-ДИФОСФЕТИДИН-ДИАМИНА НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА(III)
С.Ю. Паньшина, Е.В. Томилова, Е.К. Тайшибекова 256

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
М.С. Полонский, В.А. Желнорович, Р.А. Котомкин 259

СИНТЕЗ КАРБОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И α-ОКСОКИСЛОТ
К.В. Рубцов 262

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЕЛАТОВ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ
А.А.Чумаков 265

THE EXAMINATION OF IRON AND CALCIUM CHLORIDE SOLUTIONS BY PHOTON CORRELATION SPECTROSCOPY
E.A. Desyatnikova 268

INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF 4-METHYLPHENYL-O-B-D-GLUCOPYRANOSIDE BY TG-DTSCDTA-MS
E.V. Ikonnikova ,A.A. Ivanov 271

POROUS COVALENT ORGANIC POLYMERS USED IN LUMINESCENCE ANALYSIS METHOD
V.O.Marchenko 274

CHEMICAL SHIFTS IN ^{1}H AND ^{13}C NMR SPECTRA OF SOME ARYLUREAS AND THEIR DERIVATIVES
A.A. Sorvanov 277

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ К ОБРАЗОВАНИЮ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ
А.Р. Алпысова 280

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДИК СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ
Д.Е. Бабенков, Ю.Е. Салосина, Ю.А. Повесьма 283

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ТРАССЕРОВ
А. А. Билялов 286

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ В РАСТВОРАХ
Г.А. Бурилова 289

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Е.А. Ващенко, Е.А. Пахнутова 292

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ОТ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
Н.А. Волкова, Д.М. Китаева, И.В. Пухова 295

НЕЦЕЛЕВОЙ МЕТАБОЛОМНЫЙ СКРИНИНГ ОБРАЗЦОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С ДИАГНОЗОМ РАКА ЛЕГКОГО ДЛЯ ПОИСКА ЗНАЧИМЫХ МЕТАБОЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ВЭЖХ-МС
Н.Б. Дементьева, А.А. Понаморева 298

IN SITU ОКИСЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРОШКА АСД-4 ВАНАДИЕВЫМ ГИДРОГЕЛЕМ V_2O_5
Д.А. Еселевич, Н.А. Попов, З.С. Винокуров 301

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ИМПЛАНТИРОВАННОГО СЕРЕБРА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА
Зуза Д.А., Лапуть О.А., Понарин Н.В. 304

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ 4,5-ДИГИДРОСИИМИДАЗОЛИДИН-2-ТИОНА
К.Е. Иванова, Н.Б. Дементьева, А.Е. Никулина, О.А. Котельников 307

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ Ti_3SiC_2, СОДЕРЖАЩЕЙ БОРИДЫ
Н.И. Каракчиева 310

ОКИСЛЕНИЕ И КОРРОЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В O_2 И В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА
Н.М. Кочурова 313

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА, ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ
О.А. Лапуть, И.В. Пухова 316

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМО- И ФОТОВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ХЛОПКОВЫХ ТКАНЕЙ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
Ю.В. Марчук 319

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВЫ ЛЮМИНОФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ, НА ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
А.С. Мешавкина, И.А. Зятиков 322

АНАЛОГИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ ПО ДАННЫМ ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ
А.А. Пичугина 325

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА
А.С. Попов 328

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ
А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова 331

ИССЛЕДОВАНИЕ N-МЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛАНТОИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
В. А. Протазова, О. В. Татаренко, Д. А. Кургачев 334

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ
Е.С. Рабцевич, А.Обухова 337

СОДЕРЖАНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛА В НАТУРАЛЬНОМ МЫЛЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ
М.П. Санду 340

ВЫЯВЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ СПЕЦИФИЧНЫХ ЛЕТУЧИХ МЕТАБОЛИТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРОБАХ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЕГКИХ И ЗДОРОВЫХ ДОБРОВОЛЬЦЕВ
В.И. Скоморощенко 343

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ В ЯМР ^{1}Н И ^{13}С СПЕКТРАХ АЛКИЛ- И АРИЛАЛКИЛМОЧЕВИН
А.А. Сорванов 346

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ
А.А. Федорова, Ж.В. Фаустова 349

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ, ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И ОРГАНОВ ПОДОПЫТНЫХ КРЫС С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова 352

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ
М.В. Шерстобоева, А.А. Дамзина 355

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИЙ: СТАЦИОНАРНЫЙ И НЕСТАЦИОНАРНЫЙ КАТАЛИЗ

С.И.Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия, 630090, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

WAY TO INCREASE THE EFFICIENCY OF A REACTIONS: STEADY AND UNSTEADY STATE CATALYSIS

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia, E-mail: E-mail: E-mail: reshet@catalysis.ru

Annotation *In the lecture on the example of the process of benzene hydrogenation taking into account the presence of thiophene in the feed gas was discussed approaches to the developing of the unsteady state kinetic model and process optimization. On the base of the kinetic model the theoretical analysis of the reactor performance under unsteady state conditions and unsteady state was carried out.It is shown that for periodic reactor operation an average conversion was up to several times higher than the steady state value.*

Поиск путей повышения эффективности проведения реакций является одной из наиболее актуальных задач в современной науке о катализе. Увеличение активности/селективности реакций может быть направлено по пути (i) улучшения свойств катализатора или (ii) разработки принципиально новых подходов их осуществления. В лекции рассмотрены результаты математического моделирования ряда реакций протекающих в стационарных и нестационарных условиях - в системе состоящей из двух реакторов и циркуляцией катализатора между ними (двухреакторной системе). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке. Рассмотрены критерии, позволяющие сделать оценку параметров и определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

Важной задачей нефтепереработки является получение моторных топлив с низким содержанием серы и ароматических углеводородов. В лекции, на примере модельной смеси веществ, при совместном протекании реакций гидрирования бензола и гидрогенолиза тиофена на Ni-Mo/Al_2O_3 катализаторах, приведены этапы разработки детальной нестационарной кинетической модели процесса гидроочистки моторных топлив. В основу положены экспериментальные данные, полученные на лабораторной установке. Показано, что существует оптимальное соотношение бензол/тиофен в исходной смеси, при котором наблюдается наибольшая активность катализатора в случае стационарного осуществления процесса. Продемонстрирована принципиальная возможность увеличения конверсии бензола в искусственно создаваемых нестационарных (циклических) условиях име по сравнению со стационарными. Определены оптимальные значения параметров цикла - времени периода подачи бензола и тиофена.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

А. Н. Саланов

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия, 630090, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: *salanov@catalysis.ru*

CATALYTIC ETCHING OF PLATINUM CATALYSTS USED IN AMMONIA OXIDATION

A.N. Salanov

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

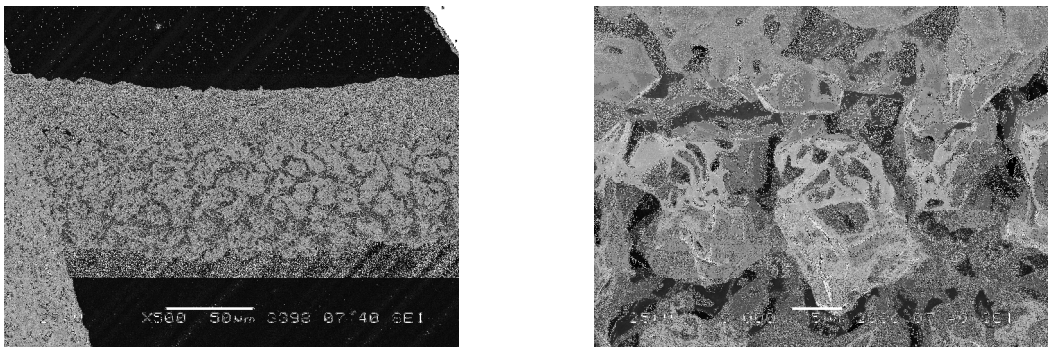
E-mail: *salanov@catalysis.ru*

Annotation. *SEM study of the platinum catalyst gauzes treated in the NH_3-air mixture at 1133 K for 50 h demonstrates deep structural rearrangement of the surface layers (catalytic etching). The surface of the gauzes is covered by a continuous corrosion layer consisting of crystalline agglomerates with the sizes 5–15 μm separated by deep voids with the width 1–10 μm. The agglomerates have different shapes, crystalline faceting and contain through pores with the diameter 1–5 μm. Catalytic etching is initiated by the reaction of ammonia molecules with oxygen atoms absorbed at the grain boundaries, dislocations and other surface defects. This reaction results in local overheating of the surface initiating the release of metal atoms to the surface. Intense release of metal atoms from grain boundaries forms extended voids between the grains. So, the grains are gradually reconstructed into faceted crystalline agglomerates forming a corrosion layer.*

Методами РФА, РЭМ, ЭДС и РФЭС были детально исследованы структура, морфология и химический состав поверхности проволоки платиноидных сеток, содержащих Pt (81 % вес.), Pd (15 % вес.), Rh (3,5 % вес.) и Ru (0,5 % вес.) после обработки при T = 1133 К в разных средах - на воздухе, в аммиаке и после окисления NH_3 воздухом. Экспериментально установлено существенное влияние каталитической реакции окисления NH_3 кислородом воздуха на микроструктуру поверхностного слоя проволоки платиноидных сеток по сравнению с влиянием отдельных реагентов - O_2 и NH_3. Показано, что отжиг на воздухе приводит к частичному удалению поверхностной графитообразной пленки и формированию сетчатой структуры. Отжиг в NH_3 приводит к более значимым изменениям в микроструктуре, связанным с удалением поверхностных пленок, рекристаллизацией и увеличением размеров зерен от 5 до 30 мкм. Каталитическая реакция окисления NH_3 воздухом приводит к глубокой структурной перестройке поверхностного слоя проволоки, обусловленной формированием кристаллических агломератов металла размером 2–20 мкм со сквозными порами размером $\approx$ 1 мкм.

В ходе протекания каталитической реакции окисления аммиака воздухом при 1133 К молекулы O_2 и NH_3 реагируют с углеродом и кислородом графитообразных и оксидных пленок. Это приводит к быстрому разрушению и удалению поверхностных пленок с поверхности зерен вследствие реакций с O_2 и NH_3 и с межзеренных границ в объеме из-за быстрой диффузии атомов по межзеренным границам. При высоких давлениях O_2 (~ 1 атм) и $T \leq 1000$ К взаимодействие кислорода с платиной приводит к образованию пленки поверхностного оксида PtO_2, а с ростом температуры ($T \geq 1000$ К) начинается испарение оксида PtO_2 в газовую фазу и структурная перестройка поверхности. Растворения кислорода в объеме и образования объемного оксида PtO_2 обнаружено не было. Однако атомы кислорода могут внедряться на

дефектах поверхности – дислокациях, межзеренных границах и др. и постепенно накапливаться в приповерхностной области металла. Особенно сильно эти процессы могут протекать на межзеренных границах, поскольку диффузия атомов по этим границам протекает значительно быстрее, чем на других дефектах и в решетке. Молекулы NH_3 активно реагируют с атомами кислорода на дефектах с образованием оксида NO. Эта реакция протекает очень интенсивно, поскольку образующиеся вакансии кислорода быстро заполняются диффундирующими атомами кислорода из приповерхностной области, которая постоянно пополняется за счет реакции O_2 с поверхностью. В ходе реакции NH_3 с внедренным кислородом выделяется достаточное количество тепла, приводящее к локальному повышению температуры в области дефектов. Рост температуры приводит к ускорению отрыва атомов металла от дефектов и выделению их на поверхность. Этот процесс ускоряет выделение атомов металла из межзеренных границ, дислокаций и других дефектов на поверхность. Выделение атомов металла на поверхность в ходе процесса самодиффузии атомов по мезжеренным границам и отрыва атомов, инициированного реакцией окисления NH_3, приводит к существенному росту концентрации атомов металла на поверхности. Мигрирующие по поверхности атомы металла встраиваются в энергетически выгодные места, образуя кристаллические грани, которые постепенно формируют кристаллы и агломераты. Средние размеры этих агломератов (~10 мкм) близки к размерам зерен, формирующимися при 1373 К на воздухе (~10 мкм) и в аммиаке при 1133 К (~10 мкм). Это указывает на процесс формирования кристаллических агломератов в ходе преимущественного выделения атомов металла из межзеренных границ и постепенного формирования кристаллических граней на исходных зернах. На рис. 1 отчетливо видно кристаллические агломераты, сформировавшиеся из исходных зерен и глубокие пустоты между этими агломератами, образовавшиеся при выделении атомов металла из межзеренных границ. Таким образом, глубокая структурная перестройка поверхностного слоя проволоки платиноидных сеток в ходе протекания каталитического окисления NH_3 с образованием микрокристаллов и пористых агломератов размером от 10 до 20 мкм (каталитическая коррозия), осуществляется преимущественно в ходе ускоренного выделения атомов металла из межзеренных границ, инициированного каталитической реакцией окисления NH_3.



а б

Рис. 1 Микрофотографии фрагмента платиноидной сетки (а) и поверхности проволоки этой сетки (б) после окисления NH_3 на воздухе (~ 10%об. NH_3 в воздухе) при T = 1133 К в течение 50-ти часов

Acknowledgement *Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0002).*

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА: МОНО- И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МОДЕЛЬНЫЕ ОБРАЗЦЫ

С.Д. Васильев[1,2], В.В. Кузнецов[1], Е.В. Матус[1]

Научный руководитель: к.х.н. И.З. Исмагилов

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

[2]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: gelio8@yandex.ru

COMPARATIVE STYDY OF PHASE COMPOSITION AND ACTIVITY OF CATALYSTS FOR OXIDATIVE COUPLING OF METHANE: MONO- AND BIMETALLIC MODEL SAMPLES

S.D. Vasil'ev[1,2], V.V. Kuznetsov[1], E.V. Matus[1]

Scientific Supervisor: Dr. I.Z. Ismagilov

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, 5, 630090

[2]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 20, 630073

E-mail: gelio8@yandex.ru

Abstract. *Oxidative coupling of methane (OCM) is one of the perspective catalytic processes for the production of ethylene from natural and associated petroleum gas. In this work the comparative study of phase composition and activity of OCM catalysts using mono- and bimetallic model samples of Na-Mn-W-(La)/SiO_2, as one of the standard catalysts, was conducted. X-ray diffraction (XRD) has revealed the peculiarities of crystal structures in the model catalysts Na(Mn,W,La)/SiO_2, Na-Mn(W,La)/SiO_2 and Mn-W(La)/SiO_2. Catalyst activity measurements have demonstrated that methane conversion, C2 hydrocarbon product selectivity and yield are related with model catalyst composition and OCM reaction temperature. The obtained results show that the presence of Na is very beneficial for the structure formation and activity of standard and model catalysts, while each of the two other key metals, Mn and W (as well as added La), give their own contributions.*

Введение. Одной из актуальных задач каталитических исследованиях является разработка новых и улучшение существующих окислительных процессов переработки метана [1]. Это отвечает трем требованиям: превращение метана в более эффективные топлива (в частности, синтез-газ для водородной энергетики), получение более ценных первичных химических продуктов (например, С2 углеводороды, метанол и формальдегид) и защита окружающей среды путем минимизации сжигания отходов метана на различных производствах. Окислительная конденсация метана (ОКМ) является перспективным каталитическим процессом для производства этана и этилена из природного и попутного нефтяного газа [1–3]. Целью данной работы было сравнительное исследование фазового состава и активности катализаторов ОКМ с использованием моно- и биметаллических модельных образцов Na-Mn-W-(La)/SiO_2, как одного из стандартных катализаторов [1,2], для улучшения понимания роли отдельных металлов (Na,Mn,W,La) и их сочетаний в структурных и каталитических свойствах образцов [2,3].

Материалы и методы исследования. Катализаторы Na-Mn-W-(La)/SiO_2 получали методом последовательной пропитки по влагоемкости диоксида кремния SiO_2 (Davisil 646, Sigma-Aldrich) водными растворами солей $Na_2C_2O_4$ (ч.), $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (х.ч.), $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (ч.д.а.) и $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.) с заданными концентрациями. Образцы сушили под ИК-лампой, затем прокаливали в муфельной печи при 850 °C в течение 6 ч. Содержание металлов составляло ~ 1,6 мас.% Na, ~ 2,0 мас.% Mn, ~ 3,1 мас.% W и ~ 2,0 мас.% La. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре HZG-4C (Freiberger Prazisionmechanik, Германия) в монохроматизированном CoK_α-излучении (λ = 1,59021 Å). Активность катализаторов в реакции ОКМ исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температурах 650–950 °C и скорости газового потока 200 мл/мин. Исходное мольное соотношение реагентов CH_4 : O_2 : He составляло 4 : 1 : 2. Реакционную смесь анализировали на масс-спектрометрическом анализаторе QMS 300 (Stanford Research Systems, США).

Результаты. Данные РФА свидетельствуют о том, что монометаллические образцы Mn/SiO_2, W/SiO_2 и La/SiO_2 представляют собой рентгеноаморфные вещества, в то время как Na/SiO_2, напротив, имеет кристаллическую структуру и содержит в своем составе смесь двух полиморфных модификаций диоксида кремния: α-кристобалит (основная фаза) и тридимит (следы). Некоторые отличия дифракционных картин Mn/SiO_2, W/SiO_2 и La/SiO_2 от рентгеноаморфного диоксида кремния SiO_2 указывают на наличие в этих образцах других фаз в малых количествах. На Рис. 1 показаны данные РФА биметаллических модельных катализаторов. Для Na-содержащих образцов наблюдается образование таких же фаз диоксида кремния SiO_2 (α-кристобалит + тридимит) как и в Na/SiO_2 - единственном окристаллизованном монометаллическом образце. В образцах MnNa/SiO_2 и NaLa/SiO_2 дополнительных фаз не обнаружено, в то время как NaW/SiO_2 содержит в своем составе активную фазу вольфрамата натрия Na_2WO_4. В случае биметаллических катализаторов, не содержащих Na, на фоне дифракционной картины рентгеноаморфной фазы, характерной также для монометаллических Mn,W,La/SiO_2 образцов, проявляются максимумы, наличие которых может свидетельствовать о присутствии фаз $MnWO_4$ (в MnW/SiO_2), $LaMnO_3$ (в MnLa/SiO_2) и La_6WO_{12} (в WLa/SiO_2), и отсутствии образования фазы La_2O_3.

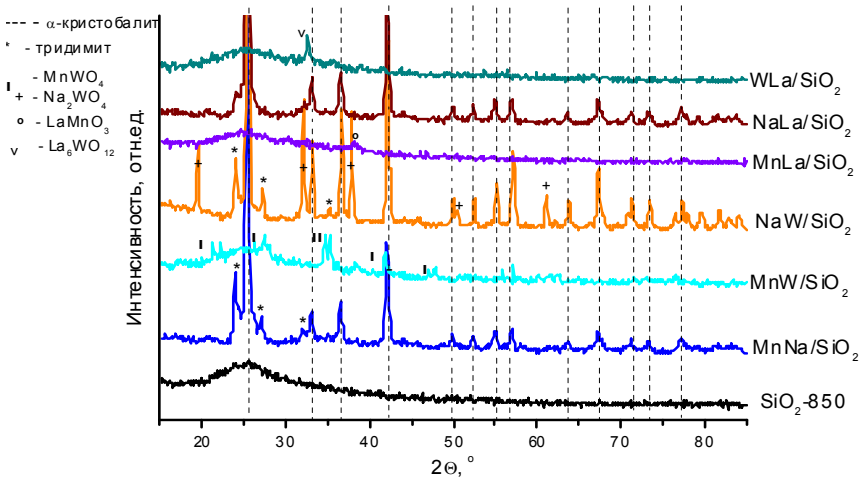


Рис. 1. РФА биметаллических модельных катализаторов ОКМ. Знаки отмечают наблюдаемые фазы

Исследование активности катализаторов показало, что при 800 °C конверсия метана ($X(CH_4)$) отмечается (до 15–18%) только при использовании Mn- и W-содержащих образцов, и увеличение температуры до 850 °C приводит к росту конверсии. На Рис. 2 показаны данные по активности катализаторов как селективности образования продуктов реакции ОКМ при 850 °C. При 800 °C селективность образования С2 углеводородов (S(C2)) выше для стандартных образцов (39–65% в сравнении с 0–18% для модельных). Выход целевых С2 продуктов (Y(C2)) для модельных образцов составляет не более 3%. С увеличением температуры до 850 °C для некоторых модельных образцов, в отличие от стандартных, наблюдается рост S(C2). Таким образом, присутствие Na необходимо для формирования структуры и активности стандартных катализаторов, в то время как каждый из двух остальных ключевых металлов, Mn и W (так же как и дополнительный La), дают их собственные вклады.

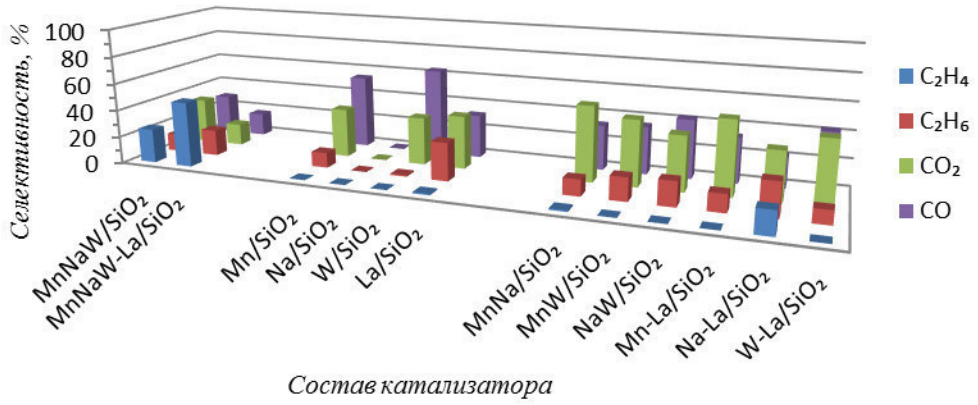


Рис. 2. Влияние состава катализаторов на селективность по продуктам реакции ОКМ при 850 °C

Заключение. Проведено сравнительное исследование фазового состава и активности катализаторов ОКМ с использованием моно- и биметаллических модельных образцов Na-Mn-W-(La)/SiO_2. Рентгенофазовый анализ (РФА) выявил особенности кристаллической структуры катализаторов Na(Mn,W,La)/SiO_2, Na-Mn(W,La)/SiO_2 и Mn-W(La)/SiO_2. Измерения активности показали, что конверсия метана, селективности по С2 углеводородным продуктам и их выходы связаны с составом катализаторов и температурой реакции. Присутствие Na способствует формированию структуры и активности катализаторов, в то время как каждый из других металлов Mn, W, La дает собственный вклад.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. – М.: Красанд, 2011. – 640 с.
2. Arndt S., Otremba T., Simon U., Yildiz M., Schubert H., Schomäcker R. Mn–Na_2WO_4/SiO_2 as catalyst for the oxidative coupling of methane. What is really known? // Applied Catalysis A: General. – 2012. – V. 425–426. – P. 53–61.
3. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Васильев С.Д., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Окислительная конденсация метана в присутствии модифицированных MnNaW/SiO_2-катализаторов // Кинетика и катализ. – 2015. – Т. 56. – № 4. – С. 459–469.

УВЕЛИЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПУТЁМ ВВЕДЕНИЯ БОРА И ФОСФОРА

Ю. В. Ватутина, К. А. Надеина, А. В. Шаверина

Научный руководитель: доцент, к.х.н О. В. Климов

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,

Россия, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: y.vatutina@catalysis.ru

INCREASE OF DEEP HYDROTREATING CATALYST ACTIVITY OF DIESEL FUEL BY ADDITION OF A BORON AND A PHOSPHORUS

Yu. V. Vatutina, K. A. Nadeina, A. V. Shaverina

Scientific Supervisor: PhD in chemistry, O. V. Klimov

Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Novosibirsk Pr. Akad. Lavrentieva, 5, 630090,

E-mail: y.vatutina@catalysis.ru

***Abstract**. CoMo-catalysts with modified by Boron and Phosphorus were studied. Supports and catalysts were characterized by nitrogen adsorption, XPS, HTEM, IR-spectroscopy of adsorbed CO, UV-Vis DRS. Catalysts were tested in hydrotreating of diesel fraction (initial S and N contents were 4100 ppm and 210, respectively). Catalysts were tested in hydrotreating of model mix (initial S and N contents were 1500 ppm and 100 ppm, respectively). All modified catalysts provided production of ultra-low sulfur diesel fuels (less than 10 ppm). The catalysts with a boron content of 1–1,5 wt.% and a phosphorus of 1 wt.% were shown to have the highest activity.*

Введение. В настоящее время существует необходимость в получении высокоактивных катализаторов глубокой гидроочистки дизельного топлива. Так как на российских нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ) доля использования импортных катализаторов для процессов гидроочистки составляет более 97 %. В качестве катализаторов гидроочистки используют Co(Ni)Mo-системы, нанесённые на инертный носитель. В качестве носителя наиболее распространён γ-Al_2O_3. Для увеличения активности катализаторов известно использование модифицирующих агентов, таких как бор, фосфор [1–3]. Целью данной работы является получение высокоактивного катализатора гидроочистки дизельных фракций с добавлением бора и фосфора, исследование влияния модификаторов на свойства и каталитическую активность катализатора, выявление оптимальной концентрации модифицирующих агентов.

Материалы и методы исследования. В ходе работы были приготовлены катализаторы с 1 мас.% фосфора и различным содержанием бора. Псевдобемит производство Китай использовали как предшественник γ-Al_2O_3. Морфология и свойства данного псевдобемита обеспечивают получение катализатора с высоким значением удельной поверхности и механической прочности на раздавливание. Смешение исходных реагентов осуществляли в смесителе с Z-образными лопастями. Предшественник бора вводили на стадии приготовления носителя в концентрациях от 1–3 мас.% вместе с раствором

пептизирующего агента. Мольное отношение HNO_3/Al_2O_3 составляло 0,03. Формование гранул носителя осуществляли методом экструзии. Полученные гранулы носителя имели форму трилистника длиной от 3–6 мм с диаметром сечения до 1,5 мм. Носитель термообрабатывали при 110 °С и 550 °С в токе воздуха. Носители здесь и далее обозначены как Alx, где x- массовая концентрация бора в носителе. Для приготовления катализаторов в качестве предшественников Co и Mo использовали карбонат кобальта и оксид молибдена, соответственно. Предшественник фосфора вводили в пропиточный раствор в концентрации 1 мас.%. Для нанесения активных металлов использовали метод вакуумной пропитки по избытку пропиточного раствора. Катализаторы термообрабатывали при 120 °С. Катализаторы здесь и далее обозначены CoMo1/C, где C-носитель. В качестве образца сравнения был приготовлен образец без добавления модифицирующих агентов— CoMo/Al. Полученные носители были исследованы методом азотной порометрии, ИКС, адсорбированного CO. Катализаторы, исследовали методом азотной порометрии, ПЭМВР, РФЭС, УФ-Вид спектроскопии. Катализаторы испытывали в проточном трубчатом реакторе в гидроочистке прямогонного дизельного топлива с содержанием серы 4100 ppm и азота 210 ppm. Условия процесса следующие: P=38 атм, LHSV=1,5 $ч^{-1}$, объёмное отношения водорода к сырью 300, T_1=360 °С, T_2=370 °С. Катализаторы были испытаны в гидроочистке модельной смеси с содержанием серы 1500 ppm и азота 100 ppm, условия испытания: P=35 атм., LHSV=20 $ч^{-1}$, объёмное отношения водорода к сырью 500, T=280 °С.

Результаты. В таблице приведены результаты азотной порометрии для носителей и катализаторов. Введение бора в носитель не приводит к значительному изменению значения удельной поверхности, объёма и диаметра пор, за исключением образцов Al1, Al2, Al2,5. Для данных образцов значение удельной поверхности составляет 297 $м^2г^{-1}$, 326 $м^2г^{-1}$, 345 $м^2г^{-1}$. При нанесении активных металлов значение удельной поверхности значительно не изменяется и укладывается в рамки неопределённости метода. Изотермы адсорбции-десорбции для носителей и катализаторов близки, относятся к типу IVa, что типично для мезопористых материалов. Форма петли гистерезиса соответствует типу H2, что указывает на преобладание пор цилиндрической формы. Во всех случаях не отмечено изменений изотерм адсорбции-десорбции и форм петли гистерезиса, что указывает на равномерное распределение активного компонента по поверхности носителя и отсутствие блокировки пор. По данным разложения РФЭ-спектров Mo3d и Co2p, выявлено, что более 60 % Mo и Co находятся в валентных состояниях Mo^{4+} и Co^{2+}, а полученные энергии связи главных пиков для Mo и Co равны 229,1эВ и 779,0эВ соответственно, что типично для CoMoS фазы [4]. На рисунке 1 приведены примеры микрофотографий сульфидных катализаторов CoMo/Al и CoMo1/Al1, полученных методом ПЭМВР. По данным ПЭМВР длина слоя частиц активного компонента и количество частиц активного компонента в пакете близки для всех образцов и равны 2,92±0,16 нм и 1±0,08, соответственно. Данные значения типичны для CoMoS фазы II типа [5]. В модифицированных образцах наблюдается увеличение степени визуализации активного компонента, что указывает на уменьшение взаимодействия между активным компонентом и носителем катализатора.

Катализаторы с добавлением бора, фосфора более активны в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирования в сравнении с катализатором CoMo/Al. Модифицированные катализаторы при 370 °С обеспечивают получение дизельного топлива с содержанием серы не более 10 ppm. Максимальная активность была отмечена для образцов катализаторов CoMo1/Al1, CoMo1/Al1,5.

Таблица 1

Результаты азотной порометрии для носителей и катализаторов

Бор/фосфор в катализаторе, мас.%/мас.%	Удельная поверхность, $м^2г^{-1}$		Объём пор, $см^3г^{-1}$		Диаметр пор, нм	
	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор	Носитель	Катализатор
0/0	276	173	0,72	0,44	104	101
1/1	297	184	0,7	0,43	94	93
1,5/1	269	195	0,69	0,44	102	91
2/1	326	196	0,74	0,43	91	88
2,5/1	345	164	0,81	0,43	94	106
3/1	270	187	0,68	0,41	101	88

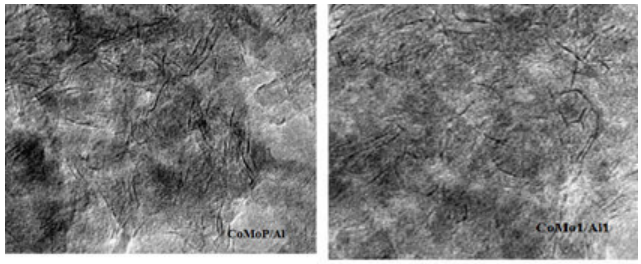


Рис. 1. Микрофотография ПЭМВР для CoMo/Al(слева) и CoMo1/Al1(справа)

Заключение. Совместная добавка бора, фосфора приводит к увеличению каталитической активности в реакциях гидрообессеривания и гидродеазотирвания. Наиболее активными являются катализаторы CoMoP1/Al1, CoMoP1/Al1,5. Введение бора, фосфора не влияет значительно на значение удельной поверхности и объёма пор катализатора. Однако, введение бора, фосфора приводит к увеличению степени визуализации активного компонента, что указывает на уменьшение взаимодействия между активным компонентом и носителем катализатора. Это может быть связано с образованием на поверхности носителя B–OH и P–OH групп.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: проект № 14.610.21.0008, идентификационный номер проекта RFMEFI61015X0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Usman U., Takaki M. and other // Applied Catalysis A: General. – 2005. – 286. – C. 148–154.
2. Tong-na Zhou, Hai-liang Yin and other // Journal of fuel chemistry and technology. – 2009. – 37(3). – C.330–334.
3. Ferdous D., Dalai A.K., Adjaye J. // Applied Catalysis A: General 260. – 2004. – C. 137–151.
4. Xiang C.-e., Chai Y.-m., Fan j., Liu C.-g. // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2011. – 39. – C. 355–360.
5. H. Topsoe, B. S. Candia at all // Bull.Soc.Chim.Belg. – 1984. – 93. – C.783–805.

ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ НИТРОВАНИЕ БЕНЗОЛА

Н. Е. Габова[2]

Научный руководитель: к.т.н. А.П.Коскин[1]

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск,

Россия, г. Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева 5, 630090

[2]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр-т Карла Маркса 20, 630073

E-mail: natal_gabova@mail.ru

HETEROGENEOUS CATALYTIC NITRATION OF BENZENE

N. E. Gabova [2]

Scientific Supervisor: Dr. A.P. Koskin[1]

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

[2]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: natal_gabova@mail.ru

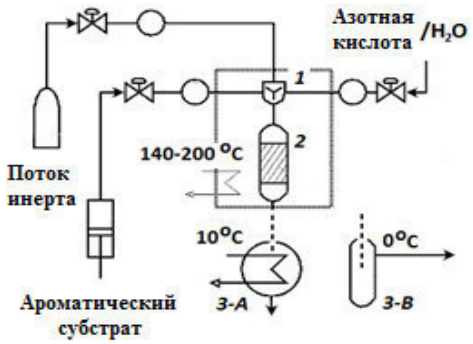
Abstract. *The present paper is dedicated to the development of a method for the production of nitroaromatic compounds using solid acid catalysts, as an alternative to industrial nitration, based on a mixture of concentrated acids. The influence of key parameters of the nitration process (temperature, reagent flow rate, nitrating agent concentration etc.) on the conversion of the initial substrate, the degree of decomposition of nitric acid and the quantity of resulting oxygenates was studied. Several of the most promising process catalysts were tested in identical conditions:* MoO_x/SiO_2; GaO_x/SiO_2; SnO_x/SiO_2; WO_x/SiO_2; ZrO_x/SiO_2.

Введение. Гетерогенное нитрование ароматических соединений на твердофазных кислотных катализаторах рассматривается, как альтернатива стандартному гомогенно-каталитическому процессу. Актуальность изучения нитрования ароматических соединений обусловлена промышленной значимостью этого процесса (более 2,5 млн. тонн нитропроизводных в год). Недостатком промышленного метода – нитрование «кислотной смесью» (HNO_3-H_2SO_4) является необходимость регенерации (концентрирования) или утилизации больших количеств серной кислоты, которая дезактивируется в ходе процесса. Кроме того, в гетерогенном нитровании облегчается отделение продуктов реакции от реакционной смеси и появляется возможность управления региоселективностью процесса, в случае нитрования гомологов бензола. В частности, при нитровании (толуола и орто-ксилола), получение промышленных более значимых пара-нитротолуола и 4-орто-нитроксилола дает разрабатываемому методу существенные экономические преимущества [1–2]. В последние годы в литературе появилось значительное количество публикаций, посвященных исследованию процесса нитрования с использованием гетерогенных катализаторов как в системах газ–твердое (газофазное нитрование), так и жидкость–твердое (жидкофазное нитрование) [1–2].

Преимуществом газофазного нитрования ароматических соединений является исключения стадии отделения продукта реакции от катализатора смеси и существенное повышение селективности образования монозамещенного продукта нитрования. Следует отметить, что сравнение характеристик катализаторов проводилось в неидентичных реакционных условиях, что в свою очередь затрудняет

сравнительный анализ и подбор наиболее эффективной каталитической системы. Целью данной работы является анализ влияния реакционных условий на ход процесса нитрования и стабильность катализатора, а также тестирование ряда перспективных бинарнооксидных систем в идентичных реакционных условиях.

Материалы и методы исследования. В ходе данного исследования проведен золь-гель синтез бинарно-оксидных систем: MoO_x/SiO_2; GaO_x/SiO_2; SnO_x/SiO_2; WO_x/SiO_2; ZrO_x/SiO_2 (предшественники: гептамолибдат аммония, метавольфрамат аммония, цирконилхлорид, нитрат галия, хлорид олова, тетраэтоксисилан). Для исследования каталитической активности использовали бензол (99,9%), азотную кислоту (в виде азеотропного (68 вес. % и 30 вес. % растворов). Реактор газофазного нитрования ароматических соединений состоял из трех последовательно соединенных секций (см. рис 1).



1 – испаритель-смеситель потоков субстрата (140–200 °C), снабженный жидкостными линиями (ароматического субстрата, азотной кислоты и воды) и линией инертного газа (азот, 10–80 мл/мин).

2 – Термостатируемый (140–220 °C) проточный реактор (материал пирексовое стекло; длина 10 см, внутренний диаметр – 8 мм,) с навеской катализатора 1–5 г (фракции 0,25–0,5, 0,5–1 или 1–1,5 мм).

3 – Секция конденсации реакционной смеси. В первом варианте (А): газовый поток реакционной смеси барботировали через охлаждаемый раствор NaOH. Во втором варианте (Б) продукты конденсировались в охлаждаемом холодильнике (10 °C).

Рис. 1. Реакционная установка газофазного нитрования ароматических соединений

Для хроматографического анализа реакционная смесь, отделялась от неорганической фазы и промывалась водным раствором соды (1 М). Концентрацию нитробензола определяли методом газовой хроматографии, а концентрацию примесей нитрофенолов – методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Синтезированные каталитические системы исследовались методами ТПД-аммиака, ИК спектроскопии и ЭПР с использованием спиновых зондов, с целью установления концентраций бренстедовских и льюисовских кислотных центров, а также методами БЭТ, РФС, РФА и электронной микроскопией. Каталитическая активность и стабильность образцов тестировалась по отработанной ранее методике [3–4].

Результаты. В результате работы изучено влияние ключевых параметров метода нитрования (температуры процесса, весовых скоростей потоков реагентов, концентрации нитрующего агента и др.) на конверсию исходного субстрата, степень разложения азотной кислоты и количество образующихся продуктов окисления (табл.1).

Таблица 1

Влияние температуры процесса и концентрации азотной кислоты

Температура реакции, °С	Выход нитробензола (Y_{NB}), % * (Селективность разложения азотной кислоты (S_{NO}), %)			
	30 вес. % HNO_3		Азеотропная HNO_3 (68 вес.%)	
	H_2SO_4/SiO_2	MoO_3/SiO_2	H_2SO_4/SiO_2	MoO_3/SiO_2
140	54 (1,1)	71 (1,3)	71 (2,0)	74
160	60	94	98	96
200	69	95	40	36
220	71 (3,1)	95 (4,5)	39 (10,3)	37 (11,1)

*Условия реакции: весовой поток бензола - 1,42 г/$г_{кат}$/ч, соотношение азотная килота/бензол - 0,76, время реакции - 1 ч, инертный поток - 20 мл/мин.

В ходе проведенных каталитических исследований систем H_2SO_4/SiO_2 MoO_x/SiO_2; GaO_x/SiO_2; SnO_x/SiO_2; WO_x/SiO_2; ZrO_x/SiO_2 было показано, что сила суперкислотных центров катализатора практически не оказывает влияния степень разложения азотной кислоты на конверсию исходного субстрата. Несмотря на высокую концентрацию суперкислотных центров в каталитических системах WO_3/SiO_2,более активной в нитровании бензола является система MoO_3/SiO_2, не содержащая суперкислотных центров, однако содержащая большее количество кислотных центров средней силы. Высокой активностью также обладают системы H_2SO_4/SiO_2, однако их активность быстро снижается в результате процессов вымывания серной кислоты. Эти экспериментальные данные может быть объяснены тем, что вне зависимости от силы суперкислотных центров используемой твердой кислоты в реакционной системе происходит пассивация (отравление) центров азотной кислотой до H_o~–4. Для охарактеризования каталитической активности синтезированных систем газофазное нитрование проводилось в идентичных условиях при повышенных потоках инертного газа для (табл.1).

Заключение. В ходе работы, было показано, что начальная каталитическая активность образцов зависит от суммарной концентрации поверхностных льюисовских и бренстедовских кислотных центров. Среди наиболее эффективных и устойчивых к дезактивации каталитических систем, протестированных в идентичных условиях, наибольшей стабильностью в потоке реакционной смеси обладают системы 20 вес. % MoO_3/SiO_2, WO_x/SiO_2, SnO_x/SiO_2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-08070).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грейш А.А. Нитрование ароматических углеводородов на гетерогенных катализаторах// Рос. Хим. Ж. – 2004. – Т. 48 – С. 92–104.
2. Bakhvalov O.V. Mononitration of benzene on solid catalysts without using sulphuric acid // Chemistry for Sustainable Development. – 2003. – V.11 – P. 439–449.
3. Koskin A.P., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. In Search of Efficient Catalysts and Appropriate Reaction Conditions for Gas Phase Nitration of Benzene // Resource-Efficient Tech. – 2016. – V. 2 – P. 118–125.
   Koskin A.P., Kenzhin R.M., Vedyagin A.A., Mishakov I.V.. Sulphated perfluoropolymer – CNF composite as a gas-phase benzene nitration catalyst. // Cat. Comm. – 2014. – V. 53 – P. 83–86.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ NiMo-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОКРЕКИНГА К ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

И. С. Голубев, П. П. Дик, М. О. Казаков

Научный руководитель: доцент, к.х.н. О. В.Климов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: golubev.i.s@mail.ru

INFLUENCE OF ACIDIC CHARACTERISTICS OF ZEOLITES ON ACTIVITY AND SELECTIVITY TO DIESEL FRACTION OF NiMo HYDROCRACKING CATALYSTS

I. S. Golubev, P. P. Dik, M. O. Kazakov

Scientific Supervisor: PhD, O. V. Klimov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Lavrentieva str, 5, 630090

E-mail: golubev.i.s@mail.ru

Abstract. *In the present study, we investigated the influence of acid properties of NiMo hydrocracking catalysts on activity and selectivity to the diesel fraction. NiMo catalysts were prepared with using following acid components: ultrastable zeolite Y (UZ-Y), recrystallized zeolite Y (RMZ-Y) and nanocrystalline zeolite BEA (NCZ-BEA). Hydrocracking catalysts were tested in a down-flow, fixed bed reactor. Concentration and strength of Bronsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites of the zeolites were determined by infrared spectroscopy of adsorbed CO. Supports containing γ-Al_2O_3 and 20, 30 or 40 wt. % of UC-Y zeolite were prepared. It was shown that the higher zeolite content the higher activity and the lower selectivity to diesel fraction of the catalysts are. Testing of the catalysts prepared from different zeolites in hydrocracking showed that selectivity to diesel fraction is greatly influenced by the ratio of BAS concentration on outer surface of zeolite crystals to concentration strongest BAS on internal surface.*

Введение. В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности наблюдается увеличение мощностей переработки более тяжелой нефти, рост спроса на средние дистилляты, а так же переход на качество выпускаемого топлива Евро-5. Все это, в совокупности с тем, что на данный момент на российском рынке наблюдается 100% импорт катализаторов гидрокрекинга, привело к тому, что гидрокрекинг стал одним из наиболее важных процессов вторичной нефтепереработки. Поэтому исследование катализаторов гидрокрекинга, в частности их носителей, является важной задачей. Целью данной работы является изучение влияния кислотных свойств цеолитсодержащих NiMo-катализаторов гидрокрекинга на их активность и селективность по отношению к дизельной фракции.

Материалы и методы исследования. Для исследования были выбраны NiMo-катализаторы, приготовленные на основе ультрастабильного цеолита Y (УЦ-Y), рекристализованного цеолита Y (РМЦ-Y) и нанокристаллического цеолита BEA (НКЦ-BEA). Тестирование катализаторов гидрокрекинга проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Катализаторы сульфидировали в реакторе раствором диметилдисульфида (2,5 масс. %) и анилина (0,75 масс. %) в прямогонной дизельной фракции. Условия процесса гидрокрекинга: давление 160 атм., объемная скорость подачи сырья 0,71 $ч^{-1}$,

объемное соотношение H_2/сырье 1500 нл/л, температура 390–410°С. В качестве сырья использовали смесь тяжелых углеводородных фракций омского НПЗ. Для исследования кислотных свойств был выбран метод ИК спектроскопии адсорбированного CO, позволяющий измерить силу и концентрацию брентстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров [1,2]. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8400 фирмы Shimadzu в области 700–6000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ и числом сканов, равным 300.

Результаты. В спектрах образцов УЦ-Y, РМЦ-Y и НКЦ-BEA в области валентных колебаний ОН-групп наблюдаются полосы поглощения нескольких типов гидроксильных групп. Концентрация и сила БКЦ в цеолитах по данным ИКС адсорбированного CO приведены табл.1.

Таблица 1

Концентрация БКЦ по данным ИКС адсорбированного CO

Тип центров	БКЦ на внутренней поверхности кристаллов цеолита	БКЦ на внешней поверхности кристаллов цеолита	Соотношение
РА, кДж/моль	1145	1180	
Образцы	Концентрация, мкмоль/г		
УЦ-Y	32	18	0,56
РМЦ –Y	38	25	0,66
НКЦ-BEA	85	37	0,44

Наибольший интерес представляют данные по содержанию сильных БКЦ на внешней и внутренней поверхности цеолитов. Для серии с варьированием содержания УЦ-Y в носителе было показано, что чем выше общая концентрация сильных кислотных центров, тем выше активность и ниже селективность катализатора к дизельной фракции (рис 1).

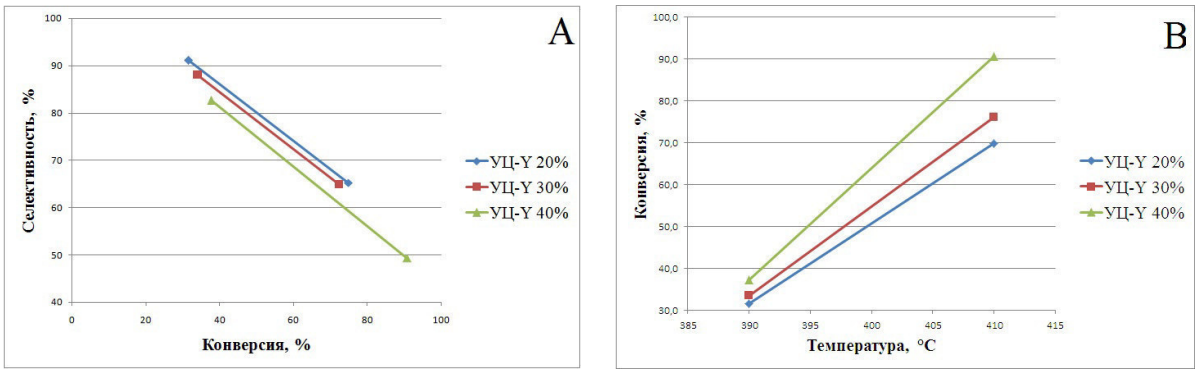


Рис. 1. Зависимость селективности от конверсии (А) и конверсии от температуры (В) для серии с варьированием содержание цеолита

Для серии с варьированием типа цеолита было показано, что на селективность катализаторов к дизельной фракции значительно оказывает влияние отношение содержания сильных БКЦ на внешних

поверхностях кристаллов цеолитов к содержанию сильных БКЦ на внутреннее поверхности цеолита. Так катализатор на основе РМЦ-Y, с самым высоким соотношением имел наилучшую селективность, по сравнению с остальными образцами (рис 2). Таким образом, можно сделать вывод, что чем выше соотношение содержания кислотных центров на внешней поверхности кристаллов цеолитов к содержанию кислотных центров на внутренней поверхности, тем выше селективность катализатора к дизельной фракции.

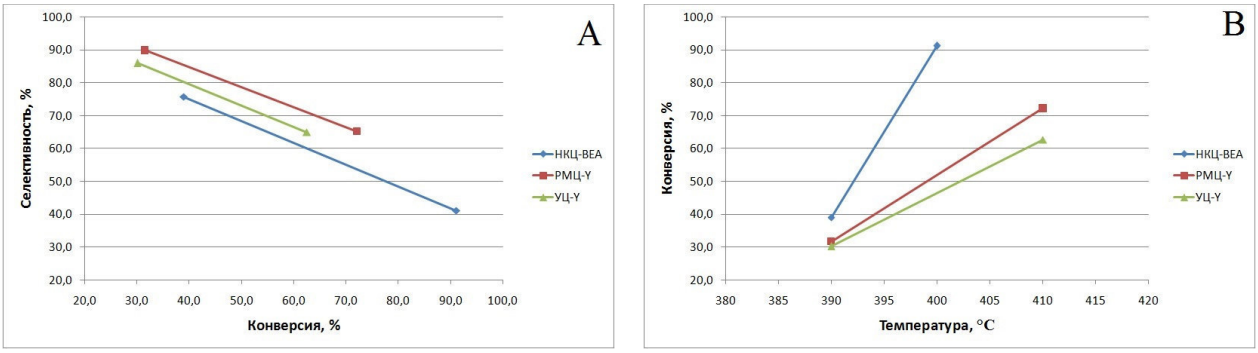


Рис. 2. Зависимость селективности от конверсии (A) и конверсии от температуры (B) для серии с варьированием типа цеолита

Выводы. В результате исследования было показано, что на активность катализаторов оказывает влияние общая концентрация кислотных центров, а на селективность к дизельной фракции отношение содержания кислотных центров на внешней поверхности цеолитов к содержанию кислотных центров на внутренней поверхности цеолитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: проект № 14.610.21.0008, идентификационный номер проекта RFMEFI61015X0008.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Paukshtis, E.A., Yurchenko, E.N.. Study of the Acid-Base Properties of Heterogeneous Catalysts by Infrared Spectroscopy // Russian Chemical Reviews. – 1983. – Т. 52. – С. 242–258.
2. Soltanov, R.I., Paukshtis, E.A., Yurchenko, E.N.. IR spectroscopic investigation of the thermodynamics of the reaction of carbon-monoxide with the surface of several oxide adsorbents // Kinetics and Catalysis. – 1982. – Т. 23. – С. 135–141.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ AG-Fe_2O_3/SiO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА

С.С. Доценко, А.С. Савельева

Научный руководитель: к.х.н. А.С. Савельева

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: dotsenko_s@vtomske.ru

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF SILICA-SUPPORTED AG-FE CATALYSTS IN ETHANOL OXIDATIVE DEHYDROGENATION

S.S. Dotsenko, A.S. Savel'eva

Scientific Supervisor: Ph.D. A.S. Savel'eva

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: dotsenko_s@vtomske.ru

Abstract. *Samples of Ag-Fe/SiO_2 were synthesized by incipient wetness impregnation using freshly prepared solutions of metal salts (5 wt. % silver and 1/5/10 wt. % iron). KSK-2 amorphous silica was used as a support. It was shown that catalysts with different iron concentration exhibit different levels of catalytic activity in ethanol oxidative dehydrogenation.*

Введение. В настоящее время активно ведутся исследования в области переработки возобновляемых источников органического сырья. Биоэтанол является более дешевым сырьем для производства таких ценных органических соединений, как этилен, ацетальдегид, уксусная кислота, бутанол, бутадиен, ацетон и др. Известно, что высокую активность в реакции окисления этанола проявляют катализаторы на основе благородных металлов, но их использование в промышленных масштабах нерационально с экономической точки зрения [1]. Серебро значительно выигрывает по своей стоимости, а значит является наиболее приоритетным для изучения. Нанесенные серебряные катализаторы позволяют проводить процесс в области довольно низких температур (180–280 °С), сохраняя конверсию этанола на уровне 98% [2], отличаются высокой стабильностью и селективностью по ацетальдегиду. Перспективным направлением является поиск модифицирующих компонентов для Ag-содержащих катализаторов, с целью снижения температуры процесса и увеличения селективности по целевым продуктам.

Целью данной работы является синтез высокоактивного и селективного катализатора окисления этанола в ацетальдегид на основе Ag/SiO_2 с введением Fe_2O_3 в качестве модификатора.

Экспериментальная часть. Двухкомпонентные образцы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости. В качестве предшественника серебра использовался раствор $AgNO_3$, в качестве предшественника оксида железа(III) – раствор $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$. Носителем был выбран силикагель марки КСК-2 ($S_{уд}$ = 150 $м^2/г$), который предварительно прокалили при температуре 600 °С. Пропитка проводилась последовательно, фракцию силикагеля 0,25–0,5 мм пропитывали раствором $Fe(NO_3)_3 * 9H_2O$, высушивали, проводили термическую обработку в токе воздуха в течение 8 часов. Затем аналогичная

процедура осуществлялась с использованием раствора $AgNO_3$. По аналогичной методике, в качестве образца сравнения, был приготовлен однокомпонентный Ag/SiO_2 катализатор.

Таблица 1

Обозначения и состав полученных катализаторов

Образец	ω(Ag), масс. %	ω(Fe), масс. %
$5Ag/SiO_2$	5	-
$1Fe+5Ag/SiO_2$	5	1
$5Fe+5Ag/SiO_2$	5	5
$10Fe+5Ag/SiO_2$	5	10

Фазовый анализ полученных образцов был проведен методом РФА с использованием дифрактометра Miniflex 600 («Rigaku», Япония) в диапазоне 5–80 (2θ), идентификацию состава проводили по базам данных PDF-2 и PDF-4.

Реакционную способность исследовали методом ТПВ-H_2 с использованием хемосорбционного анализатора ChemiSorb 2750 («Micromeretics», США). Предварительно окисленные образцы исследовали в диапазоне температур 25–800 °С в потоке водорода при скорости потока 20 мл/мин и скорости нагрева 10 °/мин.

Каталитические свойства синтезированных образцов исследовались на каталитической установке проточного типа с хроматографическим анализом в режиме «on-line». В реактор со скоростью 60 мл/мин подавалась смесь следующего состава: 2% C_2H_5OH, 18% O_2, 80% He. Реакцию проводили в диапазоне температур 80–400 °С, пробы продуктов анализировались с интервалом в 20 °С, после выхода на стационарный режим в каждой точке.

Результаты. На рисунке 1а представлены дифрактограммы полученных образцов. Анализ образцов $5Fe+5Ag/SiO_2$ и $10Fe+5Ag/SiO_2$ выявил присутствие в их составе кристаллических фаз серебра и железа. На дифрактограмме образца с содержанием железа 1 % рефлексов кристаллической фазы Fe_2O_3 обнаружено не было, что может свидетельствовать о его сильном взаимодействии с поверхностью SiO_2.

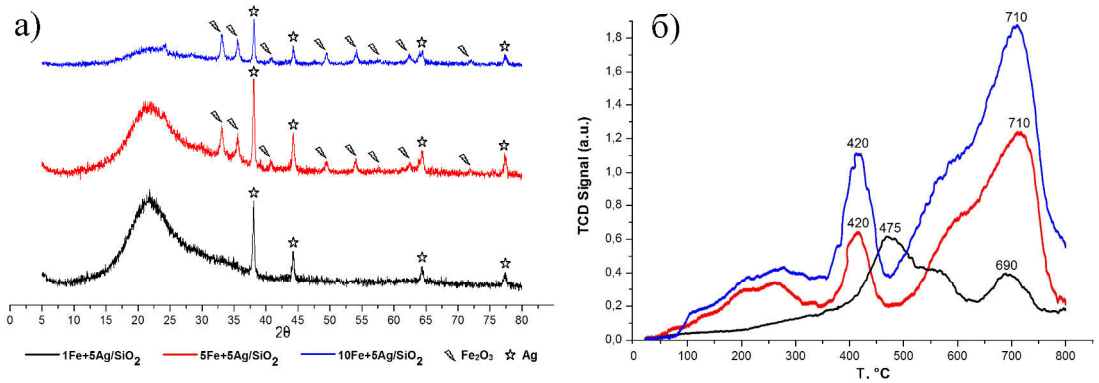


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и ТПВ-профили (б) синтезированных катализаторов

По профилям ТПВ (рис. 1, б) видно, что кривая восстановления образца $1Fe+5Ag/SiO_2$ отличается от других. Максимум, характеризующий первую стадию восстановления гематита (420 °С) [3], смещен в сторону более высоких температур (475 °С), что связано с присутствием связанных с поверхностью форм

железа, способных к образованию силиката железа [4]. Общее понижение интенсивности образца $5Fe+5Ag/SiO_2$ по сравнению с $10Fe+5Ag/SiO_2$ связано с более низким содержанием оксида железа.

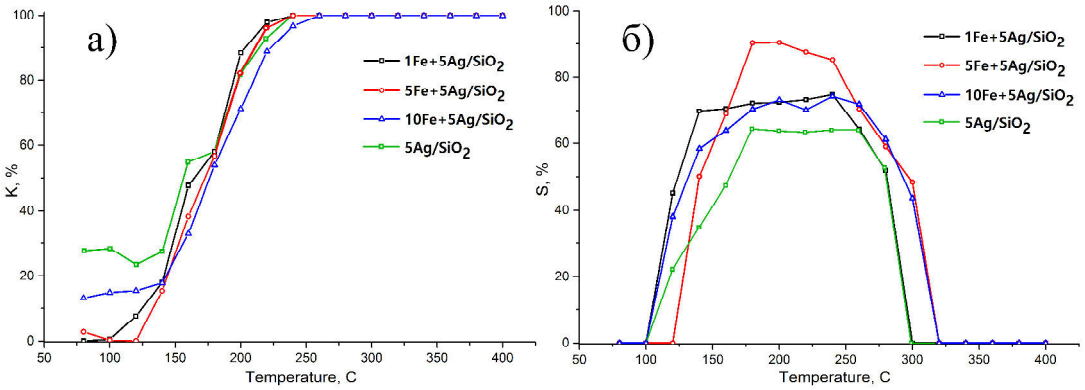


Рис. 2. Зависимость конверсии этанола (а) и селективности по ацетальдегиду (б) от температуры для полученных образцов

На рисунке 2 приведены зависимости каталитических свойств полученных образцов от температуры. Низкотемпературная активность катализатора с 10 % содержанием железа (рис. 2, а) связана с неполной десорбцией этанола или ацетальдегида с поверхности. Начиная со 140 °С профили всех трех образцов близки и достигают значения полной конверсии этанола при 240–260 °С. По приведенным зависимостям (рис. 2, б) видно, что при 50 % конверсии этанола наивысшую селективность по ацетальдегиду (90 %) проявляет катализатор с содержанием железа 5 %, образцы с содержанием железа 1 и 10 % достигли значений в 72 и 70 %, соответственно. Также видно, что модифицированные образцы проявляют более высокую селективность по ацетальдегиду (70–90 %), в сравнении с однокомпонентным образцом (65 %).

Выводы. Были синтезированы образцы Ag/SiO_2, модифицированные Fe_2O_3 (1, 5, 10 масс. %). Методом РФА установлено присутствие в составе образцов кристаллических фаз гематита и металлического серебра, которые не взаимодействуют между собой. Наиболее селективным в реакции окисления этанола в ацетальдегид является катализатор с содержанием железа 5 %. Модифицированные оксидом железа серебряные катализаторы демонстрируют более высокие значения селективности по ацетальдегиду в сравнении с индивидуальным нанесенным Ag/SiO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. De S., Dutta S., Saha B. Critical design of heterogeneous catalysts for biomass valorization: current thrust and emerging prospects // Catalysis Science & Technology. – 2016. – V. 1 – P. 1–45.
2. Vodyankinaa O.V., Blokhina A.S., Kurzina I.A. Selective oxidation of alcohols over Ag-containing Si_3N_4 catalysts // Catalysis Today. – 2013. – V. 203 – P. 127–132.
3. Jozwiak W.K., Kaczmarek E., Maniecki T.P., Ignaczak W., Maniukiewicz W. Reduction behavior of iron oxides in hydrogen and carbon monoxide atmospheres // Applied Catalysis A: General. – 2007. – V. 326. – P. 17–27.
4. Savel'eva A.S., Vodyankina O.V. Formation of the active surface of Ag/SiO_2 catalysts in the presense of FeO_x additives // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 88. – №.12. – P. 2203–2208.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ НА СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ

М.В. Евдокимов, А.А. Мерк

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: chem.evdokimov@yandex.ru

EFFECT OF COPPER ADDITION ON THE PROPERTIES OF ALUMINA SUPPORT

M.V. Evdokimov, A.A. Merk

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: chem.evdokimov@yandex.ru

Abstract. *The aim of present work is to study the effect of copper addition on the properties of γ-Al_2O_3 supports for chromia catalysts for dehydrogenation of light paraffin hydrocarbons. A series of supports with different loading of copper (0.5-5%) was prepared using a successive impregnation technique. The synthesized samples were characterized by low-temperature N_2 sorption, XRD, H_2-TPR and UV-vis spectroscopy. It was shown that the addition of copper led to formation of two states of copper, i.e. oxides (CuO, Cu_2O) and aluminate ($CuAl_2O_4$). The increase in the loading of copper led to growth of amount of both states.*

Введение. Основной источник энергии в промышленности и в транспорте являются нефть и продукты её переработки. В нефти содержится от 30% до 50% парафинов. При дегидрировании парафинов получают олефины, выступающие в качестве сырья для дальнейших превращений: полимеризации с получением широкого спектра полимером или окисления в другие ценные продукты [1]. В качестве промышленных катализаторов дегидрирования в большинстве случаев используют оксиднохромовые катализаторы [2]. В качестве носителя для оксиднохромовых катализаторов используют γ-Al_2O_3, так как алюмохромовые (Al-Cr) катализаторы отличаются высокой активностью и стабильностью в дегидрировании алифатических C_2–C_5 углеводородов [3–5]. Необходимо отметить высокие требования по структурно-механическим характеристикам, активности и стабильности, предъявляемые к алюмохромовым катализаторам [1], для достижения которых катализаторы модифицируют щелочными и щелочноземельными металлами, вводят структурные добавки. Особый интерес в качестве модификаторов представляют соединения Cu [6–8]. Медьсодержащие системы также находят применением в других каталитических процессах [9, 10]. Однако, влияние соединений меди на структуру и свойства алюмооксидного носителя мало изучено. В связи с чем, данная работа была посвящена изучению влияния модификатора на основе меди на свойства поверхности γ-Al_2O_3.

Материалы и методы исследования. В качестве предшественника γ-Al_2O_3 использовали бемит. Была синтезирована серия образцов Cu/Al_2O_3 (с содержанием Cu от 0 до 5 % мас.) при пропитке бемита по влагоемкости водным раствором нитрата меди. После пропитки образцы сушили при 120 °C и

прокаливали при 750 °С. Изучение структуры синтезированных носителей и состояния нанесённой меди проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (–196 °С), H_2-ТПВ, РФА и ЭСДО.

Результаты. Данные низкотемпературной адсорбции азота (рис.1а) указывают на мезопористую структуру синтезированных носителей (наличие петли гистерезиса в области относительных давлений 0,45–0,95 на изотерме адсорбции-десорбции азота). Из распределений пор по размерам видно, что для образцов характерно наличие пор размером 2–20 нм с максимумом распределения в области 6–10 нм. Важно отметить, что введение меди приводит к сужению распределения пор по размерам, а увеличение количества меди к снижению среднего размер пор модифицированных носителей. Это свидетельствуют о влиянии модификатора на формирование пористой структуры алюмооксидных носителей при прокалке.

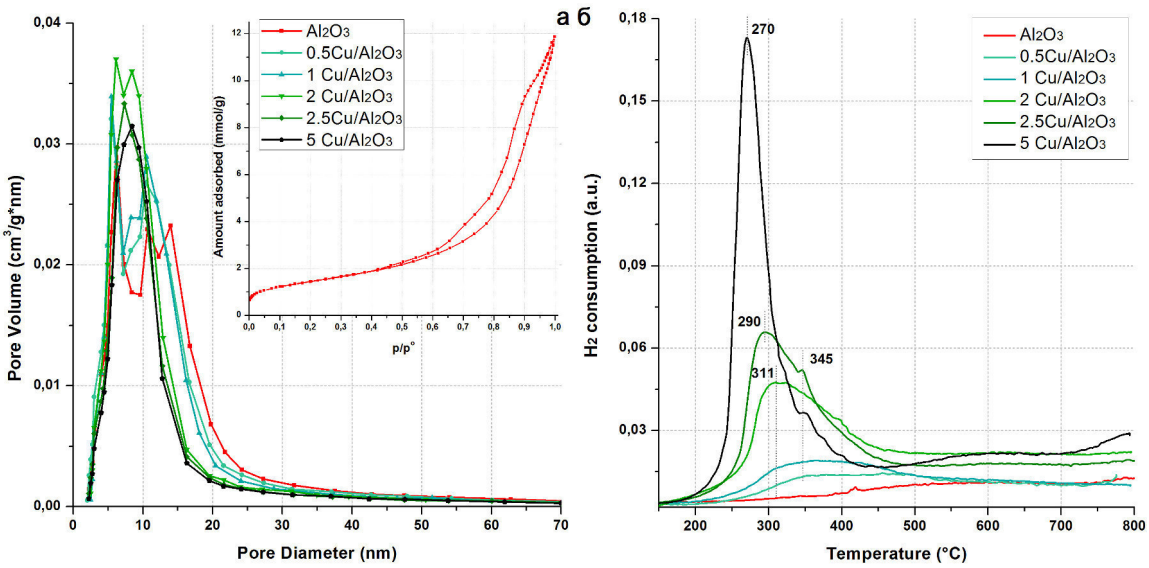


Рис. 1. (а) Изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам (а) и профили ТПВ-H_2 (б) для модифицированных носителей

Исследование химического состояния меди проводили методом ЭСДО. Показано наличие нескольких форм меди: оксидов (CuO, Cu_2O) (п.п. 240, 600–800 нм) и алюминатов ($CuAl_2O_4$) (плечо в области 370 нм). С увеличение содержания меди наблюдается рост полос поглощении (п.п.) для всех форм.

Таблица 1

Свойства синтезированных носителей

Образец	$0Cu/Al_2O_3$	$0{,}5Cu/Al_2O_3$	$1Cu/Al_2O_3$	$2Cu/Al_2O_3$	$2{,}5Cu/Al_2O_3$	$5Cu/Al_2O_3$
$S_{уд}$, м²/г	115	124	123	124	102	95
V, см³/г	0,40	0,40	0,39	0,38	0,31	0,30
$D_{пор}$, нм*	14,28	13,39	12,75	12,26	12,48	13,07

* $4 \cdot V/S_{уд}$

Особенности восстановления модифицированных носителей исследовали методом H_2-ТПВ. На представленных профилях ТПВ (рис. 1б) характерно наличие поглощения водорода в области 200-500°С: с максимумами при 270–311 °С и 345 °С, относящиеся к восстановлению CuO и алюмината меди ($CuAl_2O_4$), соответственно. Рост интенсивности поглощения водорода в области 500–700 °С для образцов с содержанием меди более 1% мас. может быть отнесён к восстановлению алюминатов меди. Наличие $CuAl_2O_4$ также подтверждается данными рентгенофазового анализа (РФА). С увеличение количества меди растёт как количество оксида меди, так и количество алюмината меди.

Выводы. Таким образом, исходя из полученных данных, можно сделать заключение о том, что при введении в качестве модификатора соединений меди наблюдается изменение текстурных характеристик алюмооксидного носителя. Показано наличие нескольких форм меди в синтезированных образцах: оксидов меди (CuO, Cu_2O) и алюминатов ($CuAl_2O_4$). Увеличение содержания меди в системе с 0,5 до 5 % приводит к значительному росту содержания оксидов меди в носителе, также незначительно увеличивается количество алюминатов меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов – М.:ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
2. Петров И.Я., Трясунов Б.Г. Структура и каталитические свойства нанесенных оксидномолибденовых, оксиднованадиевых и оксиднохромовых катализаторов дегидрирования углеводородов. 18. Приготовление нанесенных оксиднохромовых катализаторов // Вестн. Кузбасского гос.тех.унив. – 2008. – №5. – С.66–76
3. Научные основы приготовления катализаторов // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – 87–130 с.
4. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО «Нижнекамскнефтехим» / А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов. – К: Казан. ун-т, 2012. – 404 с.
5. Vuurman, M. A. Characterization of $CrO_3/A1_2O_3$ catalysts under ambient conditions: influence of coverage and calcination temperature // Journal of Molecular Catalysis. – 1993. – V. 84. – P. 193.
6. Пат. 2176157 РФ. МПК B01J23/26. Катализатор для дегидрирования парафиновых углеводородов / Г.Р. Котельников, и др. Заявлено 04.12.2000; Опубл. 27.11.2001.
7. Pat. 6362385 B1 USA. МПК B01J23/26. Process for obtaining light olefins by the dehydrogenation of the corresponding paraffins / R. Iezzi, et al. Filing date 23.07.1998; Publication date 26.03.2002.
8. Pat. 20050075243 A1 USA. МПК B01J23/26. Catalyst for dehydrogenation of hydrocarbons / V. Fridman, et al. Filing date 07.10.2003; Publication date 07.04.2005.
9. Bahmani M., et al. Preparation of high performance nano-sized $Cu/ZnO/Al_2O_3$ methanol synthesis catalyst via aluminum hydrous oxide sol // Applied Catalysis A: General. – 2016. – V. 520. – P. 178–187.
10. Sameh M. K., et al. Methanol conversion to DME as a blue fuel: The beneficial use of ultrasonic irradiation for the preparation of CuO/H-MOR nanocatalyst // Journal of Fuel Chemistry and Technology. – 2014. – V. 42. – P. 350–356.

ПРИМЕНЕНИЕ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА В КАЧЕСТВЕ ПРЕФОРМЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА

В.В. Жаркова, А.Н. Шамсутдинова, А.С. Бричков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

STATE OF IONS COPPER(II) AND COBALT(II) IN PHASE CARBOXYL CATION RESIN ACCORDING TO THE METHODS ESDR AND EPR

V.V. Zharkova, A.N. Shamsutdinova, A.S. Brichkov
Scientific Supervisor: Professor, Dr. V.V. Kozik
National Research Tomsk State University,
Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Abstract. *The properties of the Tokheim-250 carboxylic cation exchange resin and its selectivity to Co^{2+} and Ni^{2+} ions are studied. The values of the sorption capacity for the Co^{2+} and Ni^{2+} ions, the effective ionization constant of the functional groups (pKa = 6,59), and the values of the ion distribution coefficients (~ 103) are calculated. Founded that the selectivity of the sorption of Co^{2+} increased to Ni^{2+}. In this regard, carboxylic cation exchanger Tokem-250 samples with nickel ion was used to create spherical catalysts. The developed spherical materials have catalytic activity in the reactions of deep and partial oxidation of n-heptane.*

Введение. Катализаторы сферической формы вызывают в настоящее время повышенный интерес. Это связано с их технологическим преимуществом перед катализаторами цилиндрических форм, монолитных блоков и др. Использование сферических катализаторов позволяет снизить перепад давления по трубчатой печи или создать резерв для повышения ее производительности без реконструкции, и обеспечить максимальный контакт сырья с поверхностью катализатора с повышением его качества [1]. Известны способы получения материалов, использующие подложку в качестве преформы будущего катализатора [2, 3]. В качестве эффективной основы для создания сферических каталитических материалов может служить карбоксильный катионит Токем-250, обладающий химической и механической устойчивостью и проявляющий высокую селективность к ионам Ni^{2+} и Co^{2+}. Катионит синтезированы Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и сшивающего агента дивинилбензола. Получение материалов с заданными каталитическими свойствами требует предварительного исследования избирательности сорбции ионов катионитом и его физико-химических свойств.

Цель настоящей работы – исследование избирательности сорбции ионов Ni^{2+} и Co^{2+} карбоксильным катионитом Токем-250 и получение на его основе катализаторов сферической формы сложной иерархической структуры с регулируемым химическим составом.

Материалы и методы исследования. Исследование физико-химических свойств катионитов выполняли с использованием сорбционных методов и потенциометрического титрования на pH-метре марки «ИТАН». Избирательность поглощения ионов Ni^{2+} и Co^{2+} из растворов нитратов с pH ~ 4,5 в интервале концентраций ионов $(1 \div 6)\cdot 10^{-3}$ моль/л и ионной силой от 0,1 катионитом Токем-250 изучена методом построения изотерм сорбции с анализом растворов на спектрофотометре «ЭКРОС». Пространственную структуру сферических катализаторов исследовали методом 3D-микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе [4]. Координационные числа и степень окисления катионов переходных металлов были изучены методом УФ-Вид спектроскопии диффузного отражения. Спектры отражения регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISP-250 A относительно $BaSO_4$. Каталитическую активность полученных материалов исследовали на каталитической установке проточного типа с кварцевым трубчатым реактором на модельной реакции окисления н-гептана. Качественный анализ исходной реакционной смеси продуктов окисления н -гептана осуществляли на ИК-Фурье спектрометре «Shimadzu» FTIR-8300.

Результаты. Результаты эксперимента в статических условиях показали, что сорбционная емкость катионита Токем-250 по ионам Co^{2+} и Ni^{2+} близка и составляет ~ 6,0 ммоль-экв/г. В целом СЕ по ионам металлов составляет порядка 85% от ПОЕ, т.е. практически все функциональные группы участвуют в сорбционном процессе.

Таблица 1

Характеристики физико-химических свойств катионитов

Катионит	ПОЕ, ммоль-экв/г	СЕ, ммоль-экв/г		pK_a
		Co^{2+}	Ni^{2+}	
Токем-250	7,03±0,14	5,9±0,2	6,0±0,3	6,59

Согласно данным потенциометрического титрования Н-формы катионита рабочий диапазон pH лежит в слабокислой области, т.е. за пределами pH осаждения гидроксидов изучаемых металлов. Значение эффективной константы ионизации функциональных групп (pK_a) катионита, рассчитанное по уравнению Гендерсона-Гассельбаха, указывает на слабые кислотные свойства ионита Токем-250.

Исследование избирательности поглощения ионов Co^{2+} и Ni^{2+} катионитом Токем-250 в Na-форме в равновесных условиях проводили методом построения изотерм сорбции. Кривые изотерм Co^{2+} и Ni^{2+} имеют выпуклую форму, характерную для избирательного обмена. Начальные участки кривых имеют крутой подъем, что указывает на высокую избирательность сорбции к ионам металлов. Наибольшую крутизну начальных участков и выпуклость имеют изотермы сорбции Ni^{2+} за счет его высокого сродства к иониту. Рассчитанные значения коэффициентов распределения ионов имеют один порядок – 10^3 и увеличиваются от Co^{2+} к Ni^{2+}. Это соответствует повышению избирательности сорбции в данном направлении.

Для получения катализаторов сферической формы на основе Токем-250 были выбраны никельсодержащие образцы катионита из-за высокой избирательности к Ni^{2+}. Каркас катализатора представлен TiO_2–SiO_2, а внутренняя часть заполнена оксидом Ni^{2+} (образец TiO_2–SiO_2/NiO). Для формирования каркаса каталитически активного материала сферической формы готовили агрегативно устойчивый золь: смешивали растворитель – бутанол, инициатор реакции гидролиза алкоксидов –

дистиллированную воду и кислотный катализатор поликонденсации – соляную кислоту; после наступления химического равновесия в смеси $C_4H_9OH–H_2O–HCl$, в нее вносили смесь тетрабутоксититана (ТБТ) и тетраэтоксисилана (ТЭОС). Созревание золей проводили при комнатной температуре в течение 3 суток. Никельсодержащий образец катионита погружали в агрегативно устойчивый золь на 12 ч, с последующим его извлечением и термической обработки: сушка при 80 ºС в течение 60 минут и ступенчатое прокаливание при 50 ºС, 150 ºС, 250 ºС в течение 30 минут каждый и при 500 ºС в течение 60 минут.

Результаты 3D-микротомографии и микроскопии показали, что полученные материалы имеют слоистую структуру, внутренняя часть сферических капсул заполнена оксидом d-металла, хотя и встречаются отдельные полые частицы, а внешний каркас представлен оксидной системой $TiO_2–SiO_2$.

В спектрах ЭСДО в области 28000-32000 $см^{-1}$ зафиксирована полоса поглощения, характерная для TiO_2. Полоса поглощения около 14000 $см^{-1}$ для образца $TiO_2–SiO_2/NiO$ соответствует катионам Ni^{2+} в октаэдрической кислородной координации в состоянии близком к NiO. Реакция окисления н-гептана на образце $TiO_2–SiO_2/NiO$ начинается при 300 ºС, в диапазоне 300-350 ºС преимущественно протекает реакция парциального окисления н-гептана, основными продуктами которой являются кетоны. Выше 350 ºС наблюдается глубокое окисление исходного сырья. Конверсия н-гептана на $TiO_2–SiO_2/NiO$ не превышает 50 %. Разработанные сферические материалы обладают каталитической активностью в реакции глубокого и парциального окисления н-гептана.

Выводы. Установлена высокая избирательность сорбции ионов Co^{2+} и Ni^{2+} карбоксильным катионитом Токем–250. Выявлено повышение избирательности от Co^{2+} к Ni^{2+}. В связи с этим при создании сферических катализаторов на основе Токем-250 использованы никельсодержащие образцы катионита Разработанные сферические материалы обладают каталитической активностью в реакциях глубокого и парциального окисления н-гептана.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

Авторы выражают благодарность д.х.н., доценту Е.А. Паукштису; к.х.н., доценту Л.А. Бобковой, к.ф.-м.н., н.с. Т.В. Лариной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гартман В.Л. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов. / В.Л. Гартман, А.В. Обысов, А.В. Дульнеев, С.В. Афанасьев. // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. – С.57–61.
2. Shamsutdinova A.N. Composite TiO_2/fiberglass catalyst: Synthesis and characterization. / A.N. Shamsutdinova, A.S. Brichkov, E.A. Paukshtis, T.V. Larina, S.V. Cherepanova, T.S. Glazneva, V.V. Kozik // Catalysis Communications. – 2016. – P.1–1.
3. Kozik V.V. Production and Properties of Nanostructured Composite Films Containing Silica and d-Metal Oxides (Mn, Fe, Co, Ni) / V.V. Kozik , A.S. Brichkov , V.Yu. Brichkova , V.K. Ivanov , O.P. Tolbanov , V.D. Ogorodnikov, Yu.D. Tret'yakov. // Doklady Chemistry. – 2012. – Vol. 444. – Part 2. – P.155–158.
4. Пат. 2505800 РФ. МПК G01N 23/04. Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления. / Сырямкин В.И., Буреев А.Ш., Васильев А.В. Заявлено 10.05.2012, Опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3. – 32 с.

УГЛЕВОДОРОДНЫЙ СОСТАВ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ЧИМ-ЛОПТЮГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Ю.А. Колачева[1], Е.Ю. Коваленко[2]

Научный руководитель: к.х.н. Е.Ю. Коваленко

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

HYDROCARBON COMPOSITION OF ORGANIC MATTER IN OIL SHALE FROM THE CHIM-LOPTYUGSK DEPOSIT

Yu.A. Kolacheva[1], E.Yu. Kovalenko[2]

Scientific Supervisor: E.Yu. Kovalenko

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky avenue, 4, 634055

E-mail: azot@ipc.tsc.ru

Abstract. *We have obtained information on hydrocarbon composition of bitumoid in oil shale sampled from the Chim-Loptyugsk deposit. The formation of organic matter was found to occur in sharply reducing conditions with a tangible contribution of marine phytoplankton remains, not subjected to a biodegradation process. Organic matter in the oil shale has a low degree of maturity and higher sulfur content, which indicates its high generation potential to be used as hydrocarbon feedstock.*

Введение. В настоящее время в качестве дополнительного источника углеводородного сырья рассматривают значительные ресурсы нетрадиционных скоплений углеводородов (УВ), в частности, горючих сланцев (ГС), разведанные запасы которых в России исчисляются десятками миллиардов тонн. Значительный интерес представляют верхнеюрские сланценосные отложения Волго-Печорской сланцевой провинции, месторождения которой характеризуются благоприятными географо-экономическим положением и горно-техническими условиями разработки, а также значительными ресурсами. Одним из условий, необходимых для определения химического потенциала и выбора рациональных способов переработки ГС, является информация о составе его растворимого органического вещества (ОВ). Цель данной работы – охарактеризовать углеводородный состав ОВ образца ГС из отложений верхней юры разреза Чим-Лоптюгской площади Яренгского сланценосного района Тимано-Североуральского региона.

Методы исследования. Битумоид экстрагировали из породы в аппарате Сокслетта смесью органических растворителей: хлороформ, этиловый спирт, взятых в соотношении 93:7. Содержание битумоида оценивали весовым способом. Компонентный состав битумоида определяли по ГОСТ 11858-66. Методом хроматомасс-спектрометрии (ХМС) с использованием *DFS* прибора «*Thermo Scientific*» исследовали состав масел. Для определения индивидуального состава УВ проводили реконструкцию масс-фрагментограмм по характеристичным ионам: для насыщенных УВ – *m/z 57, 191, 217, 218*, для

ароматических УВ - *m/z 91, 170, 184, 198, 212, 178, 192, 206, 220, 234, 202, 216, 230, 228, 242, 256, 252, 264, 276*. Идентификацию пиков на хроматограммах осуществляли путем сравнения времен удерживания индивидуальных соединений и анализируемых компонентов, а также с использованием библиотек масс-спектров.

Результаты и обсуждения. Как следует из данных таблицы 1, исследуемая порода содержит значительное количество растворимого ОВ, богатого смолисто-асфальтеновыми компонентами и гетероатомами, в частности атомами серы. Для него характерно и достаточно высокое значение величины атомного отношения H/C.

Таблица 1

Характеристика битумоида

Выход битумоида, % масс.	Компонентный состав, % масс.			Элементный состав, % масс.					H/C
	асфальтены	Смолы	масла	C	H	S	N	Op*	
9,6	35,5	48,1	15,3	72,76	9,48	3,00	0,70	14,06	1,56
* - определено по разнице.									

По данным ХМС-анализа УВ масел битумоида представлены алканами, нафтенами, моно- и полициклическими ароматическими соединениями. В составе насыщенных УВ идентифицированы нормальные и изопреноидные алканы (*m/z 57)*, стераны (*m/z 217, 218*) и гопаны (*m/z 191*). Среди алканом нормального строения присутствуют гомологические ряды соединений состава C_{14}–C_{36}, среди изоалканов – C_{18}–C_{21}. Доминируют н-алканы, для которых характерно бимодальное молекулярно-массовое распределение с максимумами на C_{17} и C_{20}. Идентифицированные стераны представлены прегнаном, диахолестанами и холестанами состава C_{27}-C_{29}. Максимум в их распределении приходится на холестаны. Среди диахолестанов доминируют гомологи C_{27}, среди холестанов – C_{29}. На масс-фрагментограммах по *m/z 191* проявились только пики, принадлежащие пентациклическим терпанам – гопанам состава C_{27}–C_{33}. Доминирует гомолог C_{30}. Трициклические терпаны (хейлантаны) не идентифицированы.

В составе ароматических углеводородов (АУ) установлены моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклические структуры (таблица 2). Преобладают моноциклические АУ. Отсутствие пиков гомологических серий алкилпроизводных бензолов на масс-фрагментограммах по характеристичным ионам *m/z 105, 119, 133* свидетельствует о том, что моноароматические УВ исследуемого битумоида представлены преимущественно алкилбензолами и фенилалканами (*m/z 91*). Доминируют фенилалканы, среди которых максимально содержание производных фенилдодекана ($C_{18}H_{30}$). Полициклические АУ располагаются в ряду: пента->три->би->тетра->гексациклические АУ. Среди бициклических АУ идентифицированы C_3–C_6 алкилнафталины, среди три-, тетра-, пента- и гексациклических АУ – не замещенные фенантрен, пирен, хризен, бензопирен, их алкилгомологи: (C_1–C_4), (C_1–C_2), (C_1) соответственно и голоядерный дибензохризен. В большинстве случаев в каждом гомологическом ряду преобладают голоядерные структуры, а содержание алкилгомологов уменьшается с увеличением числа атомов углерода в алкильном заместителе.

Результаты о содержании некоторых представителей УВ были использованы для расчета общепринятых геохимических коэффициентов, необходимых для получения представления о процессах образования и условиях существования ОВ исследуемого ГС: пристан/фитан (*Pr/Ph*), *Pr*/*н*-C_{17}, *Ph*/*н*-C_{18},

Таблица 2

Содержание ароматических углеводородов в битумоиде

Общая формула, m/z	Соединение (шифр соединения)*	Содержание, % отн.
C_nH_{2n-6}	Моноциклические АУ	**65,33**
91	Бензолы (Б)	
	C_1Б	3,51
	Фенилалканы	61,82
	$C_{16}H_{26}$	1,12
	$C_{17}H_{28}$	13,95
	$C_{18}H_{30}$	25,39
	$C_{19}H_{32}$	21,36
C_nH_{2n-12}	Бициклические АУ	**2,50**
	Нафталины (Н)	
170	C_3Н	0,95
184	C_4Н	1,07
198	C_5Н	0,38
212	C_6Н	0,10
C_nH_{2n-18}	Трициклические АУ	**11,64**
	Фенантрены (Ф)	
178	C_0Ф	3,82
192	C_1Ф	3,67
206	C_2Ф	2,83
220	C_3Ф	1,00
234	C_4Ф	0,33
C_nH_{2n-22}	Тетрациклические АУ	**1,92**
	Пирены (П)	1,34
202	C_0П	0,61
216	C_1П	0,64
230	C_2П	0,09
C_nH_{2n-24}	Хризены (Х)	0,58
228	C_0Х	0,33
242	C_1Х	0,20
256	C_2Х	0,04
C_nH_{2n-28}	Пентациклические АУ	**18,45**
	Бензопирены (БП)	
252	C_0БП	18,08
264	C_1БП	0,38
C_nH_{2n-32}	Гексациклические АУ	**0,16**
	Дибензохризен (ДБХ)	
276	C_0ДБХ	0,16

*- C_0 – голоядерные, C_1 – C_4 – моно-, ди- …. гексазамещенные соединения

н-C_{27}/*н*-C_{17}, *CPI*, *Ki*, *Ts/Tm*, *MPI*-1; *MPI*-3, сумма изомеров метилфенантрена/фенантрен (МеФ/Ф), 2-метилфенантрен/1-метилфенантрен (2-МеФ/1-МеФ).

Совокупность данных о распределении УВ-биомаркеров (преобладание в н-алканах соединений C_{17}, C_{20}, среди стеранов – дихолестанов состава C_{27} и высокое содержание гопанов (C_{27}–C_{33}) и значениях рассчитанных геохимических коэффициентов свидетельствует о морском генезисе (*Pr/Ph*=0,63, *Pr*/*н*-C_{17}=0,37) исходного ОВ, осадконакопление которого протекало в резко восстановительных условиях (*Pr/Ph*=0,63) без влияния биохимических процессов (K_i=0,53). Низкие значения показателя *н*-C_{27}/*н*-C_{17}=0,20 говорят о несущественной роли наземной растительности в составе исходного ОВ. Анализ показателей, характеризующих термическую степень преобразования образца (*Pr*/*н*-C_{17}=0,37, *Ph*/*н*-C_{18}=0,74, *MPI*-1=0,50, *MPI*-3=0,57, МеФ/Ф=0,96, 2-МеФ/1-МеФ=1,30), свидетельствует о его низкой зрелости. Повышенные значения отношения *Ts/Tm*=1,40 указывают на то, что ОВ накапливалось в глинистых отложениях.

Заключение. Обобщение полученных результатов позволяет сделать следующее заключение. Изученный сланец Чим-Лоптюгского месторождения характеризуется повышенным содержанием растворимого ОВ, которое является высокосмолистым и высокосернистым. Его образование связано с накоплением морского фитопланктона с незначительным вкладом ОВ терригенного происхождения. Накопление ОВ происходило в резко-восстановительной обстановке в глинистых отложениях. Зрелость ОВ невелика, что характерно для всех ГС, и обуславливает сохранение высокого генерационного потенциала, который может быть реализован при переработке ГС в полезные нефтехимические продукты.

ВЛИЯНИЕ АКТИВНОСТИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА ВЫХОД БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ И КОКСА В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Г. Ю. Назарова, Т.А. Шафран, В.И. Стебенева
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: silko@tpu.ru

IMPACT OF THE ZEOLITE CATALYST ACTIVITY ON THE YIELD OF GASOLINE AND COKE IN CATALYTIC CRACKING TECHNOLOGY

G. Y. Nazarova, T.A. Shafran, V.I. Stebeneva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.N. Ivashkina
National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: silko@tpu.ru

Abstract. *The results of numerical studies to determine the catalyst activity are carry out in this paper. The activity of zeolite catalyst was determined by examining the surface occupied by the coke. The yield of gasoline fraction and coke content on the catalyst are evaluated taking into account the activity and circulation ratio of regenerated catalyst.*

Введение. В настоящее время каталитические процессы имеют широкое распространение в нефтеперерабатывающей, нефтехимической и химической промышленности [1]. В технологии каталитического крекинга основными причинами дезактивации цеолитсодержащих катализаторов являются отравление кислотных центров примесями сырья, обусловленное необратимой адсорбцией тяжелых металлов, такими как никель и ванадий, а также отложение кокса на поверхности и в порах катализатора [2]. Частично активность катализатора крекинга восстанавливается после проведения стадии окислительной регенерации, однако регенерация способствует восстановлению каталитических свойств лишь в том случае, если их изменение было обусловлено образованием на поверхности катализатора кокса.

Поэтому целесообразно оценить влияние совокупности параметров технологического режима работы реакторно-регенераторного блока и состава сырья на активность регенерированного катализатора, которая, в свою очередь, оказывает влияние на выход и качество продуктов крекинга.

Целью работы является прогнозирование выхода бензиновой фракции и содержания кокса на катализаторе в зависимости от активности и кратности циркуляции регенерированного катализатора с применением математической модели процесса каталитического крекинга.

Объект и методы исследования. Объектом исследования является установка каталитического крекинга с лифт-реактором в потоке микросферического цеолитсодержащего катализатора (ультрастабильный цеолит Y в декатионированной форме, цеолит ZSM-5 в Н-форме). Содержание кокса на катализаторе до регенерации составляет 0,4–1,0 % мас., после регенерации – 0,01–0,06 % мас. Объем пор катализатора составляет не более 0,550 $см^3/г$, насыпная плотность 700–840 $кг/м^3$.

Исследование выполнено с применением метода математического моделирования. Математическая модель процесса каталитического крекинга с учетом функции обратимой дезактивации катализатора коксом представлена системой дифференциальных уравнений изменения концентрации реагирующих веществ по времени контакта в соответствии с формализованной схемой превращений углеводородов [3] и уравнением теплового баланса реактора идеального вытеснения со следующими начальными условиями $\tau = 0$, $C_i = Ci_0$, $T_0 = T_{н.р.}$

Экспериментальная часть. Алгоритм расчета активности регенерированного катализатора с применением математической модели представлен на рисунке 1.

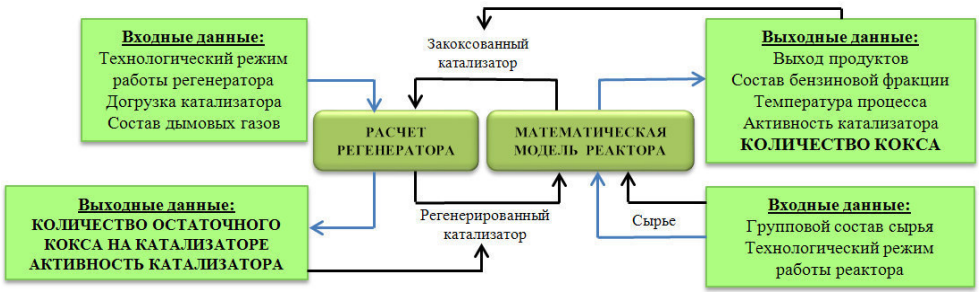


Рис. 1. Схема расчета активности регенерированного катализатора крекинга

В соответствии с рисунком 1 применение математической модели процесса обеспечивает прогнозирование выхода и качества продуктов крекинга, в том числе массу кокса, образующегося на катализаторе в лифт-реакторе.

С применением методики расчета стадии окислительной регенерации в соответствии с [4] возможно определить массу окисленного кокса и степень его аморфности (соотношение C/H). В промышленных условиях активность регенерированного катализатора, как правило, изменяется в пределах 74–84 %. Относительную активность регенерированного катализатора в зависимости от содержания остаточного кокса на катализаторе оценивается соотношением свободной удельной поверхности к общей поверхности катализатора по формуле (1) с учетом дозагрузки свежего катализатора в систему:

$$A_0 = \left(\frac{S_{своб.}}{S_{общ.}} \cdot x_{ц.к.} + A \cdot x_{с.к.}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $A_{0.}$ – активность регенерированного катализатора, %, A – активность «свежего» катализатора, $S_{своб.}$ – свободная удельная поверхность катализатора, $м^2/г$, $S_{общ.}$ – общая удельная поверхность катализатора, $м^2/г$, $x_{ц.к.}$ – доля циркулирующего катализатора в системе, $x_{с.к.}$ – доля свежего катализатора.

На основании результатов расчета, активность регенерированного катализатора при текущем режиме работы установки составила 79 %. С применением математической модели процесса выполнены расчеты, направленные на прогнозирование выхода бензиновой фракции и содержания кокса на катализаторе после лифт-реактора, с учетом активности регенерированного катализатора, состава перерабатываемого сырья (соотношение насыщенных углеводородов к ароматическим 1,9) и технологического режима работы реактора. Основными параметрами технологического режима для расчета по модели являются: расход сырья на установку 378,22 $м^3/ч$, суммарный расход пара в реакционную зону лифт-реактора 1898,04 кг/ч, температура сырья на входе реактор 303,70 °C,

температура процесса, 521,00°С, при этом кратность циркуляции катализатора изменяли в интервале 4 – 8 $т_{н_{кат}}/т_{н_{сырья}}$.

Результаты и их обсуждение. В соответствии с рисунком 2, с увеличением активности с 74 по 84 % и кратности циркуляции регенерированного катализатора с 4,0 до 6,5 $т_{н_{кат}}/т_{н_{сырья}}$ увеличивается выход бензиновой фракции с 45,6 по 59,0 % мас.

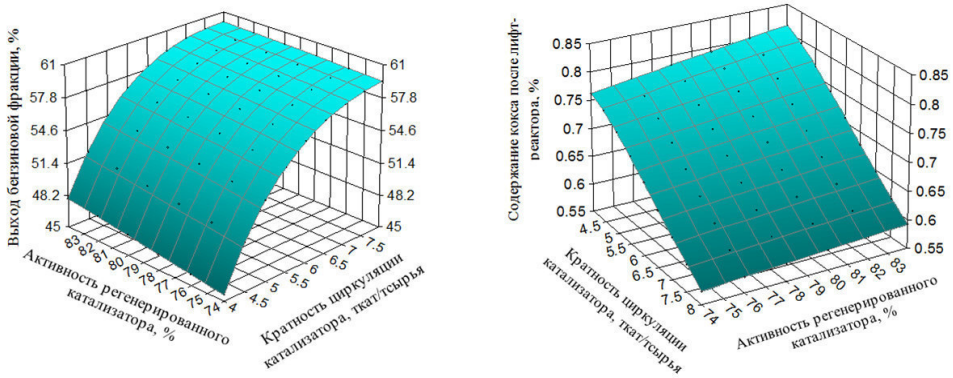


Рис. 2. Влияние активности и кратности циркуляции катализатора на выход бензиновой фракции и содержание кокса на катализаторе

Дальнейшее увеличение кратности циркуляции катализатора способствует снижению расхода бензиновой фракции с установки вследствие протекания вторичных реакций крекинга и конденсации с образованием газов и кокса при высоких температурах процесса (533–537ºС). Наряду с увеличением степени конверсии сырья, увеличение расхода катализатора в реактор крекинга обеспечивает снижение содержания кокса (0,57 и 0,81 % мас.) на катализаторе с после лифт-реактора, что необходимо учитывать при оптимизации технологического режима для увеличения выхода бензиновой фракции и снижения избыточного коксообразования на поверхности катализатора, за исключением количества требуемого для поддержания теплового баланса реакторно-регенераторного блока.

Заключение. Таким образом, с применением математической модели процесса каталитического крекинга возможно прогнозировать активность регенерированного катализатора в зависимости от содержания кокса на катализаторе после лифт-реактора и выход продуктов с промышленной установки каталитического крекинга в зависимости от большого числа параметров технологического режима и состава сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cerqueira, H.S., Caeiro, G., Costa , L., Ramoa Ribeiro, F. Deactivation of FCC catalysts // Journal of Molecular Catalysis A: Chemica. – 2008. – Vol. 293. – P. 1–13.
2. Psarras, A.C., Iliopoulou, E.F., Nalbandian L., Lappas A.A., Pouwels C. // Catalysis Today. – 2007. – Vol. 127. – P. 44–53.
3. Nazarova, G., Ivashkina, E., Ivanchina, E., Shafran, T., Stebeneva, V. Testing of cracking zeolite catalysts using mathematical model // AIP Conference Proceedings. – 2016. – Vol. 1772. – P. 1–7.
4. Кравцов А.В. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования. – Томск.: Издательство ТПУ, 2004. – 170 с.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНЕСЕННЫХ CuO-MoO_3 КАТАЛИЗАТОРОВ

А.В. Нам, Е.В. Солтыс

Научный руководитель: к.х.н., Т.С. Харламова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: nv.a@inbox.ru

PREPARATION AND STUDY OF PHASE COMPOSITION AND CATALYTIC ACTIVITY OF SUPPORTED CuO-MoO_3 CATALYSTS

A.V. Nam, E.V. Soltys

Scientific Supervisor: PhD T.S. Kharlamova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: nv.a@inbox.ru

Abstract. *Alumina-supported CuO-MoO_3 catalysts were prepared by the alumina consecutive impregnation with $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ and $Cu(NO_3)_2$ solutions. The effect of preparation approach as well as alumina support modification on phase composition of supported* CuO-MoO_3/Al_2O_3 catalysts *and their catalytic activity toward soot oxidation* is discussed.

Введение. В настоящее время важной экологической проблемой является загрязнение атмосферного воздуха продуктами неполного сгорания топлива в автомобильных двигателях. Выхлопные газы автомобилей содержат токсичные вещества и канцерогены, в том числе CO, NO_x, SO_2, различные альдегиды и несгоревшие углеводороды, а также сажевые частицы в случае дизельных двигателей. Для снижения токсичности выхлопных газов в современных автомобилях используются различные каталитические нейтрализаторы, для удаления сажи – сажевые фильтры.

Сажевый фильтр представляет собой устройство, подобное обычному каталитическому нейтрализатору, но с закрытыми каналами и газопроницаемыми стенками. В сажевом фильтре развивается высокая температура, при которой частицы сажи способны окисляться остаточным кислородом выхлопных газов. Для снижения температуры горения сажи используют катализаторы, нанесенные на поверхность каналов фильтра. В качестве катализаторов используют системы на основе драгоценных металлов – Pt, Pd, Rh. Актуальной задачей является разработка альтернативных катализаторов на основе неблагородных металлов или оксидов. Недавно было показано, что массивные молибдаты меди обладают каталитической активностью в реакции окисления сажи [1,2]. Однако нанесенные катализаторы на их основе, представляющие наибольший интерес в практическом отношении, остаются малоизученными.

Целью данной работы являлось изучение особенностей формирования фазового состава нанесенных CuO-MoO_3/Al_2O_3 катализаторов и их реакционной способности в модельной реакции окисления сажи.

Экспериментальная часть. Образцы катализаторов, отличающиеся мольным соотношением Cu:Mo (1:1 и 3:2) и порядком введения наносимых компонентов, были синтезированы методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости (рис. 1).

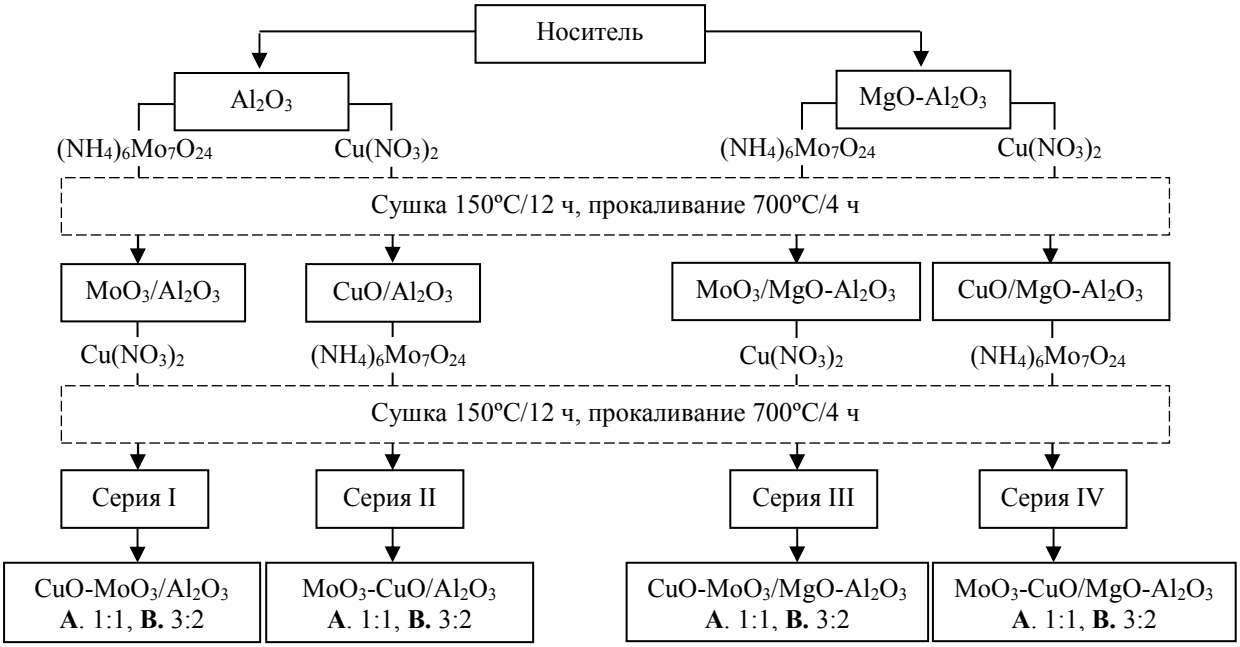


Рис. 1. Схема приготовления катализаторов

В качестве носителя использовали оксид алюминия, немодифицированный (Al_2O_3) и модифицированный оксидом магния ($MgO\text{-}Al_2O_3$); в качестве предшественников Mo и Cu – водные растворы $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, $Cu(NO_3)_2$, соответственно. Образцы после каждой стадии пропитки сушили при 150ºС и прокаливали при 700ºС. Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), температурно-программированного восстановления водородом (H_2-ТПВ) и электронной спектроскопией диффузионного отражения (ЭСДО). Активность образцов в реакции окисления модельной сажи (Carbon Black, “Micromeritics”, США) изучали методом синхронного термического анализа (СТА).

Результаты. Согласно данным СТА, все нанесенные образцы снижают температуру горения сажи (рис. 2, рис. 3). Однако, в сравнении с массивными молибдатами меди, для которых горение сажи начинается уже при 410°С, каталитическая активность нанесенных образцов ниже. Согласно данным РФА, ЭСДО и H_2-ТПВ, на формирование фазового состава нанесенных образцов и как следствие их каталитическую активность существенное влияние оказывает порядок введения наносимых компонентов и модифицирование носителя MgO. Для серии образцов I и II было выявлено взаимодействие носителя и MoO_3 или CuO с образованием на первой стадии пропитки на поверхности носителя молибдатов алюминия и твердого раствора CuO в оксиде алюминия или алюмината меди, соответственно. Взаимодействие MoO_3 с носителем препятствует в последующему формированию активной поверхности нанесенных $CuO\text{-}MoO_3/Al_2O_3$ катализаторов.

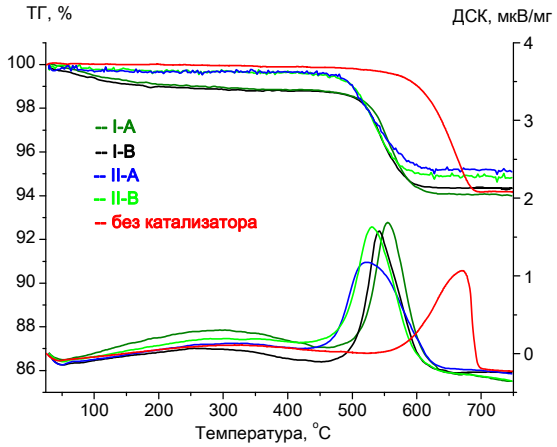


Рис. 2. Данные СТА катализаторов серий I и II

Модифицирование носителя MgO с целью предотвратить взаимодействие Al_2O_3 с наносимыми компонентами, позволяет получить нанесенные молибдаты меди, однако снижает каталитическую активность образцов в реакции окисления сажи, особенно в случае образцов серии III.

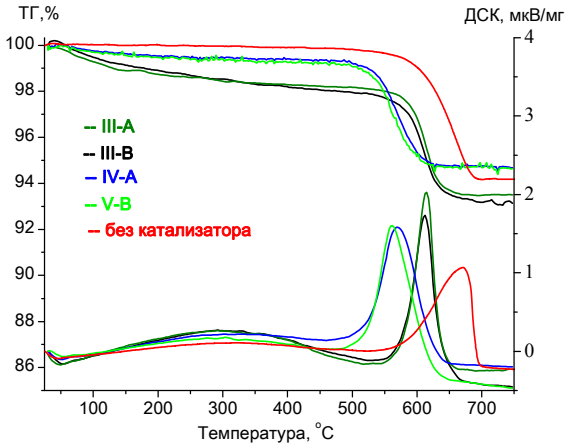


Рис. 3. Данные СТА катализаторов серий III и IV

Заключение. Исследованы особенности формирования фазового состава нанесенных CuO-MoO_3/Al_2O_3 катализаторов, а также их реакционная способность в модельной реакции окисления сажи. Выявлено, что последовательность введения наносимых компонентов и модифицирование носителя оксидом магния оказывает существенное влияние на фазовый состав и активность нанесенных катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chu W. G. et al. Catalyst-free growth of quasi-aligned nanorods of single crystal $Cu_3Mo_2O_9$ and their catalytic properties //Inorganic chemistry. – 2009. – Т. 48. – V. 3. – С. 1243–1249.
2. Chigrin P. G., Lebukhova N. V., Ustinov A. Y. Structural transformations of $CuMoO_4$ in the catalytic oxidation of carbon //Kinetics and Catalysis. – 2013. – Т. 54. – V. 1. – С. 76–80.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Ni НА АКТИВНОСТЬ Ni/$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА ЭТАНОЛА

Д.В. Нефедова[1,2], Е.В. Матус[1], О.Б. Сухова[1]

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

[2]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com

EFFECT OF Ni CONTENT ON ACTIVITY OF Ni/$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ CATALYST IN AUTOTHERMAL REFORMING OF ETHANOL

D.V. Nefedova[1,2], E.V. Matus[1], O.B. Sukhova[1]

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

[2]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: nefedova.darya@gmail.com

Annotation. *The Ni catalysts (0–15 wt.%) supported on $Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ were synthesized for autothermal reforming of ethanol (ATR of C_2H_5OH) and characterized by X-ray fluorescence analysis, N_2 adsorption/desorption, X-ray diffraction and thermal analysis. The effect of Ni content on activity of Ni/$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ catalyst in ATR of C_2H_5OH was studied. It was demonstrated that Ni content in the catalyst composition determines the temperature of 100% ethanol conversion, distribution and yield of reaction products. The performance of catalysts in ATR of C_2H_5OH was correlated with their physicochemical characteristics. The optimal content of active component was selected. The complete ethanol conversion was achieved at 300 C with maximum hydrogen yield of ~60% at 60 °C over Ni/$Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ catalysts with 10–15 wt.% Ni.*

Введение. Автотермический риформинг этанола (АТР C_2H_5OH) – энергоэффективный процесс получения водорода из возобновляемого сырья [1]. В соответствии со схемой реакции АТР C_2H_5OH (рис. 1) катализатор для этого процесса должен обеспечивать 1) расщепление C-C связи с образованием CO_x и CH_4, и не активировать C-O связь; 2) проявлять активность в реакциях трансформации промежуточных продуктов (CO, CH_4) в целевой продукт (H_2); 3) обеспечивать активацию H_2O/O_2 с образованием активных форм кислорода. Сделано заключение [1–3], что на первом этапе маршрут превращения этанола (дегидрирование до ацетальдегида или дегидратация до этилена) зависит, главным образом, от свойств носителя. Диффузия и трансформация C_2-интермедиатов контролируется границей раздела металл-носитель. В то время как разложение C_2-интермедиатов и химия превращения C_1-продуктов реакции происходит с участием металлических центров активного компонента, в качестве которого могут выступать благородные металлы (Rh, Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Re), Ni или Co. Содержание активного металла варьируют в широких пределах (1–20 мас.%). Его оптимальное значение зависит от химического состава катализатора, метода его приготовления и условий проведения процесса АТР C_2H_5OH [4].

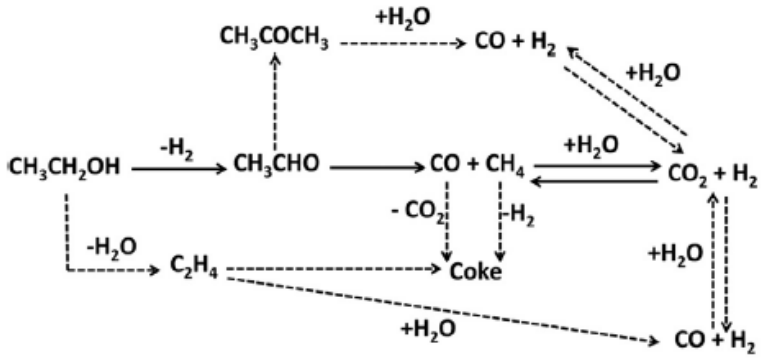


Рис. 1. Схема реакции АТР C_2H_5OH (⟶ основной маршрут; ⇢ второстепенный маршрут) [2]

Целью настоящей работы являлось исследование влияния содержания никеля на активность $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ катализатора в реакции АТР C_2H_5OH и выявление оптимального состава катализатора. В рамках работы проведен синтез серии катализаторов при варьировании содержания Ni от 0 до 15 мас.%, изучены физико-химические и каталитические свойства образцов.

Экспериментальная часть. Носитель $Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ синтезировали методом сложноэфирных полимерных предшественников [5]. Катализаторы $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ получали методом пропитки по влагоемкости носителя водным раствором нитрата никеля с последующей сушкой и прокаливанием при 500 *C*. Содержание Ni составляло 0–15 мас.%. Для изучения текстурных, структурных и red-ox свойств катализаторов использовали комплекс физико-химических методов: рентгенофлуоресцентный анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ и термический анализ. Активность катализаторов в реакции АТР C_2H_5OH исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре 200–700°C, скорости газового потока 230 мл/мин и C_2H_5OH : H_2O : O_2 : He = 1 : 3 : 0,5 : 1.

Результаты. Установлено, что при увеличении содержания Ni от 2 до 15 мас.% незначительно уменьшается удельная поверхность катализатора (79 vs 67 $м^2/г$) и увеличивается средний размер частиц NiO (в исходных образцах)/Ni (в образцах после активации и реакции). Независимо от содержания никеля восстановление катионов Ni^{2+} происходит в области значения температуры 350–550 *C*.

Показано, что температура достижения 100% конверсии этанола зависит от содержания никеля в катализаторе. Для катализаторов с низким содержанием активного компонента (2–5 мас.%) она составляет 700 *C*, а для катализаторов с высоким содержанием (10–15 мас.%) – 300 °C. При увеличении содержания Ni от 2 до 15 мас.% выход H_2 увеличивается от 25 до 60% (температура реакции 600 *C*). Состав и селективность образования С-продуктов реакции также зависят от содержания активного компонента (рис. 2). Так, для катализаторов с низким содержанием Ni 2–5 мас.%, по сравнению с катализаторами с высоким содержанием Ni 10–15 мас.%, в низкотемпературной области реакции (T < 500 °C) наблюдаются более низкие значения селективности образования CH_4 (ca. 10 vs 35%), но более высокие значения селективности образования этилена (ca. 4 vs. 0%), ацетальдегида (ca. 13 vs. 0%) и ацетона (ca. 12 vs. 0%). Образование значительных количеств C_2–C_3 промежуточных продуктов (C_2H_4, CH_3CHO и CH_3COCH_3) при конверсии этанола свидетельствует об их стабилизации на центрах носителя из-за дефицита центров их разложения на C_1-продукты, т.е. «недостатке» Ni-содержащих активных центров. Эта тенденция становится более выраженной при проведении реакции АТР C_2H_5OH в

присутствии носителя - $Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$: при температуре реакции 400 *C* селективность образования метана составляет лишь 2%, в то время как селективность образования C_2–C_3 существенно выше и составляет в случае этилена – 22%, ацетальдегида – 9% и ацетона – 20% (рис. 2). В высокотемпературной области реакции (T > 500 °C) катализаторы с низким содержанием активного компонента (Ni 2–5 мас.%) отличаются более низкой селективностью образования CO_2 также за счет образования C_2–C_3 продуктов реакции (рис. 2).

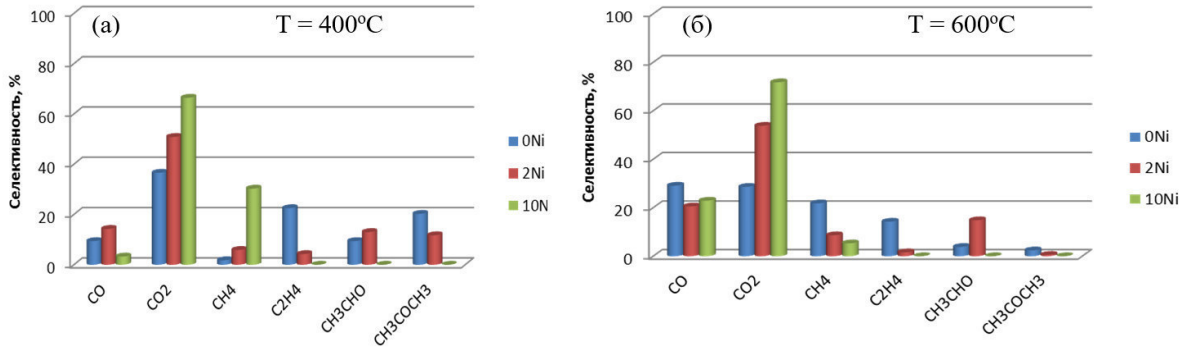


Рис. 2. Селективность образования С-продуктов в реакции АТР C_2H_5OH в присутствии $Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1,9}$ катализаторов: влияние содержания Ni

Заключение. Таким образом, в результате работы выявлен оптимальный состав катализатора $10Ni/Ce_{0,8}La_{0,2}O_{1.,9}$ для АТР C_2H_5OH, в присутствие которого 100% конверсия этанола достигается при температуре реакции 300 °*C*, выход водорода при 600 °*C* составляет ~60%, выход C_2–C_3 побочных продуктов реакции - менее 0,3% в широком диапазоне температуры реакции 300–700 °*C*.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016 0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Han X., Yu Y., He H., Shan W. Hydrogen production from oxidative steam reforming of ethanol over rhodium catalysts supported on Ce–La solid solution // International Journal of Hydrogen Energy. – 2013. – V. 38. – P. 10293–10304.
2. Hou T., Zhang S., Chen Y., Wang D., Cai W. Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 44. – P. 132–148.
3. Chen H., Yu H., Peng F., Wang H., Yang J., Pan M. Efficient and stable oxidative steam reforming of ethanol for hydrogen production: Effect of in situ dispersion of Ir over Ir/La_2O_3 // Journal of Catalysis. – 2010. – V. 269. – P. 281–290.
4. R. Baruah, M. Dixit, P. Basarkar, D. Parikh, A. Bhargav, Advances in ethanol autothermal reforming // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 51. – P. 1345–1353.
5. Керженцев М.А., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Стонкус О.А., Ларина Т.В., Козлова Г.С., Bharali P., Исмагилов З.Р. Структурные и морфологические свойства носителей $Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) для катализаторов автотермической конверсии этанола // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – №1. – С. 133–141.

ОЧИСТКА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ОТ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ $NiMo/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.А. Олейник, М.О. Казаков

Научный руководитель: профессор, д.т.н А.С. Носков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: oleinik@catalysis.ru

PURIFICATION OF DIESEL FRACTIONS FROM SILICON COMPOUNDS WITH $NiMo/Al_2O_3$ CATALYSTS

A.A.Oleinik, M.O. Kazakov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.S. Noskov

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentiev, 5, 630090

E-mail: oleinik@catalysis.ru

Abstract. *The influence of chemical composition and textural properties of $NiMo/Al_2O_3$ on the removal of silicon compounds from diesel fractions was studied. It was found that the increase of the average pore diameter from 80 to 130–185 Å provides the increase in Si capacity from 1,4 to 2,7 wt. %. Maximal Si capacity for studied $NiMo/Al_2O_3$ samples was 3 wt. %. The composition of $NiMo/Al_2O_3$ guard bed catalyst with optimal textural characteristics for silicon removal from diesel fractions was proposed.*

Введение. Современные тенденции в нефтепереработке, такие как увеличение в общем сырьевом балансе доли тяжелых нефтей при одновременном ужесточении требований к качеству товарных нефтепродуктов и необходимости увеличения глубины переработки нефти, обусловливают повышенный интерес к процессам гидропереработки. Отдельной проблемой при гидрогенизационной переработке является наличие в нефтяных дистиллятах соединений кремния, которые приводят к необратимой дезактивации катализаторов гидроочистки. Источником кремния в этом случае выступают различные добавки на основе полидиметилсилоксана (антивспенивающие, антикоррозионные и др.), которые используются на нефтеперерабатывающих предприятиях. Для увеличения срока службы катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга применяют катализаторы защитного слоя, которые предназначены для удаления кремния из нефтяных дистиллятов. В качестве таких катализаторов обычно используются $Co(Ni)Mo/Al_2O_3$ системы, которые загружают послойно поверх основного катализатора. Разработка более эффективных катализаторов защитного слоя является актуальной задачей, так как это позволит увеличить межрегенерационный пробег и уменьшить количество необратимо дезактивированного катализатора гидроочистки. Целью данной работы является изучение влияния химического состава и текстурных характеристик системы $NiMo/Al_2O_3$ на очистку дизельной фракции от соединений кремния.

Экспериментальная часть. Носители готовили из псевдобемита с использованием различных пептизирующих агентов (азотной кислоты либо водного раствора аммиака). Носители в виде цилиндрических гранул были получены методом экструзии с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 550 °C. Катализаторы (1–3 мас. % Ni + 3–7 мас. % Mo)/Al_2O_3 синтезировали методом

пропитки по влагоёмкости гранул носителя раствором, содержащим предшественники никеля, молибдена и лимонную кислоту, с последующей сушкой при 110 °С.

Физико-химические свойства образцов исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, сканирующей электронной микроскопии и элементного CHNS анализа. Исследование каталитических свойств проводили в автоклавной установке при давлении 3,8 МПа, температуре 360 °С, массе катализатора 1,5 г и объеме сырья 100 мл. В качестве сырья использовали дизельную фракцию с добавлением полидиметилсилоксана (содержание кремния в сырье от 350 до 1800 ppm).

Результаты. Зависимость количества поглощенного кремния для образца 3 (табл. 1) от содержания кремния в дизельной фракции представлена на рис. 1. При увеличении содержания Si в сырье с 350 до 1800 ppm, количество поглощенного катализатором кремния увеличивается до 3 мас. %. При дальнейшем увеличении содержания кремния количество поглощенного Si не увеличивается. Таким образом, емкость по кремнию для данного катализатора составляет 3 мас. %.

Таблица 1

Влияние содержания NiMo на текстурные характеристики образцов и емкость по кремнию

Образец	Содержание, мас. %		$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{пор}$, Å	Емкость по Si, мас. %
	Ni	Mo				
1	2,2	6,8	191	0,59	125	1,8
2	1,8	5,5	190	0,61	129	2,4
3	0,9	3,1	225	0,69	124	3,0
Al_2O_3	-	-	280	0,78	112	3,9

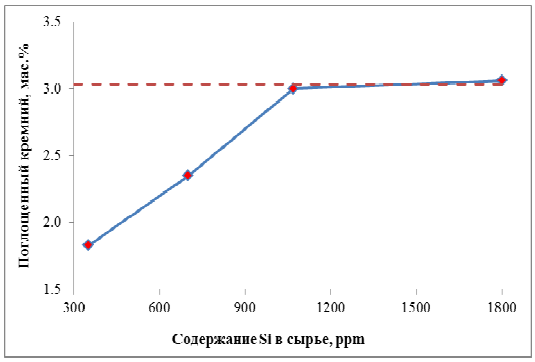


Рис. 1. Влияние содержания кремния в дизельной фракции на количество поглощенного Si для катализатора 3

Наибольшая емкость по кремнию достигается на оксиде алюминия (табл.1), что согласуется с литературными данными [1], поскольку соединения кремния взаимодействуют с ОН-группами поверхности Al_2O_3 и присутствия активной NiMoS фазы не требуется. При введении NiMo в оксид алюминия емкость по кремнию снижается из-за снижения удельной поверхности катализаторов (табл.1). Однако, несмотря на это, введение активных металлов необходимо для обеспечения стабильной работы катализатора защитного слоя в условиях процесса гидроочистки.

В таблице 2 представлены свойства катализаторов с различным диаметром пор, для которых были определены защитные свойства по отношению к соединениям кремния.

Таблица 2

Химический состав и текстурные характеристики катализаторов $NiMo/Al_2O_3$

Образец	Содержание, мас. %				$S_{уд}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$	$D_{пор}$, Å
	Ni	Mo	B	P			
4	2,0	7,9	-	0,8	141	0,65	185
5	1,8	5,5	-	-	190	0,61	129
6	1,5	5,1	-	-	194	0,62	127
7	1,6	5,6	1,5	0,7	284	0,71	100
8	1,6	5,1	-	-	213	0,45	84
9	2,5	11,7	-	-	273	0,53	77

Увеличение диаметра пор в катализаторе с 80 до 130 Å позволяет увеличить емкость по кремнию с 1,3 до 2,7 мас. % (рис.2). Однако, образец 4, который имеет поры большего размера (185 Å) поглощает такое же количество кремния, как и образцы с диаметром пор около 130 Å (образцы 5 и 6). Следует отметить, что данный катализатор обладает более низкой удельной поверхностью по сравнению с образцами 5 и 6 (табл.2).

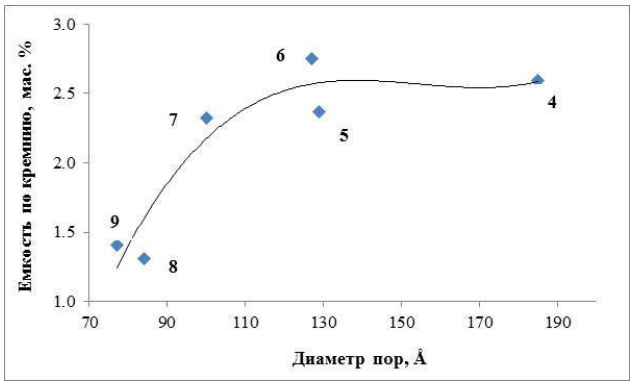


Рис. 2. Влияние диаметра пор катализаторов $NiMo/Al_2O_3$ на емкость по кремнию

Удаление соединений кремния катализаторами защитного слоя из дизельной фракции происходит за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия. При введении NiMo в Al_2O_3 емкость по кремнию снижается за счет уменьшения удельной поверхности. Увеличение среднего диаметра пор системы $NiMo/Al_2O_3$ с 80 до 130–185 Å приводит к увеличению емкости по кремнию с 1,4 до 2,7 мас. %. Предположительно, дальнейшее увеличение емкости по кремнию возможно за счет увеличения удельной поверхности (>> 200 $м^2/г$) при сохранении среднего диаметра пор выше 130 Å.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perez-Romo P. Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha // Applied Catalysis A: General. –2012. – V. 449. – P. 183 – 187.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССОВ ДИФФУЗИИ НА ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА

Р.В. Петров

Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. С.И. Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: petrov@catalysis.ru

ANALYSIS OF DIFFUSION PROCESS INFLUENCE ON OXIDATIVE COUPLING OF METHANE

R.V. Petrov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boreskov institute of catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Akademica Lavrentieva str., 5, 630090

E-mail: petrov@catalysis.ru

Abstract. *It is shown that oxidative coupling of methane at the reaction conditions has no transport limitations (kinetic regime). On the base of the thermodynamic modeling and experiment a key role of the catalysts influence on reaction selectivity was shown.*

Введение. Одними из перспективных методов переработки метана являются синтез метанола, синтез формальдегида, ароматизация метана, а также окислительная конденсация метана (ОКМ). Производство этилена является одним из основных нефтехимических процессов. Ежегодно в мире производится около 156 млн тонн этилена в год, и ежегодный темп роста составляет около 4,5% [1]. Возрастание спроса на этилен в последние годы превышает прирост объёмов его производства, что, вместе с повышением стоимости нефтяного сырья, ведет к постоянному увеличению цен на этот продукт. В процессе ОКМ метан окисляется на катализаторах с образованием целевых продуктов: этана и этилена, и побочных – оксидов углерода. Реакция протекает при высоких температурах (> 500°C) и является высокоэкзотермичной. Поэтому при проведении экспериментальных исследований может наблюдаться влияние процессов внешней и внутренней диффузии, разогрева зерен катализатора на скорость каталитической реакции. Следовательно, важным является выбор условий, при которых процесс протекает в кинетической области.

Целью работы являлась оценка влияния внешне- и внутридиффузионного торможения на режим протекания реакции, а также термодинамический расчет равновесных концентраций процесса ОКМ.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования каталитической активности в реакции окислительной конденсации метана изучали в проточной установке с неподвижным слоем катализатора. Смесь реагентов (CH_4, O_2 в N_2) из баллона через регулятор расхода газа поступала в реактор с катализатором при давлении, близком к атмосферному. Реактор из кварца обогревался высокотемпературной электропечью с псевдоожиженным слоем песка. После реактора отбирали пробы реакционной смеси, которые в режиме *on-line* поступали на анализ в хроматографы ЛХМ-80 и Цвет-500 с детекторами по теплопроводности, соединенные последовательно. В качестве газа носителя использовался гелий. Газы CO_2 и углеводороды C_2 – на аналогичной колонке с полимерным сорбентом

HayeSep C (2 м × 3 мм), а H_2, O_2, N_2, CH_4 и CO разделяли на набивной колонке с цеолитом 5A (3 м × 3 мм) при температуре колонок 60 °C и 90 °C, соответственно. Исследования для определения каталитической активности в процессе ОКМ проводили в следующих условиях: температура T = 600–900 °C, давление P = 0,1 МПа, соотношение CH_4:O_2 = 4–8 и время контакта 0,02–0,12 секунд.

Результаты. Эксперимент, проведенный к.х.н. Ивановым Д.В. на катализаторе Sr_2TiO_4, приготовленном методом мех. активации и прокаленном при 1100°C, показал, что при начальной температуре T_0 = 700 °C, времени контакта 0,038 с и соотношении CH_4:O_2 = 6 температура на выходе из реактора составляла 800 °C, конверсия кислорода X_{O2} = 72,8%, метана X_{CH4} = 15,5%, селективности по этану 37,3%, этилену 24,3%, оксид углерода 13,6% и диоксид углерода 24,8%.

Скорость реакции на катализаторе рассчитывали по экспериментальным данным: начальные концентрации и конверсии реагентов, время контакта. Для оценки влияния внутри- и внешнедиффузионного торможения была рассчитана максимальная скорость реакции (при начальных концентрациях реагентов и наибольшей температуре в слое катализатора 800 °C).

Анализ влияния внутридиффузионного торможения на процесс ОКМ проведен по методике, предложенной Вагнером [2]:

$$F_S = \frac{d_z^2 \cdot r}{4 \cdot D_{eff} \cdot c} < 1 \quad (1)$$

где F_S – модифицированный модуль Тиле; D_{eff} – коэффициент эффективной диффузии кислорода внутри зерна катализатора, м^2/с; d_z – диаметр частицы катализатора, м; r – максимальная скорость реакции, моль/(моль·с); c – концентрация реагента, моль/моль.

Анализ влияния скорости реакции на разницу температур снаружи и внутри гранулы катализатора проведен по методике [3]:

$$\frac{d_z^2 \cdot r \cdot \Delta H}{4 \cdot \lambda_{cat} \cdot T} < \frac{R \cdot T}{E_A} \quad (2)$$

где ΔH – энтальпия реакции, Дж/моль; λ_{cat} – теплопроводность частицы катализатора, Вт/(м·°К); T – температура, °К; E_A – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·°К).

Для оценки влияния внешнедиффузионного торможения на скорость реакции на поверхности катализатора используется критерий, который показывает отношение скорости реакции на поверхности катализатора к скорости диффузии реагирующего вещества из газового или жидкостного потока к внешней поверхности частицы катализатора. Если концентрация реагирующего вещества в потоке отличается от концентрации на внешней поверхности не более чем на 5%, то скорость реакции отличается не более чем на 5% от кинетической, тогда справедливо неравенство [2, 3]:

$$\frac{r \cdot d_z}{2 \cdot \beta c} < 0{,}15 \quad (3)$$

где β – коэффициент массообмена, м/с.

Скорость реакции отличается не более чем на 5% из-за разности температур между газовым потоком и гранулой катализатора, если выполняется неравенство [2]:

$$\frac{d_z \cdot r \cdot \Delta H}{2 \cdot \alpha T} < 0{,}15 \cdot \frac{R \cdot T}{E_A} \quad (4)$$

где α – коэффициент теплообмена, Вт/(м^2·°К).

Коэффициенты теплообмена α и массообмена β, численное значение которых необходимо для расчета критерия влияния внешней диффузии по уравнениям (3, 4), определяли по зависимостям, рекомендованным в [4]. Расчеты по неравенствам (1–4) показали, что модифицированный модуль Тиле F_S = 0,35, левая часть неравенства (2) составляет $1{,}6 \cdot 10^{-3}$, а правая 0,045, левая часть неравенства (3) равна 0,03, левая часть неравенства (4) $2{,}6 \cdot 10^{-3}$ меньше его правой части $6{,}7 \cdot 10^{-3}$, следовательно, экспериментальные исследования проведены в кинетической области.

Для оценки равновесных концентраций был проведен термодинамический анализ реакций, протекающих в процессе ОКМ в результате взаимодействия метана с кислородом [5]. Расчеты показывают, что при изменении соотношения CH_4:O_2 = 2–6 (T = 800°C) в исходной бинарной смеси, равновесный состав меняется в следующем интервале концентраций: CH_4= 3–40%, H_2 = 53–40%, CO = 30–20%, CO_2 < 1%, H_2O < 2%. Изменение температуры T = 600–900 °C (CH_4:O_2 = 4) приводит к изменению равновесных значений концентраций в более узком диапазоне величин: CH_4 = 36–25%, H_2 = 40–50%, CO = 20–25%, CO_2 < 4%, H_2O < 4%. При этом равновесное содержание C_2-углеводородов (этан, этилен) в исследуемом диапазоне изменения температуры и начальных концентраций метана и кислорода в сумме составляло незначительную величину – менее 1%. Учитывая, что при каталитическом окислении метана концентрация C_2 более чем на порядок превышает полученное равновесное значение, это позволяет предположить, что использование катализатора позволяет более селективно проводить окисление метана в целевые продукты: этан и этилен. Поэтому поиск активных составов и разработка эффективного катализатора ОКМ является актуальной задачей, решение которой должно в первую очередь основываться на глубоком понимании механизма реакции.

Заключение. Проведенная оценка влияния внешне- и внутридиффузионного торможения, а также разницы температур между газовым потоком и наружной поверхностью гранулы катализатора и внутри и снаружи гранулы катализатора показала, что в условиях эксперимента процесс ОКМ протекает в кинетической области. Получено, что использование катализатора позволяет более селективно проводить окисление метана по сравнению с термодинамическими равновесными концентрациями.

Благодарность. *Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bender M. An Overview of Industrial Processes for the Production of Olefins – C4 Hydrocarbons // ChemBioEng Reviews. – 2014. – Volume. 1. – P. 136–147.
2. Сеттерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа: Пер. с англ. – М.: Мир. – 1984. – 520 с.
3. Mears D.E. Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1971. – Volume 10. – Issue 4. – P. 541–547
4. Аэров М.Э., Тодес О.М., Наринский Д.А. Аппараты со стационарным зернистым слоем: Гидравлические и тепловые основы работы. – Л.: Химия, 1979. – 176 с.
5. Махлин В.А., Подлесная М.В., Дедов А.Г., Локтев А.С., Тельпуховская Н.О., Моисеев И.И. Окислительная димеризация метана: кинетика, математическое моделирование и оптимизация процесса на La/Ce катализаторах // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII. – № 5. – С. 73–79.

ВЛИЯНИЕ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА СВОЙСТВА РАСТВОРА НЕФТЯНОГО ПАРАФИНА, ОБРАБОТАННОГО В УЛЬТРАЗВУКОВОМ ПОЛЕ

А.В. Петухова[1], Т.В. Калинина[1]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.И. Волкова[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет

634050, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова, 49

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

634021, Россия, г. Томск, проспект Академический, 4

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

THE EFFECT OF THE OIL RESIN ON THE PROPERTIES OF SOLUTION OF THE PETROLEUM WAX TREATED IN AN ULTRASONIC FIELD

A.V. Petukhova[1], T.V. Kalinina[1]

Scientific supervisor: docent, PhD. G.I. Volkova[1,2]

[1]National Research Tomsk State University

49, Ivanov street, 634050, Tomsk, Russia

E-mail: anastassiya_petukhova@mail.ru

[2]Institute of Petroleum Chemistry SB RAS

4, Akademichesky avenue, 634021, Tomsk, Russia

E-mail: pat@ipc.tsc.ru

Annotation. *It was found that the complex treatment of ultrasonic followed by the addition of 0.3% by weight. petroleum resins, a more efficient method of inhibiting sedimentation processes than just ultrasonic or addition of 0,3% by weight. petroleum resins. According to the obtained data, fragments of aliphatic petroleum resins are adsorbed on the high molecular hydrocarbons of normal structure and prevent their aggregation thus the inhibition of sedimentation occurs.*

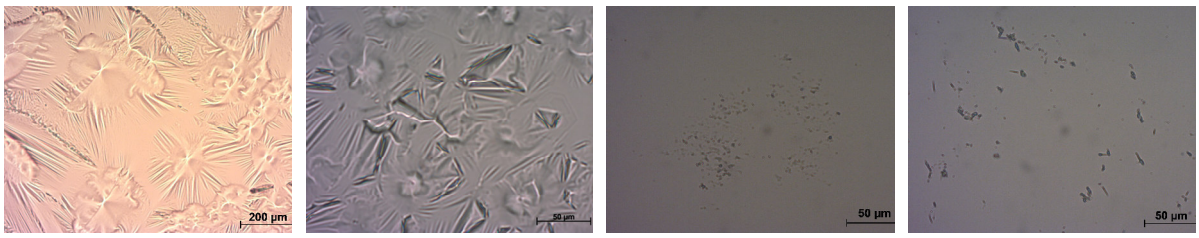
В настоящее время довольно широко исследуется возможность применения ультразвуковой обработки (УЗО) для нужд нефтяной отрасли. Технология УЗО привлекает все большее внимание благодаря простоте эксплуатации, высокой технологичности, низкой стоимости и экологической безопасности. Однако акустическое воздействие на высокопарафинистые дисперсные системы приводит к увеличению их вязкости и температуры застывания [1]. Обработка таких дисперсных систем в присутствии ароматических компонентов или полимерных депрессорных присадок не только нивелирует отрицательное влияние акустического воздействия, но и приводит к улучшению вязкостно-температурных характеристик за счет проявления синергетического эффекта [2].

Цель данной работы: исследовать влияние природных ингибиторов (нефтяных смол) на структурно-механические свойства концентрированного раствора нефтяного парафина, подвергнутого ультразвуковой обработке.

Объектом исследования в данной работе является 6 % мас. раствор нефтяного парафина (НП) в декане (НП-д). В качестве модифицирующей добавки использовали нефтяные смолы, являющиеся природными депрессорами вязкости, температуры застывания и ингибиторами осадкообразования. Акустическую обработку образцов проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора УЗДН на рабочей частоте 22±1,65 кГц. Раствор обрабатывали в ультразвуковом поле в течение 10 мин при температуре 25 °С. Реологические параметры растворов определяли на ротационном вискозиметре HAAKE Viscotester iQ. Процесс кристаллизации парафинов из растворов НП-д исследовали методом оптической микроскопии на микроскопе AXIO LAB.A1 CarlZeiss в проходящем свете. Для количественной оценки процесса осадкообразования использовали установку, разработанную на основе метода «холодного стержня». Условия проведения эксперимента: температура стержня и теплоносителя составляли 8 °С и 30 °С соответственно; время эксперимента 1 ч; навеска образца – 40 г. Количество осадка, образовавшегося на стержне, определяли гравиметрически и полученные значения пересчитывали на 100 г раствора.

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) смол были сняты в тонком слое на ИК-Фурье спектрометре Nicolet-5700 в области 400 – 4000 $см^{-1}$. Исследуемый образец наносили в виде пленки на стекла из KBr.

Для характеристики прочности структур, формирующихся при понижении температуры, сняты изотермические кривые течения прямого и обратного хода, которые образуют петлю гистерезиса. По площади такой петли можно рассчитать значения удельной энергии разрушения (ΔW) дисперсной системы. В результате обработки раствора НП-д в ультразвуковом поле ΔW увеличилась в 1,3 раза. Добавление 0,3 % мас. смол к раствору НП-д приводит к снижению ΔW в 2 раза, по сравнению с исходным значением. Значение ΔW снижается до 14 $кДж/м^3$ при добавлении 0,3 % мас. смол к предварительно обработанному ультразвуком раствору НП-д, что в 6 раз меньше, чем для исходной системы.



а б в г

Рис. 1. Микрофотографии кристаллических структур: а-НП-д, б-УЗО 10 мин, в-0,3 % мас. смол, г-УЗО 10 мин + 0,3 % мас. смол

Методом микроскопии проведено исследование кристаллизации НП из раствора НП-д. НП после обработки раствора НП-д кристаллизуется в двух модификациях: игольчатые кристаллы длиной от 20 до 50 мкм и сферолитные образования диаметром от 22 до 50 мкм (рис. 1б). При введении 0,3 % мас. смол в раствор НП-д полностью разрушается структура исходного нефтяного парафина с формированием более мелких кристаллических образований (рис. 1в). При добавлении смол в обработанную систему формируется кристаллическая структура, представленная хрупкими кристаллами парафиновых углеводородов, в свободных полостях которой заключена жидкая фаза, для разрушения такой непрочной системы требуется меньшее количество энергии.

В результате воздействия на систему меняется седиментационная устойчивость растворов НП. После УЗО существенно возрастает масса осадка (O_2), выделенного из раствора НП-д. Добавка 0,3 % мас. нефтяных смол к раствору НП-д незначительно снижает массу осадка (O_3). Комплексная обработка способствует снижению массы осадка (O_4) в 2 раза по сравнению с количеством осадка, выделенного из исходного раствора НП-д (O_1) (рис. 2). Вероятно, смолистые вещества удерживают молекулы парафиновых углеводородов в растворе НП-д «на плаву», ингибируя процесс осадкообразования.

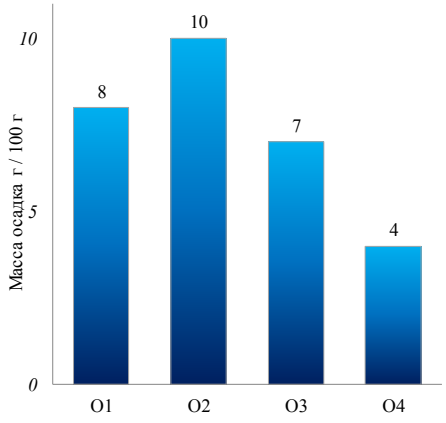


Рис. 2. Изменение массы осадка, выделенного из растворов НП-д

Очевидно, что комплексная обработка является более эффективным методом для снижения массы осадка, чем применение только добавки нефтяных смол, являющихся природными ингибиторами процесса осадкообразования.

Методом ИК-спектроскопии определены структурные фрагменты нефтяных смол, выделенных из осадков методом жидкостно-адсорбционной хроматографии. Согласно спектральным коэффициентам, рассчитанным по ИК-спектрам, в образце нефтяных смол (C_4), выделенных из осадка O_4, снижается коэффициент ароматизированности Баттачариа (D_{1610}/D_{725}) и растет степень алифатичности ($D_{720+1370}/D_{1600}$) по сравнению с этими коэффициентами для нефтяных смол (C_3), выделенных из осадка O_3. В нефтяных смолах C_4, выделенных из осадка модельной системы, подвергнутой комплексной обработке, уменьшается содержание ароматических структур на 9 %, конденсированных ароматических фрагментов на 21 %, в то время как содержание парафиновых структур увеличивается на 24 %. После УЗО раствора НП-д с добавкой 0,3 % мас. нефтяных смол отношение полос поглощения (п. п.) D_{818}/D_{1610} увеличивается по сравнению с отношением п. п. D_{818}/D_{1610} в образце C_1. Коэффициент условного содержание нафтеновых структур относительно парафиновых (D_{975}/D_{725}) значительно снижается и составляет 2,69 для образца C_3 и 1,97 для C_4. Так, нефтяные смолы, выделенные из осадка O_4, характеризуются более высоким содержанием алифатических структур, но меньшим количеством ароматических и нафтеновых структур по сравнению с образцом C_3.

Таким образом, обработка раствора НП-д приводит к диспергированию надмолекулярных образований нефтяных парафинов, которые стабилизируются введением нефтяных смол. После ультразвуковой обработки, предваряющей внесение 0,3 % мас. смол, в области пониженных температур формируется менее упорядоченная структура, что уменьшает энергозатраты на ее разрушение. Согласно полученным данным, ингибирование процессов осадкообразования осуществляется за счет алифатических фрагментов нефтяных смол, которые сорбируются на высокомолекулярных углеводородах нормального строения и предотвращают их агрегацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anufriev R.V., Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 55–61.
2. Anufriev R.V., Volkova G.I., Vasilyeva A.A., Petukhova A.V., Usheva N.V. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge / // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P. 2–7.

РАЗРАБОТКА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ АВТОТЕРМИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА

И.А. Рундау[1,2], Е.В. Матус[1], В.В. Кузнецов[1]

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

[2]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: irina_rundau@mail.ru

DEVELOPMENT OF BIMETALLIC Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) CATALYSTS FOR AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE

I.A. Rundau[1,2], E.V. Matus[1], V.V. Kuznetsov[1]

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

[2]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: irina_rundau@mail.ru

Annotation. *Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ catalysts for autothermal reforming of methane (ATR of CH_4) were prepared by sequential impregnation method. The effects of the type (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) and content (M/Ni = 0,03–0,003) of promoters on the physicochemical characteristics of Ni-M supported catalysts and on their activity to produce hydrogen by ATR of CH_4 were studied. It was found that the additive determines NiO dispersion as well as reducibility of Ni^{2+} species. It was demonstrated that the catalyst performance in ATR of CH_4 was correlated with catalyst ability for reduction. The optimal formula of catalyst for effective methane conversion into hydrogen-containing gas was developed. The high and stable yield of hydrogen (70% at 850 °C) was achieved in ATR of CH_4 over 10Ni-0,05Pd/$10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ catalyst.*

Введение. Происходящие изменения в структуре потребления и добычи углеводородов свидетельствуют о неуклонном возрастании роли природного газа как энергоносителя и сырья для химической и нефтехимической промышленности [1]. Современная промышленная химическая переработка природного газа направлена на получение синтез газа, который служит сырьем для производства многих продуктов (метанола, высших спиртов, высокомолекулярных соединений и др.). Метан составляет основную часть природного газа. Автотермический риформинг метана (АТР CH_4) наиболее перспективный каталитический процесс получения синтез-газа, включающий несколько реакций, протекающих с выделением и поглощением тепла. Путем варьирования соотношения реагентов - метана, кислорода и воды можно управлять тепловым эффектом процесса (1) [2].

$CH_4 + x/2O_2 + (1 - x)\,H2O \rightarrow CO + (3 - x)H_2 \quad 0 < x < 1, \quad \Delta H_{298}^{o} = 206{,}2–241{,}8x$ кДж/моль (1)

Помимо выгодного энергобаланса данная реакция характеризуется достаточно высоким выходом водорода и, благодаря присутствию кислорода в реакционной смеси, устойчивостью к образованию углеродистых отложений.

Наиболее широко используемыми катализаторами АТР CH_4 являются Ni-содержащие катализаторы, нанесенные на различные оксидные носители [3–5]. Однако часто в ходе эксплуатации Ni

катализаторов наблюдается их дезактивация вследствие образования углеродистых отложений, спекания или окисления активного компонента. Известно [5–8], что введение в состав катализатора модифицирующих добавок позволяет регулировать дисперсность и окислительно-восстановительные свойства активного компонента и, соответственно, улучшать активность и стабильность каталитической системы. В настоящей работе с целью разработки эффективного катализатора для энергоэффективной переработки природного газа в водородсодержащий газ проведен синтез серии биметаллических катализаторов Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn). Исследовано влияние типа (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn) и содержания (M/Ni = 0,03–0,003) промотирующей добавки (M) на физико-химические свойства и активность Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ катализаторов в реакции АТР CH_4.

Экспериментальная часть. Катализаторы Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ получали методом последовательной пропитки по влагоемкости $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ носителя с последующей сушкой при 120 °C и прокаливанием при 500 °C. Содержание Ni составляло 10 мас.%. Комплексом методов (рентгеноспектральный флуоресцентный метод, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, просвечивающая электронная микроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом) изучены физико-химические свойства полученных образцов. Исследование активности катализаторов в реакции АТР CH_4 проводили в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре 300–900 °C, скорости газового потока 200 млN/мин и мольном соотношении реагентов $CH_4 : H_2O : O_2 : He = 1 : 1 : 0,75 : 2,5$. Анализ реакционной смеси осуществляли с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA).

Результаты. Согласно данным рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, во всех полученных образцах экспериментально определенные значения содержания металлов соответствуют расчетным значениям. По данным низкотемпературной адсорбции азота, удельная поверхность ($S_{уд}$) немодифицированного образца составляет 81 $м^2/г$, объем пор ($V_{пор}$) – 0,30 $см^3/г$ и средний диаметр пор ($D_{пор}$) – 15,9 нм. Варьирование типа и содержания промотирующей добавки практически не влияют на текстурные характеристики катализаторов. Показано, что для биметаллических Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ образцов - $S_{уд.} = 80 \pm 10$ $м^2/г$, $V_{пор} = 0,30 \pm 0,04$ $см^3/г$ и $D_{пор} = 14,5 \pm 1,5$ нм. Полученные катализаторы являются мезопористыми материалами, наблюдается IV тип изотермы адсорбции с петлей гистерезиса типа H1. Гистерезис при парциальном давлении P/Po = 0,7–1,0 указывает на присутствие текстурной мезопористости. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что (γ+δ)-Al_2O_3, твердый раствор на основе диоксида церия $CeZrO_2$ и оксид никеля NiO - основные фазы, присутствующие в составе катализаторов. Оценка среднего размера частиц оксида никеля (размер области когерентного рассеяния, ОКР) по уравнению Шеррера показала, что для немодифицированного катализатора размер ОКР NiO равен 10 нм. Тип и содержание промотирующей добавки оказывают влияние на дисперсность активного компонента. В частности, при введении добавок Pd, Pt или Re средний размер частиц NiO не изменяется и составляет 11 ± 1 нм, а при модифицировании добавками Mo или Sn наблюдается его увеличение до 17–18 нм (M/Ni = 0,003). Из данных температурно-программируемого восстановления водородом следует, что добавки Sn (в меньшей степени), Pd и Re, Pt (в большей степени) приводят к снижению температуры восстановления катионов никеля.

Исследование каталитической активности образцов Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ в реакции автотермического риформинга метана показало, что полученные катализаторы проявляют высокую активность: выход водорода составляет 45–75% при конверсии метана ~ 100 % и температуре реакции 850°С. Определено, что показатели процесса зависят от типа и содержания промотирующей добавки. Улучшение показателей процесса автотермического риформинга метана наблюдается при уменьшении доли трудновосстанавливаемых катионов никеля Ni^{2+}, достигаемом путем введения промотора в состав катализатора.

Заключение. Таким образом, в результате работы выявлена взаимосвязь между составом и характеристиками катализаторов Ni-M/$Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ (M = Pd, Pt, Re, Mo, Sn). Показано, что варьирование типа и содержания промотирующей добавки позволяет целенаправленно регулировать средний размер NiO и Red-Ox свойства Ni^{2+}. Установлено, что снижение температуры восстановления катионов никеля за счет присутствия промотора в составе катализатора приводит к увеличению выхода водорода в реакции АТР CH_4. Выявлен оптимальный состав биметаллического катализатора для автотермического риформинга метана: при 850°С образец $10Ni_{0,05}Pd/10Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2/Al_2O_3$ обеспечивает выход H_2 ~ 70%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016 0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арутюнов В. С. Окислительная конверсия природного газа // М.: Красанд. – 2011. – 640 с.
2. Ayabe S., Omoto H., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Teraoka Y., Eguchi K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts // Applied Catalysis A: General. –2003. – V. 241. –P. 261–269.
3. Nahar G., Dupont V. Hydrogen production from simple alkanes and oxygenated hydrocarbons over ceria–zirconia supported catalysts: Review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 32 – P. 777–796.
4. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Mota N., Navarro R.M., Fierro J.L.G. Nanoscale control during synthesis of Me/La_2O_3, Me/$Ce_xGd_{1-x}O_y$ and Me/$Ce_xZr_{1-x}O_y$ (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane // Catalysis Today. – 2013. – T. 210. – P. 10–18.
5. Nakagawa D., Li Y., Tomishige K. Methane reforming to synthesis gas over Ni catalysts modified with noble metals // Applied Catalysis A: General. – 2011. – V. 1-2. – P. 1–24.
6. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику // Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2011. – 262 с.
7. Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., Fierro J.L.G. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La_2O_3 catalysts // Applied Catalysis A: General. –2014. –V. 481. – P. 104–115.
8. Santo V.D., Gallo A., Naldoni A., Guidotti M., Psardo R. Bimetallic heterogenous catalysts for hydrogen production // Catalysis Today. – 2012. – V. 197. – P. 190–205.

ГИДРОЛИЗ-ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В СОРБИТОЛ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru-ГПК/ZrO_2 И Ru-ГПК/Nb_2O_5

Д.В. Толстихина, В.Е. Русаков, Т.Б. Медведева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.П. Таран

Институт катализа им. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090

Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г.Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, 630073

E-mail: daradasha@mail.ru

HYDROLYSIS-HYDROGENATION OF CELLULOSE TO SORBITOL IN THE PRESENCE OF SOLID BIFUNCTIONAL Ru-HPA/ZrO_2 AND Ru-HPA/Nb_2O_5 CATALYSTS

D.V. Tolstikhina, V.E. Rusakov, T.B. Medvedeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.P. Taran

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk,

Ac. Lavrentiev av., 5, 630090

Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk,

Karl Marx av., 20, 630073

E-mail: daradasha@mail.ru

Abstract. *The hydrolysis-hydrogenation is one of the most perspective ways of cellulose processing to valuable sorbitol product. It is widely used in the food and pharmaceutical industries as a sweetener and seems to be a perspective platform molecule for the chemical industry. The aim of the present work was the development of solid bifunctional (acid-reductive) catalyst based on Ru-HPA/ZrO_2 and Ru-HPA/Nb_2O_5 for the production of sorbitol from inedible cellulose. Four samples of 3%Ru-HPA/ZrO_2 and Ru-HPA/Nb_2O_5 differed from each other by the support calcination temperature (450 °C and 550 °C) were prepared and characterized by N_2 absorption, TEM, IR, AES. High stability of the catalysts under the reaction conditions was demonstrated. The catalysts were tested in the hydrolysis-hydrogenation of microcrystalline cellulose to sorbitol under 180 °C and 50 bar of H_2. HPLC analysis demonstrated for sorbitol to be the main reaction product. Mannitol and negligible amount of glucose were also formed. 5-Hydroxymethylfurfural hydrolysis product was found in the presence of a support without metal. The maximal yield of sorbitol equal to 49% was reached over 3%Ru-HPA/ZrO_2 calcinated at 550 °C.*

Введение. Сорбитол - многоатомный спирт, широко применяемый в пищевой и фармацевтической промышленностях как сахарозаменитель (пищевая добавка Е420) и являющийся перспективной для промышленности молекулой-платформой (platform molecule) для получения ряда ценных химических соединений (изосорбит, сорбитан, пропилен- и этиленгликоли, глицерол, молочная кислота). Перспективной областью исследований, направленной на поиск новых эффективных способов получения сорбитола, расширяющих сырьевую базу его производства, представляется разработка одностадийного "one-pot" получения многоатомного спирта из целлюлозы в присутствии твердых

бифункциональных катализаторов, несущих кислотные (для гидролиза целлюлозы в глюкозу) и восстановительные (для превращения глюкозы в сорбитол) центры [1]. На сегодняшний день считается общепринятым, что для гидролиза высокоэффективными являются кислотные катализаторы, а для восстановления - наночастицы металлического Ru [2].

Целью данного исследования стала разработка твердого бифункционального катализатора для процесса гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол на основе высокодисперсного рутения, нанесенного на твердые кислые оксидные носители, несущие гетерополиоксометаллаты: Ru-ГПК/ZrO_2 и Ru-ГПК/Nb_2O_5.

Материалы и методы исследования. Кислотные носители катализатора состава ГПК/ZrO_2 и ГПК/Nb_2O_5 были приготовлены путем пропитки оксидов гетерополикислотой $H_3PW_{12}O_{40}\cdot xH_2O$ с последующей прокалкой на воздухе при 450 °С и 550 °С в течение 3 ч. После чего 3%Ru наносили на носитель осаждением из водного раствора $RuCl_3$ и восстанавливали при 250 °С. Разработанные катализаторы исследованы рядом физико-химических методов анализа (ИК, адсорбция N_2, ПЭМ, АЭС). Реакцию гидролиза-восстановления целлюлозы проводили в автоклаве в гидротермальных условиях (180 °С, давление H_2 50 атм) в течение 7 часов. По ходу реакции отбирались аликвоты, для анализа реакционных смесей методом ВЭЖХ.

Результаты. Текстурные характеристики кислотных носителей ГПК/N_2O_5, ГПК/ZrO_2 и катализаторов 3%Ru-ГПК/N_2O_5 и 3%Ru-ГПК/ZrO_2 были получены методом низкотемпературной адсорбции азота (таблица 1). Согласно полученным данным, после нанесения ГПК и рутения на носитель (ZrO_2, Nb_2O_5) удельная поверхность и объем микропор снижаются, а средний диаметр пор возрастает. Согласно данным ИК, в спектрах обоих носителей, прокаленных при 450 °С и 550 °С, исчезают полосы, относящиеся к Кеггиновской структуре, что свидетельствует о разложении ГПК и образовании полиоксометаллатов. Результаты ПЭМ показали, что рутений находится в катализаторах в высокодисперсном состоянии в виде наночастиц с узким распределением по размерам (0,7–1,4 нм). С увеличением температуры прокаливания от 450 °С до 550 °С увеличивается средний размер частиц рутения. Данные АЭС свидетельствуют о высокой стабильности катализаторов в реакционных условиях.

Анализ реакционной смеси методом ВЭЖХ выявил, что в присутствии как 3%Ru-ГПК/Nb_2O_5, так и 3%Ru-ГПК/ZrO_2 катализаторов основным продуктом реакции является сорбитол. Побочный продукт реакции маннитол. Во всех случаях не было зафиксировано образование 5-гидроксиметилфурфурола, являющегося побочным продуктом превращения глюкозы в присутствии кислотного носителя. Отметим также, что в присутствии бифункциональных катализаторов зафиксированы только следовые количества промежуточных продуктов - глюкозы и целлобиозы. Селективность образования сорбитола в присутствии 3%Ru-ГПК/ZrO_2 находится в диапазоне 79–83%, и увеличивается с повышением температуры прокаливания носителя от 450 °С до 550 °С. Выходы основного продукта составили 41% и 49%, соответственно. Бифункциональные катализаторы Ru-ГПК/ZrO_2 демонстрируют более высокую каталитическую активность, чем Ru-ГПК/Nb_2O_5. Значения выходов сорбитола в присутствии катализаторов 3%Ru-ГПК/Nb_2O_5 (450 °С и 550 °С), ниже на 16% и 13%, соответственно, по сравнению с 3%Ru-ГПК/ZrO_2 (450 °С и 550 °С). Одновременно наблюдалось снижение селективности образования побочного продукта маннитола с 15% до 11% в присутствии 3%Ru-ГПК/ZrO_2 и с 23% до 11% в присутствии 3%Ru-ГПК/Nb_2O_5. Конверсия целлюлозы, рассчитанная по концентрации общего

органического углерода в растворе, уменьшается с увеличением температуры прокаливания носителя, как для катализаторов на оксиде ниобия, так и для катализаторов на оксиде циркония.

Таблица 1

Текстурные характеристики образцов катализаторов, размер наночастиц Ru, выходы продуктов реакции и селективность их образования в процессе гидролиза-восстановления целлюлозы

Катализатор	S_Σ, $м^2/г$	V_Σ, $см^3/г$	$D_{пор}$, нм	D_{Ru}, нм	Сорбитол		Маннитол		Глюкоза	
					S, %	Y, %	S, %	Y, %	S, %	Y, %
ZrO_2	204	0,146	32	–	–	–	–	–	16	1
ГПК/ZrO_2 (450 °C)	112	0,117	40	–	–	–	–	–	21	3
ГПК/ZrO_2 (550 °C)	93	0,106	43	–	–	–	–	–	16	2
3%Ru-ГПК/ZrO_2 (450 °C)	55	0,051	37	0,7	79	41	15	8	3	2
3%Ru-ГПК/ZrO_2 (550 °C)	36	0,051	58	0,9	83	49	13	8	2	1
Nb_2O_5	226	0,195	31	–	–	–	–	–	33	4
ГПК/Nb_2O_5 (450 °C)	72	0,079	34	–	–	–	–	–	29	4
ГПК/Nb_2O_5 (550 °C)	35	0,066	48	–	–	–	–	–	26	5
3%Ru-ГПК/Nb_2O_5 (450 °C)	65	0,065	39	0,9	66	25	23	9	5	<1
3%Ru-ГПК/Nb_2O_5 (550 °C)	41	0,061	60	1.2	85	36	11	5	1	<1

S_Σ – удельная поверхность катализатора; V_Σ – суммарный объем пор; $D_{пор}$ – диаметр пор; D_{Ru} – размер частиц Ru; S – селективность образования продукта; Y – выход продукта.

Заключение. В работе приготовлены, исследованы физико-химическими методами анализа (адсорбция азота, ПЭМ, ИК, АЭС) и испытаны в процессе гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол катализаторы состава 3%Ru-ГПК/ZrO_2 и 3%Ru-ГПК/Nb_2O_5. Установлено, что металл на поверхности находится в виде наночастиц. Все катализаторы обладают высокой стабильностью в реакционной среде. Показано, что среди изученных систем оптимальным является катализатор 3%Ru-ГПК/ZrO_2, прокаленный при 550 °C. В присутствии такого катализатора удается достигать 49% выхода сорбитола (селективность образования 83%).

Благодарности. *Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Программы фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН (V.46.4.4).*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Putten, R.-J., Van der Waal, J. C., De Jong, E., et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // Chemical Reviews. − 2013. − V. 113. − N 3. − P. 1499–1597.
2. Fukuoka A., Dhepe P. L. Catalytic Conversion of Cellulose into Sugar Alcohols // Angew. Chem. Int. Ed. – 2006. – V. 45. – P. 5161–5163.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН И МЕТАНО-ВОДОРОДНОЙ СМЕСИ В РЕАКТОРЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

С.Е. Тонкодубов, М.В. Архипова, М.В. Попов

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Кувшинов

Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. Маркса, 20, 630073

E-mail: stonkfrag@mail.ru

TECHNOLOGY PRODUCTION OF CARBON NANOFIBERS AND METHANE-HYDROGEN MIXTURE IN THE REACTOR OF CATALYTIC DECOMPOSITION NATURAL GAS

S.E. Tonkodubov, M.V. Arhipova, M.V. Popov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Kuvshinov

Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Marks str., 20, 630073

E-mail: stonkfrag@mail.ru

Abstract. *This paper presents a technology of production methane-hydrogen mixture for use as motor fuel. We investigated different the various modes and selected the most effective catalysts for this process. Established optimal condition for carry out this process.*

Введение. Атмосферный воздух является неотъемлемой частью в процессе жизнедеятельности. Ухудшение экологического состояния воздушного бассейна представляет существенную опасность для большинства живых организмов. Значительную проблему создает автотранспорт, работающий на традиционном жидком топливе. Одним из ключевых решений данной проблемы является перевод мирового автопарка на газомоторное топливо. Развитие технологий использования природного газа позволяет предложить новый вид топлива, состоящего из метана и водорода. В сравнении со своим жидким аналогом метано-водородная смесь обладает рядом существенных преимуществ: экологическая безопасность, дешевизна, увеличение срока службы двигателя [1]. Кроме того, данный вид топлива находит свое применение в жилищно-коммунальном хозяйстве, газотурбинных агрегатах, топливных элементах и др. Производство метано-водородной смеси с добавкой водорода, полученного традиционными методами, для достижения поставленной цели не подходят по ряду причин, таких как большая энергозатратность, многостадийность и сложность процесса, большие выбросы оксидов углерода в атмосферу.

Материалы и методы исследования. Одним из наиболее перспективных альтернативных способов получения метано-водородной смеси является каталитическое разложение метана. Предлагаемый процесс осуществляется при сравнительно низких температурах (500-700°C) на Ni-содержащих катализаторах, в ходе реакции помимо водорода образуется нановолокнистый углерод, который представляет отдельную научную ценность. Как любой технологический процесс разложение метана обладает недостатками и нуждается в усовершенствовании: повышение времени жизни катализатора и увеличение выхода водорода. Основной проблемой процесса является быстрая дезактивация катализатора, причина которой связана с покрытием активного центра углеродным материалом.

В ходе исследования были протестированы катализаторы с процентным содержанием никеля 10-90 %, приготовленные методом гетерофазного золь-гель синтеза [2, 3] и нанесения активного компонента на пористый носитель [4, 5], в качестве которого выступали диатомит, оксиды алюминия и кремния. Введение меди в состав никелевого катализатора обеспечивает необходимую дисперсность, а также предотвращает спекание частиц активного металла [6].

Эксперименты проводили на каталитической установке Autoclave Engineers BTRS-Jn в проточном металлическом реакторе, схема которой изображена на рисунке 1. Удельный расход метана в каждом эксперименте составлял 90 $л \cdot ч^{-1} \cdot гкат^{-1}$, диапазон рабочей температуры 808–948 К, диапазон рабочего давления 1–10 атмосфер. Газообразные продукты анализировались при помощи газового хроматографа «Хромос ГХ-1000».

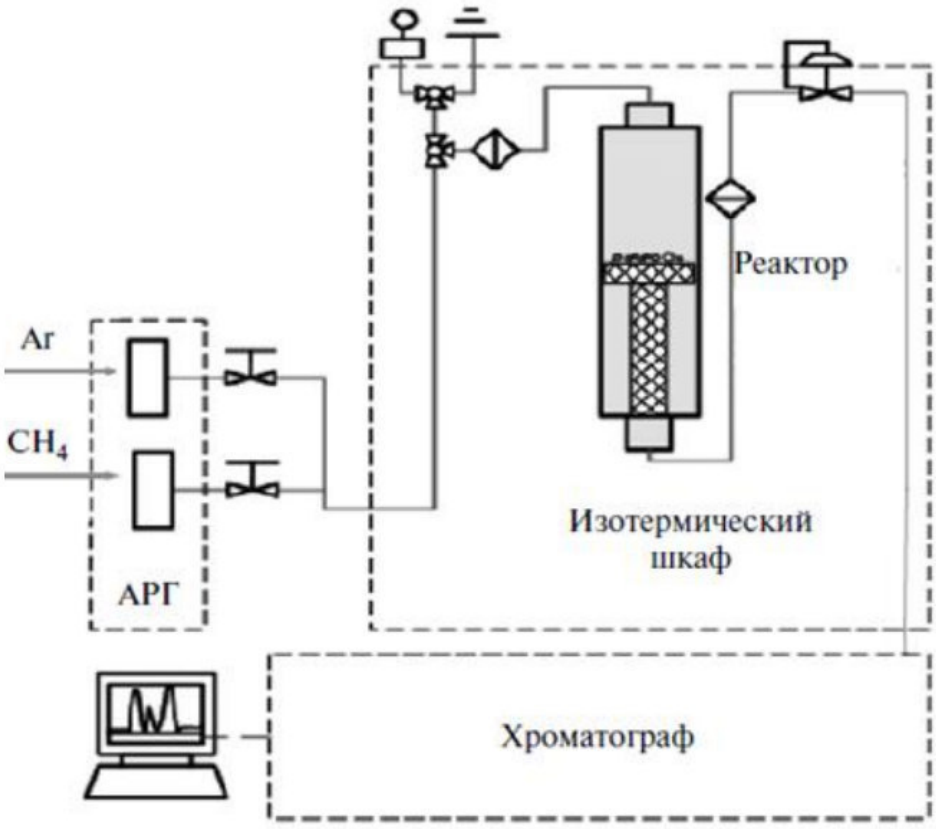


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки

Заключение. По результатам экспериментов было установлено, что при минимальном давлении и максимальной температуре степень превращения метана наибольшая, но при этом время жизни катализатора очень низкое. С повышением давления и понижением температуры степень превращения уменьшается, а время жизни катализатора и интегральный выход по водороду возрастают. При давлении 1 атмосфера время жизни катализатора составило 2 часа, удельный выход водорода 20 л./гр. кат. При повышении давления до 5 атмосфер время жизни катализатора увеличилось в 16 раз и составило 32 часа, а удельный выход водорода 784 л./гр. кат. Наилучшими характеристиками обладает катализатор, приготовленный по методу гетерофазного золь-гель синтеза с процентным содержанием никеля 50% и оксида кремния 50%.

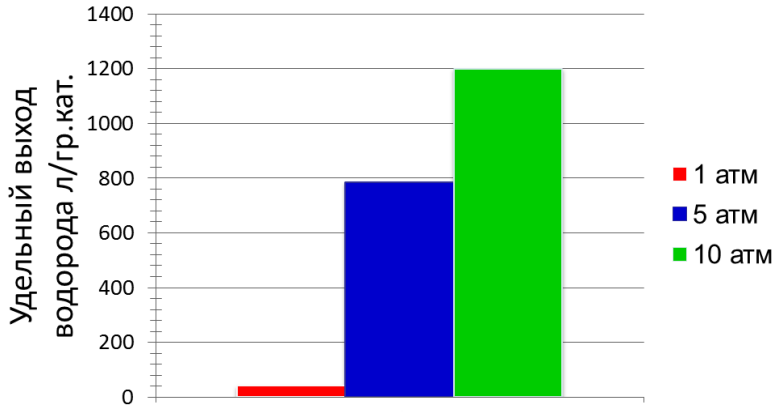


Рис. 2. Удельный выход водорода при различных давлениях

Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что каталитическое разложение метана – это высокоэффективная технология получения экологически безопасного топлива и нановолокнистого углерода с минимальным ущербом для окружающей среды и относительно низкими затратами. Также установлено, что увеличение давления благотворно влияет на протекание процесса.

Работа выполнена при поддержке стипендии Президента РФ, проект № СП-69. 2016.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамчук Ф.И., Кабанов А.Н., Майстренко Г.В. Влияние добавки водорода к природному газу на свойства смесевого топлива // Автомобильный транспорт. – 2009. – №24. – С. 1–5.
2. Ермакова М.А. Ермаков Д.Ю., Кувшинов Г.Г. Морфология и текстура кремнезема, полученного золь-гель синтезом на поверхности волокнистых углеродных материалов // Кинетика и катализ. – 2002. – Т.43. – №3. – С. 1.
3. Ермакова М.А. Структура и физико-химические свойства Ni и Fe содержащих катализаторов, приготовленных методом гетерофазного золь-гель синтеза: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Новосибирск, 2002. – 19 с.
4. Пат. 2335340 РФ. МПК8 B01J 23/89, B01J 23/72, B01J 23/755, C07C 7/148, C07C 7/00, B01J 37/16, B01J 37/02, B01J 37/03. Катализатора, способ его приготовления (варианты) и процесс гидрооксигенации кислородорганических продуктов быстрого пиролиза биомассы / В.А. Яковлев, С.А. Хромова, Д.Ю. Ермаков, М.Ю. Лебедев, В.А. Кириллов, В.Н. Пармон. Заявлено 22.08.2007; Опубл. 10.10.2008, Бюл. №28. – 12 с.
5. Пат. 16664 BY. МПК B01J 37/03, B01J 37/16. Способ получения нанесенных высокодисперсных металлических катализаторов / В.М. Шаповалов, А.М. Валенков, К.С. Носов. Заявлено 19.08.2010; Опубл. 30.04.2012. – 5 с.
6. Пат. 2064889 РФ. МПК C01B 3/26, C01B 31/02. Способ получения водорода и углеродного материала / Л.Б. Авдеева, О.В, Гончарова, Г.Г, Кувшинов, В.А. Лихолобов, В.Н. Пармон. Заявлено 11.02.1993; Опубл. 10.08.1996, Бюл. №22. – 6 с.

РОЛЬ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА

В.И. Потапкин[1], Н.В. Понарин[1], Е.М. Князева[2]

Научный руководитель: д.х.н. Э.М. Дахнави

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2] Национальный исследовательский Томский государственный политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: potapkinvsevolod@gmail.com

THE ROLE OF DEACTIVATION OF CYCLOHEXANE OXIDATION CATALYST IN CAPROLACTAM PRODUCTION

V.I. Potapkin[1], N.V. Ponarin[1], E.M. Knyazeva[2]

Scientific Supervisor: Dr. E.M. Dahnavi

[1]Tomsk state university, 36, Lenin ave., 634050 Tomsk, Russia

[2]Tomsk Polytechnic University, 30, Lenin ave., 634050 Tomsk, Russia

E-mail: potapkinvsevolod@gmail.com

Abstract. *Screening of new catalytic systems over the model equipment for oxidation of cyclohexane shows the absence of resins and precipitates (adipates) on the reactor walls. This confirms that the use of more active and selective catalyst can significantly suppress the formation of resins, and thus prolong the service period and increase the efficiency of industrial reactors.*

Процесс селективного окисления циклогексана (ЦГ) в циклогексанон, циклогексанол и гидропероксид циклогексила является ключевой стадией промышленных производств капролактама. Из-за низкой селективностью превращения ЦГ, даже при его малых конверсиях, на этой стадии образуется наибольшее количество побочных продуктов, которые составляют основу отходов производства. Технологический аудит производства капролактама на КАО "Азот" (г. Кемерово), проводимый сотрудниками Лаборатории каталитических исследований ТГУ показал, что высокая энергоемкость производства и большие расходы бензола, прежде всего, связаны с низкой эффективностью применяемого катализатора окисления ЦГ – нафтената кобальта. Анализ выходящих из реакторов потоков показал, что в них содержание кобальта меньше 0,5 ppm (ниже пороговой чувствительности метода атомно-эмиссионной спектроскопии микроволновой плазмы), в то время его начальная концентрация на входе в реактор составляет 2÷5 ppm. По результатам статистического анализа сделан вывод о том, что основная часть используемого катализатора в условиях процесса окисления дезактивируется, превращаясь в нерастворимые соли кобальта (адипинаты и глутараты), оседает на внутренней поверхности реакторов. По мере накопления указанных солей развивается интенсивное образование смолистого слоя, на которой происходит дальнейшая адсорбция активных компонентов катализатора. Эти два нежелательные процессы (дезактивация катализатора и образование смолы) приводят к наращиванию смолисто-солевого слоя на стенке реактора и на поверхности змеевиков, к

снижению концентрации катализатора в зоне реакции, а также к ухудшению процесса теплосъема. В итоге приходится останавливать реакторы на длительную очистку.

Анализ состава выгруженных из реакторов смол, даже после длительной отмывки раствором щелочи, показывает увеличение концентрация кобальта в них около 5 %, что также доказывает предположения о дезактивации используемого кобальта в условиях окисления ЦГ. Это приводит к тому, что в последующих реакторах каскада или зонах единичных реакторов ближе к выходу реакция протекает в режиме автоокисление, которому соответствует низкая скорость окисления. Кроме кобальта, в смолах найдено большое количество Fe, Ca, Al и других металлов, что, видимо, связано с химической коррозией стенки технологического оборудования и низкого качества водоподготовки.

Испытания новых каталитических систем на модельной установке окисления ЦГ показали отсутствие образования смол и осадка (адипинатов) на стенке реактора. Полученные результаты позволяют надеется, что использования более активного и селективного катализатора окисления ЦГ могло бы значительно уменьщить смолообразование, и таким образом продлить время работы и увеличить эффективность промышленных реакторов.

HYPERTHERMIA WITH MAGNETIC PARTICLES

A.O. Goncharenko

Scientific Supervisor: PhD, Associate Prof. A.G. Pershina

Language Advisor: Senior teacher Ju.P. Azhel

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: anngonche@mail.ru

ГИПЕРТЕРМИЯ С МАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

А.О. Гончаренко

Научный руководитель: Кандидат биологических наук, доцент А.Г. Першина

Консультант по языку: Старший преподаватель Ю.П. Ажель

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: anngonche@mail.ru

Аннотация. *В данной работе рассмотрено понятие гипертермии с использованием магнитных наночастиц. В настоящее время в ЦНИЛ СибГМУ (Центральная научно-исследовательская лаборатория) проводятся исследования нацеленных пептидами магнитных наночастиц для диагностики и терапии опухолей. Автором настоящей работы освоены методы работы с культурами клеток млекопитающих с целью последующего исследования гипертермии с нацеленными пептидом магнитных наночастиц in vitro.*

Introduction. Currently, an actual and priority direction is the use of nanomaterials in medicine and pharmacology. Nanotechnology makes it possible to create new directions for research. One of the promising directions is the phenomenon of local hyperthermia using magnetic nanoparticles.

Magnetic nanoparticles. The active interest in nanomaterials is explained by the fact that some of the fundamental properties of matter change at the nanoscale. Because of their size (from 4 to 100 nm) and the mass, nanoparticles occupy an intermediate state between individual molecules and living cells, so they can approach a bio-object and interact with it.

In case of nanoparticles obtained on the basis of magnetic materials, due to magnetic properties in nano-state change, the nanoparticles acquire ferro- and superparamagnetic properties. Today, a large number of magnetic nanoparticles based on metals have been synthesized. The magnetic properties of particles based on metal oxides are weaker than those of nanoparticles obtained from metals, but they are more resistant to oxidation. At present, iron oxide nanoparticles are most widely used because of their low toxicity and stable magnetic characteristics [1], [2].

Usually for medical use, particles are coated with a special coating performing several functions at once. It stabilizes the particles, protects them from oxidation, acid and alkali corrosion. Due to the coating, it is possible to modify the surface of nanoparticles by various functional groups that will allow the covalent bonding of nanoparticles and biomolecules or drugs. An important function of coating nanoparticles is to increase their biocompatibility [3].

The most actual area of research of nanoparticles in biomedicine is the development of new approaches to the therapy of oncological diseases, in particular, due to hyperthermia.

At present, there is an experience in the successful use of magnetic nanoparticles induced hyperthermia in combination with chemo- and radiotherapy for the integrated treatment of glioma in two clinics in Berlin [4].

Hyperthermia. The term "hyperthermia" means overheating of the body or the accumulation of excess heat with an increase in body temperature. The increase can be caused by both external and internal factors.

There are 3 types of therapeutic hyperthermia:

- Local hyperthermia - heating a certain area of the body, not limited anatomically.
- Regional hyperthermia - heating of a certain, anatomically limited region
- General hyperthermia, or hyperthermia of the whole body.

Most attention is paid to local hyperthermia, despite the fact that most of them are still at the stage of development and clinical trials. It deals with the fact that the use of local hyperthermia does not exclude the risk of overheating the whole organism. When the human body heats up to 42 °C, a heat stroke develops and causes serious negative effect on organism. Further temperature increasing provokes irreversible disturbances in the structure and function of proteins in the body, which are incompatible with life.

The simplest version of local hyperthermia is heating with hot water or using a metal needle that is injected into the affected area; another variant is concentration of the focused microwave radiation on this body area.

An advantageous variant of the local hyperthermia is magnetic hyperthermia with magnetic nanoparticles. The energy of altering magnetic field turns into internal energy of the particles leading to their heating. So the introduced magnetic material heats adjacent tissue. However, controlling the distribution of magnetic particles between healthy and diseased tissues is rather complicated, that can lead to overheating of healthy areas. One solution is to vectorize nanoparticles for targeted delivery only to the affected cells (Fig 1) [5].

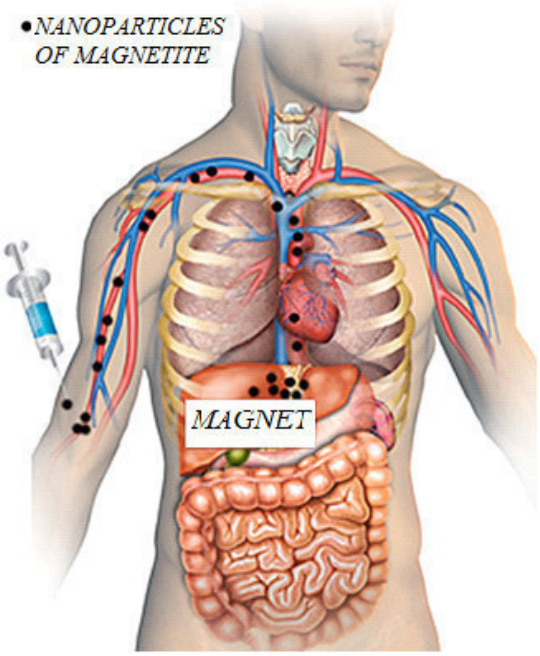


Fig. 1 scheme of targeted drug delivery

Magnetic hyperthermia has been used in fight against malignant neoplasms for more than 20 years due to the fact that some types of tumor cells in comparison with intact cells are more sensitive to elevated temperature. Nanoparticles are directed to the tumor region and then heated to 42–43 ° C in an alternating magnetic field as a result of which the tumor cells die and the healthy cells remain intact. Hyperthermia is successfully used in parallel with chemotherapy or radiotherapy, as a result the effectiveness of therapy significantly rises.

Information on whether the nanoparticles have reached their target can be provided by magnetic resonance imaging (MRI). Magnetite-based nanoparticles have MRI contrast properties, and therefore they are used not only for therapy, but also for diagnosis of tumors at the earliest stage.

However, magnetic hyperthermia is not used universally, which is associated with some problems, which primarily include the risk of vascular embolism due to the accumulation of particles within the blood vessels in the targeting area. Also the successful implementation of local hyperthermia often requires the imposition of very strong magnetic fields, which is not always possible.

This determines the conduction of scientific research aimed at optimizing the behavior of targeted magnetic nanoparticles in the body and their physical and chemical characteristics, to achieve effective accumulation in the tumor and its following destruction.

The author of this work has mastered the methods of working with cell cultures of mammals. At the next step of the work, it is planned to use magnetic nanoparticles of iron oxide with the targeted peptide for use in hyperthermia, and also to study their effectiveness.

Conclusion. Despite the fact that the phenomenon of local hyperthermia with the use of magnetic nanoparticles has its shortcomings and is not used everywhere, today it is a priority direction, as it provides an increase in the effectiveness of therapy and thereby, improves the quality of life of patients.

REFERENCES

1. Leary S. P., Liu C. Y., Apuzzo M. L. (2006) Toward the emergence of nanoneurosurgery. Part II. Nanomedicine: diagnostics and imaging at the nanoscale level. Neurosurgery. V. 58. pp. 805–823.
2. Hofmann A., Wenzel D. et al. (2009) Combined targeting of lentiviral vectors and positioning of transduced cells by magnetic nanoparticles. Proc. Natl. Acad. Sci. USA. V. 106. pp. 44–49.
3. Pershin A.G., Sazonov A.E., Milto I.V. (2008) The use of magnetic nanoparticles in biomedicine. Bulletin of the Siberian medicine №2. pp. 70–71.
4. V.N. Nikiforov (2013) Medical Applications of magnetic nanoparticles. Proceedings of the Academy of Engineering Sciences. A.M. Prokhorov. p. 24.
5. Grishechkina E. (2016) Magnetic response "bad cells". Science and Life, №12 Hyperthermia.

THE ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES AT THE GRAPHITE ELECTRODE

M.S. Petrushin, I.S. Hisamutdinov, D.O. Perevezentseva

Scientific Supervisor: Assist.prof, pH.D. D.O. Perevezentseva

Linguistic Advisor: senior lecture O.P. Kabrysheva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: : Petrushin.rabota.2017@mail.ru

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ

М.С. Петрушин, И.С. Хисамутдинов, Д.О. Перевезенцева

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Д.О. Перевезенцева

Языковой консультант: старший преподаватель О.П. Кабрышева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Petrushin.rabota.2017@mail.ru

Аннотация. *В настоящей работе было показано, что наночастицы серебра, полученные при молярном соотношении реагентов [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:1 в условии отсутствии стабилизатора с высоким молекулярным весом, обладают максимальной электрохимической активностью, что связано с неполным восстановлением ионов серебра. Этот факт соотносится с данными УФ-спектроскопии. Наночастицы серебра, полученные в избытке восстановителя при молярном соотношении реагентов [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1:5 электрохимически неактивны, что также соответствует данным УФ-спектроскопии. Увеличение активности наночастиц серебра происходит в условии увеличения диапазона изменения потенциала, что может быть вызвано образованием перекиси водорода, обладающей активационной способностью. В данной работе установлены оптимальные условия, в которых наночастицы серебра являются наиболее электрохимически активны.*

The interest of the researchers to the nanoparticles of colloidal silver (NP Ag) has recently increased due to their catalytic activity, antibacterial properties, and the possibility to use in electrochemical sensors and biosensors. Besides, the particles under discussion display high sensitivity, selectivity and low cost. However, the study on the electrochemical behavior of the system on Ag indicator electrodes, as well as their status in the solution still remains a blank research area. The mechanism of their formation is not completely understood, therefore, the aim of this work is to study both characteristics of the electrochemical oxidation and reduction of the NP Ag on the surface of a graphite electrode (GE).

The silver sols were prepared with chemical reduction of $AgNO_3$ with sodium citrate, being at the same time a reducing agent and a stabilizer at a different molar reactant ratio $AgNO_3$: $Na_3C_6H_5O_7$ = 1: 1, 1: 3, 1: 5. The obtained mixtures were heated and boiled until the characteristic color appeared. (Table 1).

Scanning electron microscopy (JSM-5500), spectrophotometry (2800 UV / VIS Spectrophotometer), cyclic voltammetry (TA-2, Tomsk) with a three-electrode cell were used to determine the characteristic of NP Ag. GE was used as an working electrode, silver chloride electrodes were used as auxiliary reference electrodes.

The surface purification of the GE was accomplished 1) mechanically and 2) electrochemically. The GE surface was modified by NP Ag under the following conditions: E = -0,8 V, t = 300 s. The voltammetric measurements were made under the following sweep ranges: E = -1,0 - +0,5 V; -1,0 – 1,0 V; -1,0 – 1,5 V. Supporting electrolytes were 0,1 M NaOH, 0,1 M phosphate buffer (pH 6,86), 0,1 M $NaNO_3$. The listed solutions were prepared with bidistilled water.

Table 1

Conditions for obtaining silver sols

№	Molar ratio $AgNO_3$:$Na_3C_6H_5O_7$	Boiling time, min	Colouring
1	1:1	20	yellow
2	1:3	20	Light Yellow
3	1:5	40	yellow
4	1:1	40	brown
5	1:3	40	brown

It is known that the physical and chemical properties are determined by the size and shape of silver particles, therefore, their shape depends on the molar ratio of the reactants [Ag] and [$Na_3C_6H_5O_6$] .

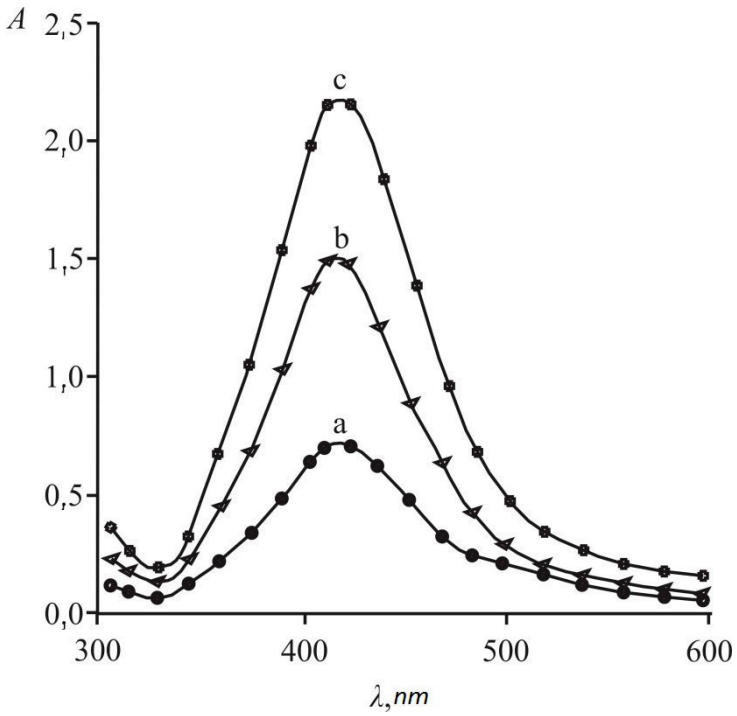


Fig.1 Optical spectra of nanoparticles of Ag, obtained with a molar ratio $AgNO_3$: $Na_3C_6H_5O_7$ = 1: 1 (a) 1: 3 (b), 1: 5 (c)

The optical spectra of silver sols (graphs a, b, c, Fig. 1) obtained in different conditions are typical absorption bands of NP Ag with λ = 416 nm – corresponding to the plasmon absorption band of NP Ag. The

intensity of the absorption spectrum in the silver sol decreases in the series: [Ag]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1: 5> 1: 3> 1: 1. The intensity of the spectrum decreases because concentration of sodium citrate decreases, therefore, the reduction process efficiency and amount of reduced ions decrease too.

It was shown that NP Ag, obtained with a molar ratio of the reactants [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1: 5, shows almost no electrochemical activity in 0,1M NaOH (Fig. 2, graphs c), and the activity decreases in the NP Ag number of the molar ratio [Ag]: [$Na_3C_6H_5O_7$]: 1: 1> 1: 3> 1: 5. This is due to the fact that an excess of sodium citrate leads to complete recovery of silver ions from the sol (1: 5). It was shown that NP Ag obtained with a molar ratio [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1: 1, is electrochemically active during all the test. NP Ag is the most electrochemically active in 0,1M NaOH.

If the potential sweep range increases, the electromechanical activity of all studied samples increases too, which is probably due to formation of H_2O_2, having activating ability.

Thus, the physicochemical properties of NP Ag were investigated. In excess of sodium citrate ([$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1: 5), the intensity of the absorption spectrum increases while the electrochemical activity of these particles decreases. With an equal molar ratio of reactants([Ag]: [$Na_3C_6H_5O_7$] = 1: 1), the values of the absorption spectrum intensity tend to be low. In the last case, the maximum of electrochemical activity is observed. It is associated with incomplete recovery of the silver ions. The optimal conditions when the NP Ag displays the highest electrochemical activity are the following: molar ratio [$AgNO_3$]: [$Na_3C_6H_5O7$] = 1: 1, 0,1 M NaOH, t = 300 s, the range of potential variation of -1,0 to + 1,5 V.

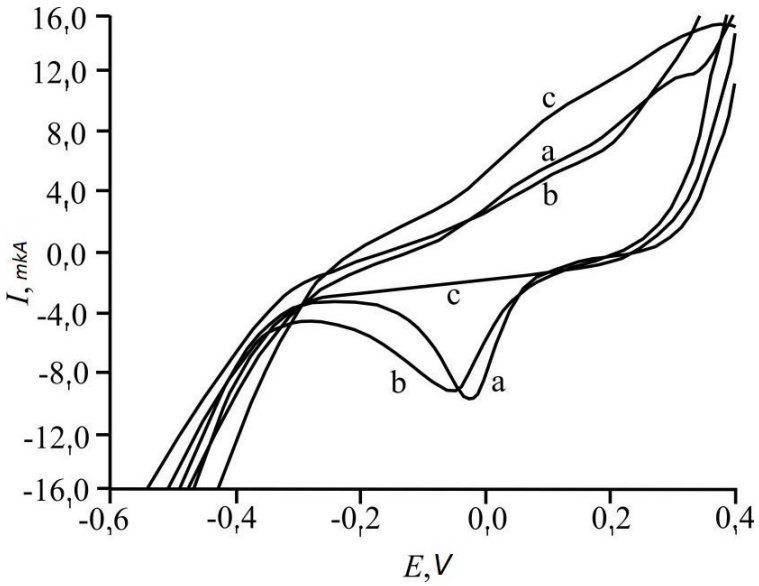


Fig. 2. Cyclic voltammograms of NP Ag, obtained at [AgNO3]: [Na3C6H5O7] = 1: 1 (a), 1: 3 (b), 1: 5 (c). Conditions

REFERENCES

1. Vertelov G.K., Olenin A.U., Lesichkin G.V. (2007). The nanoparticles in electroanalysis and biology. Journal of analytical chemistry, vol. 62, no. 9, pp. 903–915.
2. Olenin A.U., Krutyakov Ю.U., Kudrinsky A.A. (2008). Formations of the surface layer of silver nanoparticles in aqueous and aqueous-organic environ. Colloid journal, no. 70, pp. 78–84.

ПОЛУЧЕНИЕ ПАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛАТУНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕЛЬ-ЭЛЕКТРОЛИТА С НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА

Е.В. Абдульменова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eva5@tpu.ru

OBTAINING OF PATINAS ON THE SURFACE OF BRASS WITH USING OF GEL ELECTROLYTE WITH ADDING GOLD NANOPARTICLES

E.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: associate Prof., PhD in chemistry. G.V. Lyamina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eva5@tpu.ru

Abstract. *In work results of influence of concentration methacrylic copolymer in solution with gold nanoparticles on the morphology and phase composition of the brass surface are presented. It was found that increasing concentration of polymer from 10 to 20% by weight. leads to an decrease in the thickness of the coating formed on the brass and to an decrease in the corrosion resistance of the coating. It is shown that surface of brass in contact with the gel is enriched copper atoms. The resulting coatings are predominantly amorphous structure.*

Введение. Сохранение и восстановление изделий, выполненных из латуни, имеют историческую и культурную значимость. Реставрация реального объекта затруднена тем, что на поверхности уже сформирован окисленный слой, зачастую сложного минерального состава. Поэтому предварительная очистка изделия не всегда возможна, так как можно уничтожить рельеф изделия. В связи с этим поиск методов, которые позволяют проводить щадящую очистку и патинирование является актуальной задачей. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе метакриловых сополимеров [1].

В предыдущих исследованиях [1, 2] нами была показана возможность использования прессованных пленок и пленок, полученных из растворов полимеров, содержащих наночастицы золота, обработки поверхности латуни. В то же время фактор влияния концентрации макромолекул в растворе на морфологию и фазовый состав обрабатываемой поверхности остался неизученным.

Цель работы: оценить влияние содержания сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой в растворе с наночастицами золота на морфологию и фазовый состав поверхности латуни.

Экспериментальная часть. Полимерные гели на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой, наполненный полиэтиленгликолем использовали в работе в виде растворов в композиционном растворителе: метилцеллозольв, бутилацетат, толуол. Наночастицы в растворе геля получали методом лазерной абляции. Раствор полимерного геля помещали на поверхность образцов размером 1×1 см. Изменения фазового состава поверхности после контакта металла с гелем контролировали с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (XRD-7000 (Shimadzu)).

Коррозионную устойчивость полученных покрытий оценивали с использованием метода циклической вольтамперометрии. В работе использовали потенциостат-гальваностат IPC-Pro MF. Регистрацию циклических вольтамперных кривых (ЦВА) проводили трехэлектродной ячейке: электрод сравнения – насыщенный хлорид серебряный электрод, вспомогательный электрод – графитовый стержень, исследуемые образцы – латунные пластины (1х1 см), со сформированными на них патинами – использовали в качестве индикаторного электрода. Регистрацию ЦВА кривых проводили в диапазоне изменения потенциалов от –1000 до 700 мВ со скоростью развертки 10 мВ/с в трёх средах: HCl, KCl, NaOH. Морфологию образцов исследовали на оптическом микроскопе “Метам РВ-21-1”.

Результаты и обсуждение. На рис. 1. представлены результаты РФА латуни после контакта с гелем, где видно, что на всех дифрактограммах наблюдаются сигналы, отвечающие сплаву меди с цинком. При увеличении концентрации геля в растворе от 10 до 20% начинают проявляться сигналы элементной меди. Кроме того, так же можно увидеть увеличение относительной интенсивности пиков, отвечающих сплаву. Это свидетельствует об увеличении «металлической» составляющей и об обогащении поверхности атомами меди. Так как других сигналов на поверхности исследуемых объектов не обнаружено, то можно сделать вывод о том, что если покрытия и формируются, то они имеют небольшую толщину и представлены преимущественно аморфной фазой.

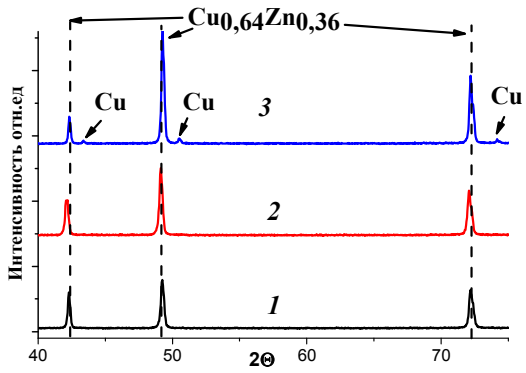


Рис. 1. РФА латуни после контакта с раствором с различной концентрацией геля: 10 (1), 15 (2) и 20 (3) %, масс. С (Au) = 32 мг/л

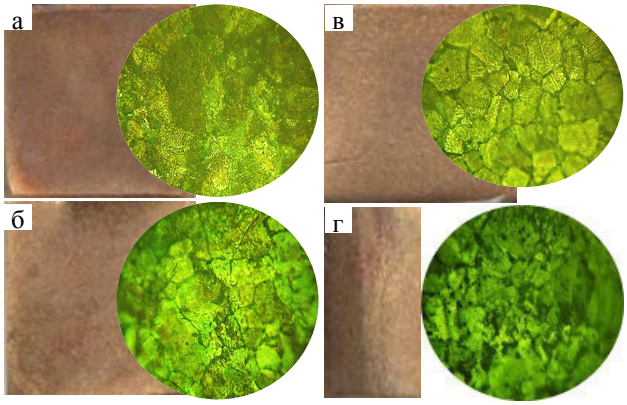


Рис. 2. Фотографии и оптические изображения латуни до (г) и после контакта с раствором с различной концентрацией геля: 10 (а), 15 (б) и 20 (в) %, масс. С (Au) = 32 мг/л

Для оценки защитных свойств покрытий, полученных с помощью гель-электролита, значения потенциалов и токов коррозии, были сопоставлены с аналогичными данными, полученными для патин, полученных из растворов по традиционной методике [2] (табл.1). Видно, что латунь обработанная гелем при первой регистрации ЦВА кривых более коррозионно устойчива во всех средах, по сравнению с выбранным эталонным образцом, о чем свидетельствуют меньшие значения токов коррозии и большие значения потенциалов коррозии. Покрытия, полученные с помощью геля, проявляют большую устойчивость в нейтральной и щелочной средах после суточной выдержки в агрессивной среде; в кислой среде уступают эталонным образцам.

При оценке влияния концентрации полимеров, было выявлено, что более эффективно проводить обработку в растворах с концентрацией 10 и 15 %. На границе раздела металл полимер проходят два конкурирующих процесса: образование окисленных форм на поверхности и диффузия ионов в матрицу

геля. К тому же с увеличением вязкости раствора геля затрудняются процессы диффузии наночастиц золота к поверхности металла из объема геля и, соответственно, уменьшается количество микрогальванических элементов, интенсифицирующих окисление.

На оптических изображениях (рис.2) видно, что процесс диффузии ионов меди и цинка в гель идет с большей скоростью, по сравнению с формированием новых фаз на поверхности латуни. Практически, в этом случае формируется самое тонкое покрытие и, как следствие, самая низкая коррозионная устойчивость. Покрытие, при котором структура латуни уже не прослеживается формируется в 10%-м растворе.

Таблица 1

Потенциалы и токи коррозии латуни после патинирования

Состав электролита	$I_{корр}$, А·10^9	$E_{корр}$, мВ	$I_{корр}$, А·10^9	$E_{корр}$, мВ
	KCl		24ч в KCl	
$KClO_3$, $Cu(NO_3)_2$, NH_4Cl	13±12	76±27	18±28	70±29
10%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	7,1±5	117±9	5±1	75±11
15%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	5,3±3	80±31	5±1	83±4
20%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	11±7	52±15	11±5	84±3
	HCl		24ч в HCl	
$KClO_3$, $Cu(NO_3)_2$, NH_4Cl	51±35	46±10	7,4±5	75±1
10%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	14±15	120±43	10±7	73±61
15%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	7±5	163±3	29±24	160±83
20%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	8±4	157±39	17±7	134±5
	NaOH		24ч в NaOH	
$KClO_3$, $Cu(NO_3)_2$, NH_4Cl	21±17	40±16	57±12	63±35
10%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	16±3	42±36	8±3	56±17
15%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	17±13	58±15	5±3	18±11
20%-й раствор - ММА, МАК, ПЭГ, Au 32 мг/л	10±8	17±18	22±19	70±39

В результате мы предлагаем использовать гель на основе сополимера метилметакрилата с метакриловой кислотой с наночастицами золота для создания равномерного, тонкого покрытия с декоративным блеском на поверхности латуни, которое сможет защитить изделие от воздействия окружающей среды. Также наш подход можно использовать для щадящей реставрации латунных объектов.

Выводы

1. Установлено, что увеличение концентрации полимера от 10 до 20%, масс. приводит к уменьшению толщины формируемого покрытия на латуни и снижению ее коррозионной устойчивости. Наибольшей коррозионной устойчивостью обладают покрытия, сформированные в растворе геля с концентрацией 15%, масс.

2. С помощью РФА показано, что при контакте с гелем поверхность латуни обогащается атомами меди, а образующиеся покрытия имеют преимущественно аморфную структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ким Е. Т., Лямина Г. В. Реставрация меди и ее сплавов полимерным гель – электролитом // Высокие технологии в современной науке и технике: тезисы докл. Всерос. конф. – Томск, 2013. – Т. 2. – С. 297–300.
2. E.T. Kim, E V Abdulmenova, G.V. Lyamina, A.Yu Godymchuk. Formation of patina on a copper surface in polyacrylate gels with gold nanoparticles // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – №98. – 2015. – P. 1–5.

СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО УПОРЯДОЧЕННОГО СИЛИКАГЕЛЯ СО СТРУКТУРОЙ MCM-41

Е.В. Вышегородцева, А.С. Горбунова

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов

Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vyshegorodtseva_elena@mail.ru

SYNTHESIS OF MESOPOROUS ORDERED SILICA WITH STRUCTURE OF MCM-41

E.V. Vishegorodtseva, A.S. Gorbunova

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vyshegorodtseva_elena@mail.ru

Abstract. *Mesoporous ordered silica with structure of MCM-41were prepared by template synthesis using sodium silicates as precursor of silica. It was shown that prepared materials had specific surface area above 1000 m^2/g and pore volume of 0,84–1,14 cm^3/g. The structure of MCM-41 formed by self-assembly of silica molecules with surfactant molecules (CTAB) possessed a hexagonal arrangement of uniformly sized mesopores of 2,5–4,0 or 3-5 nm. Thus, template synthesis allows creating stable silica with specified porous structure, which may be used as support for heterogeneous catalysts and functional nanomaterials.*

Введение. Силикагель широко используют в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов, поскольку они обладают развитой поверхностью и высокой пористостью. Пористая структура силикагелей может регулироваться как на стадии синтеза, так при последующей обработке. Основным способом получения силикагелей является золь-гель метод, основанный на формировании золя оксида кремния, чаще всего из силиката натрия или тетраэтоксисилана (ТЭОС), с последующим переводом коллоидной системы в гель. Новым подходом к синтезу силикагелей с узким распределением пор по размерам является темплатный синтез, основанный на использовании различных ПАВ (или других выгорающих добавок) в качестве темплата (шаблона) при формировании сетки геля. Таким методом получают мезопористый упорядоченный силикагель MCM-41, который имеет высокую удельную поверхность (более 1000 $м^2/г$) при объёме пор более 1 $см^3/г$, представляющий большой интерес в качестве сорбента (из-за высокой сорбционной ёмкости), носителя для катализаторов и основы для других функциональных наноматериалов [1]. Структура MCM-41 представляет собой гексагональную упаковку цилиндров оксида кремния правильной формы (рис. 1) [2]. В качестве темплата для синтеза MCM-41 используется цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), образующий в водных растворах при концентрации более 0,035 моль/л – цилиндрические мицеллы [3], определяющий направленный сбор предшественника оксида кремния с формированием упорядоченной системы гибридной композитной системы. При прокаливании в атмосфере воздуха происходит выгорание органического темплата с получением мезопористого силикагеля.

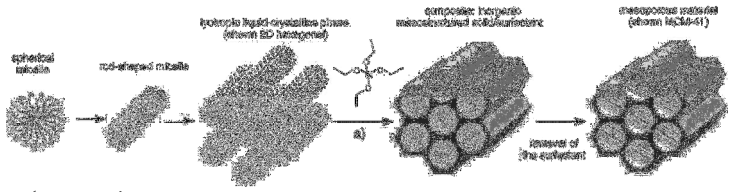


Рис. 1. Схема темплатного синтеза MCM-41 [2]

Наиболее подробно описано получение MCM-41 с использованием ТЭОС в качестве кремнийсодержащего предшественника, что обусловлено возможностью получения силикагеля высокой чистоты. Однако использование дорогостоящего ТЭОС, образование легкогорючего этанола в качестве со-продукта и другие сложности ограничивают производство MCM-41. Использование более доступного и безопасного предшественника оксида кремния – силиката натрия ($Na_2O{\cdot}nSiO_2$) – представляется перспективным для получения MCM-41, однако темплатный синтез на основе силиката натрия не достаточно изучен. Недостатком силикагелей, получаемых из силиката натрия, является наличие примеси натрия и алюминия, которые могут оказывать существенное влияние как на процессы, протекающие при синтезе силикатов, так и на структуру и свойства получаемого материала. В связи с этим, целью работы является изучение влияния условий синтеза на структуру и свойства материала MCM-41, получаемого при использовании силиката натрия в качестве предшественника оксида кремния.

Материалы и методы исследования. Синтез MCM-41 проводили в щелочной среде (pH=11–12) из водного раствора силиката натрия, полученного растворением силикатной глыбы с Si/Na=3 в воде. Синтез MCM проводили при варьировании соотношения ЦТАБ:H_2O:$Na_2O{\cdot}6SiO_2$. ***MCM-41 (1)*** получен при мольном соотношении 0,51ЦТАБ:64,78H_2O:0,015Na_2O:SiO_2 [4], ***MCM-41 (2b)*** – при соотношении компонентов 0,13ЦТАБ:532,1H_2O:0,015Na_2O:SiO_2 [5]. Полученную смесь автоклавировали при 110 °С в течение суток, сушили трое суток при температуре 50 °С, фильтровали и прокаливали при нагреве со скоростью 1 град/мин до 540 °С и выдержке при этой температуре в течение 10 часов. Силикагель ***MCM-41 (2a)*** получен при втором мольном отношении, но без проведения гидротермальной обработки.

Изучение структуры проводилось методом низкотемпературной сорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости «3Flex» (Micromeritics, USA). Величину удельной поверхности определяли по спрямлению изотермы адсорбции в координатах уравнения BET в диапазоне p/p_o 0,05–0,20, для построения распределения пор по размерам использовали метод BJH-Desorption.

Результаты. На рис. 2 приведены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для полученных силикагелей. Для всех изотерм характерна значительная величина адсорбции азота в области низких относительных давлений (< 0,1), что указывает на наличие значительного количества микропор в этих образцах. Скачок в области 0,2–0,4 p/p_o указывает на наличие упорядоченной структуры мелких мезопор, что согласуется с литературой и подтверждает получение материала со структурой MCM-41 [1]. Для изотермы силикагеля MCM-41 (1) характерно присутствие петли гистерезиса, указывающей на наличие неупорядоченных мезопор. Для всех полученных образцов характерно узкое распределение пор по размерам (рис. 2б): MCM-41(1) характеризуется наличием пор с диаметром пор 3–5нм, в структуре MCM-41(2a) и MCM-41(2b) преобладают поры диаметром 2,5–4 нм.

Для силикагеля MCM-41(1), синтезированного с большей концентрацией ЦТАБ характерны высокие значения удельной поверхности (1091 $м^2/г$) и объема пор (1,14 $см^3/г$). Средний диаметр пор

составляет 4,1 нм. Силикагели, синтезированные во втором опыте, также характеризуются ещё более высокими значениями удельной поверхности (более 1300 $м^2/г$) при чуть меньшем объеме пор (около 0,9 $см^3/г$). MCM-41(2b) отличается наибольшей степенью упорядоченности среди синтезированных силикагелей, об этом свидетельствует наиболее резкая ступень на изотерме адсорбции десорбции (рис. 2а) и наибольший объём пор при самом узком распределении (рис. 2б), что указывает на благотворное влияние гидротермальной обработки на формирование упорядоченной пористой структуры.

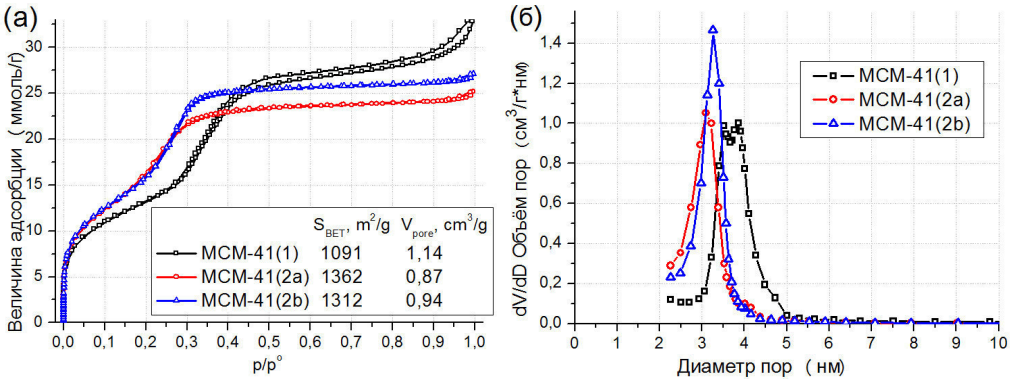


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота, удельная поверхность (S_{BET}), объём пор (V_{pore}) (а) и распределения пор по размерам(б) для синтезированных силикагелей MCM-41

Выводы. Таким образом, силикагели, полученные из силиката натрия, имеют структуру материала MCM-41. При этом образцы, прошедшие гидротермальную обработку, имеют более высокую степень упорядоченности. Механизм образования MCM-41 зависит от концентрации ЦТАБ [5]. При этом показано, что одним из путей к экономической целесообразности получения MCM-41 является уменьшение количества ПАВ, вводимого при синтезе и сокращение времени гидротермальной обработки. Оптимизация условий синтеза MCM-41 из силиката натрия, недорогого и экологичного сырья, и относительно небольшого количества ПАВ позволит получать уникальный упорядоченный наноматериал, гетерогенные катализаторы и другие функциональные материалы на его основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Taguchi A., Schüth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous and Mesoporous Materials. – 2005. – №77. – P. 1–45.
2. Gibson L.T. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air // Chemical Society Reviews. – 2014. – №43. – P.5163–5172.
3. Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш. Размеры мицелл в водных растворах цетилтриметиламмоний бромида – исследование методом ЯМР диффузометрии // Вестник казанского технологического университета. – 2009. – №6. – С.45–51.
4. Chen C.Y., Li H.X., Davis M.E. Studies on mesoporous materials. I. Synthesis and Characterization of MCM-41 // Microporous materials. – 1993. – №2. – P. 17–26.
5. Cai Q., Lin W.Y., Xiao F.S. The preparation of highly ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration // Microporous materials. – 1999. – №32. – P. 1–15.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА

Е.А. Гавриленко

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.А. Бирюков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF THE SPECTRAL-LUMINESCENCE CHARACTERISTICS OF POWDER BASED ON ZINC OXIDE

E.A. Gavrilenko

Scientific Supervisor: Ph.D. A.A. Biryukov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050

E-mail: gavrilenko2470@gmail.com

Abstract. *ZnO and ZnAlO composites were synthesized by thermal decomposition of a precursor salt, dried at 200 °C and annealed at 400 and 600 °C, respectively. It was shown that pH and temperature of synthesis has great influence on the spectral-luminescence properties of samples.*

Введение. Исключительное положение в исследовании наноматериалов занимают наночастицы полупроводниковых (ПП) соединений, которые нашли широкое применение в различных сферах жизнедеятельности человека. Так, ПП группы $A^{II}B^{VI}$ с успехом реализуются в оптике, электронике, приборах детектирования частиц и газов, биосенсорах, спинтронике, катализе и фотокатализе, медицине и др. Особое место среди данных ПП занимает оксид цинка ZnO, значительно отличающийся по своим физико-химическим характеристикам. Являясь широкозонным (Eg = 3,3 эВ) с большой энергией ионизации экситона, равной 60 мэВ [1], ZnO в чистом виде является весьма слабым ПП n-типа, проводимость которого объясняется наличием вакансий кислорода ввиду его нестехиометричности состава. Таким образом, перспективной областью исследований является модифицирование ZnO путем контролирования содержания собственных примесей или допирования переходными металлами или неметаллами. Множество работ посвящено данной проблематике, однако, точного объяснения влияния примесей на тип проводимости, оптические свойства, микроструктуру и реакционную способность на данный момент не найдено. Люминесцентные свойства порошков ZnO имеют неразрывную связь с типом и концентрацией допанта, а также методом их получения. Краевая люминесценция оксида цинка проявляется в ближней УФ-области, а также в видимой (зеленой 500—530 нм, желто-оранжевой 590—620 нм и красной 700–780 нм) области спектра. Таким образом, изучение спектров люминесценции может дать информацию об основных дефектных состояниях, отвечающих определенным пикам, например, вакансий кислорода, избытка цинка, примесей меди, марганца или кадмия.

Цель нашей работы состояла в получении порошков ZnO, а также систем типа ZnAlO методом термического разложения растворов выбранных солей без и в присутствии NH_4OH, а также

исследовании влияния термообработки синтезированных порошков на их спектрально-люминесцентные свойства.

Экспериментальная часть. Для синтеза порошков были взяты без дополнительной очистки следующие реактивы: ацетат цинка $Zn(CH_3COO)_2$, нонагидрат нитрата алюминия $Al(NO_3)_3{\times}9H_2O$, , аммиак NH_4OH концентрированный, 98% раствор этанола C_2H_5OH и дистиллированная вода.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием сканирующего микроскопа VEGA3 SBH TESCAN (Чехия) была исследована морфология поверхности порошков. Оптические свойства синтезированных образцов исследовали с использованием спектрофотометра Cary 100 Varian (Australia) с приставкой диффузного отражения в диапазоне от 200 до 800 нм с шагом 1 нм. Навески синтезированных образцов перетирали с оксидом магния (ХЧ), в соотношении 1:20 соответственно до получения однородной порошковой смеси.

Синтез порошков проводили согласно следующей схеме: приготовляли растворы солей цинка и алюминия с концентрациями, равными 0,1 М. Синтез проводился в стеклянном стакане на магнитной мешалке путем последовательного добавления растворов реагентов. Молярные соотношения ионов в реакционной смеси Zn^{2+}: Al^{3+} = 1 : 1. Этанол добавляли после введения солей металлов. В образец №1 (таблица 1) на стадии синтеза дополнительно в реакционную смесь добавляли NH_4OH, в результате чего раствор мутнел (опалесцировал), и наблюдалось незначительное выпадение рыхловатого осадка. Полученные смеси перемешивали в течение 10 минут, после осуществлялось частичное выпаривание растворителя. Далее растворы переносили в сушильный шкаф и выдерживали их при 200 °С в течение 10 ч, в результате чего были получены порошки-прекурсоры. Образцы также получали прокаливанием прекурсоров при 400 и 600 °С в муфельной печи в течение 3 ч со скоростью нагрева 10 °С/мин.

Таблица 1

Количество реагентов для синтеза порошков

№ образца	*V* ($Zn(CH_3COO)_2$), мл	*V* ($Al(NO_3)_3{\times}9H_2O$), мл	*V* (C_2H_5OH), мл	*V* (NH_4OH), мл
1	30	30	30	9
2	30	30	30	-
3	30	-	30	-

Результаты. Данные СЭМ для порошка №3 (рис. 1, а)), свидетельствуют о формировании сфероподобных частиц с широким диапазоном по размеру (до ~5 мкм), обладающих иерархической структурой (вкладка, рис. 1, а)). На заднем плане также видны округлые, так называемые хризантемоподобные частицы [2] с развитой поверхностью. Отмечено, что добавление соли алюминия на этапе синтеза принципиально меняет морфологию поверхности, приводящее к формированию пластинчатых агломератов (рис. 1, б), а при добавлении аммиака образуют еще более неоднородную структуру поверхности со множеством впадин и ступенек (рисунок 1, в)). Анализ спектров поглощения порошков №3, прокаленных при разных температурах, показал, что при увеличении температуры отжига происходит уменьшение оптической плотности, а также смещение основной полосы поглощения оксида цинка (380 нм в макросостоянии) в длинноволновую область, что, по словам авторов [3], происходит в результате спекания частиц и уменьшения ширины запрещенной зоны. При сравнении спектров

поглощения (рис. 2, а)) образцов выявлена динамика в уменьшении оптической плотности (образец №2) при добавлении соли алюминия на этапе синтеза, и появление второго пика при 311 нм, который становится доминирующим для образца №3, синтезируемым совместно с аммиаком, и соответствующим 301 нм.

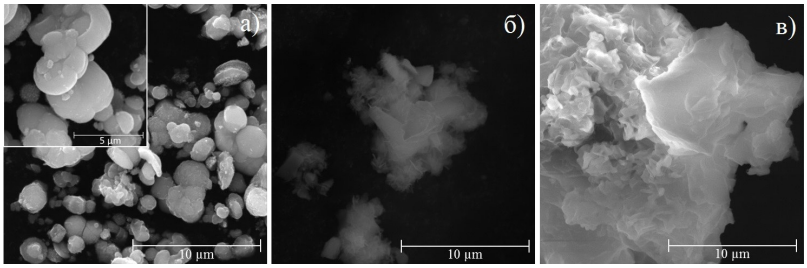


Рис. 1. СЭМ изображения порошков, полученных при 200 °С: а) образец №3; б) образец №2; в) образец №1 (таблица 1)

Иная ситуация наблюдается для порошков №1, прокаленных при разных температурах, а именно: при увеличении температуры происходит усиление пика, соответствующего ZnO (рисунок 2, б)), с последующим увеличением оптической плотности, что может быть связано с формированием новой фазы синтезированных порошков.

Выводы. Таким образом, нами были получены оксидные порошки на основе ZnO и ZnAlO и исследованы спектрально-люминесцентные свойства. Выявлено, что параметры синтеза влияют на их оптические свойства, что может быть связано с возникновением примесных фаз с увеличением температуры и изменением степени дефектности кристаллической решетки.

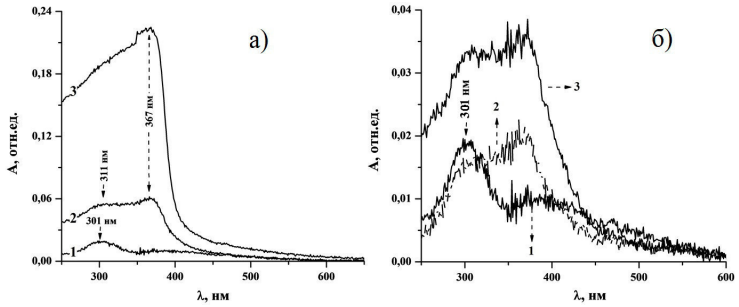


Рис. 2. Спектры поглощения: а) образцов №1, 2 и 3, полученных при 200 °С; б) образца№1, полученного при 1–200 °*C; 2*–400 °*C; 3*–600 °*C*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Franco Jr A., Pessoni H. V .S, Ribeiro P. R. T. and Machado F. L. A. Magnetic properties of Co-doped ZnO nanoparticles // J. Magn. Magn. Mater. – 2017. – V. 426. – P. 347–350.
2. Chen S.J., Liu Y.C., Lu Y.M., Zhang J.Y., Shen D.Z. and Fan X.W. Photoluminescence and Raman behaviors of ZnO nanostructures with different morphologies // J. Cyst. Growth. – 2006. – V. 289. – P. 55–58.
3. Zhang X., Qin J., Xue Y., Yu P., Zhang B., Wang L. and Liu R. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods // Sci. Rep. – 2014. – V. 4. – P. 4596–4604.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ ЛАТУНИ В ЖИДКОСТИ

Д.А. Гончарова

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: dg_va.1991@list.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF NANOPARTICLES OBTAINED BY LAZER ABLATION OF THE BRASS IN THE LIQUID

D.A. Goncharova

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: dg_va.1991@list.ru

Abstract. *Laser ablation of the brass target under pulsed irradiation of fundamental harmonic of Nd:YAG laser (1064 nm, 7 ns, 20 Hz) was realized in water and ethyl alcohol. The mixture of nanoparticles of zinc oxide, copper oxide and brass were received in the form of colloidal dispersions and nanopowders. Oxides of zinc and copper are observed, mostly, in water; while a large amount of brass nanoparticles are formed in alcohol. The obtained nanoparticles can be applied in catalysis, biomedicine and nonlinear optics.*

Введение. Наночастицы представляют собой новый тип материалов, которые могут иметь свойства отличные, как от свойств отдельных атомов и молекул, так и от свойств объемного вещества. Помимо размерных эффектов, определяющее влияние на свойства наночастиц имеет их состав. В последнее время наблюдается интерес к наночастицам сложного состава, например, биметаллическим. Если включение второго компонента вызывает синергетический эффект, то химические и физические свойства могут быть настроены путем изменения состава сплава, что позволяет регулировать свойствами наноматериалов [1]. Биметаллические наночастицы меди и цинка имеют большой интерес в области гетерогенного катализа (производство метанола, реакции конверсии водяного пара, реакции гидрирования и др.), так же они обладают антибактериальными и противогрибковыми свойствами. Синтез наночастиц сплава CuZn и интерметаллидов был реализован с использованием методов электрического взрыва, механического размола, электрического дугового разряда, жидкофазного синтеза с помощью термолиза. Импульсная лазерная абляция (PLA) в жидкости, один из перспективных и простых способов синтеза наночастиц сложного состава, в том числе из сплавов интерметаллидов. Цель данной работы – получение наночастиц методом лазерной абляции мишени латуни ($Cu_{60}Zn_{40}$) в жидкости и исследование их физико-химических свойств в дисперсиях и порошках.

Материалы и методы исследования. PLA латунной мишени ($Cu_{60}Zn_{40}$) проводилась в двух растворителях (вода и этиловый спирт) при воздействии излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Условия эксперимента и установка подробно описаны в работе [2]. Были получены дисперсии с концентрацией 200 мг/л, которые исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ) и УФ-видимой спектроскопии. При сушке на воздухе из дисперсий были получены порошки, которые были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеноструктурного анализа (РСА).

Результаты. На рис. 1*а* показаны данные ПЭМ для дисперсий, полученных PLA латуни в воде. Видно, что наночастицы имеют преимущественно прямоугольную форму, есть включения сферических частиц, с размером не более 40 нм. Стоит отметить, что при абляции меди в воде, полученные частицы имеют квадратную и прямоугольную форму, а на ПЭМ изображении, полученного при абляции цинка в воде наблюдается и прямоугольная и сферическая формы наночастиц. Для наночастиц, полученных PLA латуни в этиловом спирте характерно наличие только сферических частиц. Средний размер частиц составляет 10–15 нм.

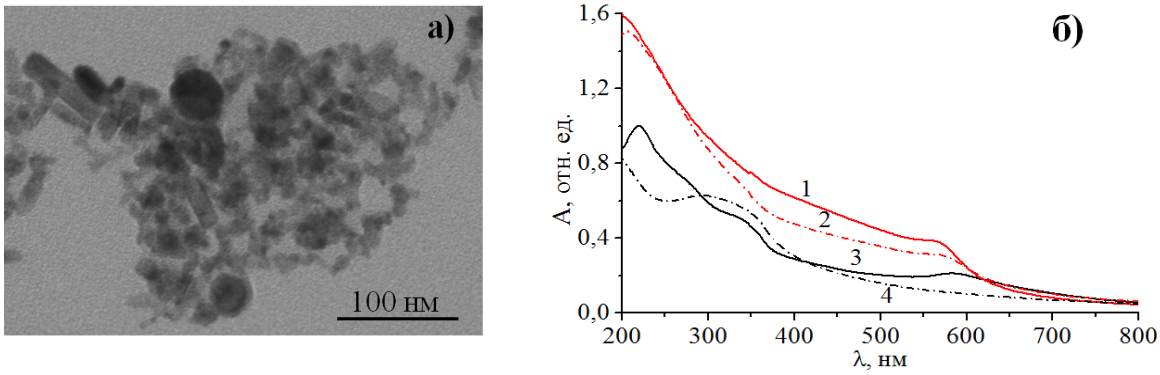


Рис. 1. ПЭМ изображение (а), спектры поглощения дисперсий (б)

Спектры поглощения, свежеприготовленных дисперсий и после 7 дней хранения, полученных PLA латуни в воде и спирте, показаны на рис. 1б. Для наночастиц приготовленных в воде (кривая 3) спектр поглощения имеет пики на 220 и 590 нм, а так же два перегиба в области 290 и 350 нм. Пик на 220 нм связан с межзонным поглощением свободных электронов металлических наночастиц меди и их переходом на уровень Ферми [3]. Пик поверхностного плазмоного резонанса меди (ППР) расположен в области 560–590 нм, однако при окислении он смещается в длинноволновую область на 600-700 нм [4]. Расположение пика ППР латуни зависит от соотношения компонентов меди и цинка, при увеличении массовой доли цинка пик смещается в длинноволновую область. Окисление латуни так же приводит к смещению и уширению пика на 600–650 нм [4]. При хранении коллоидов, приготовленных в воде, проявляется один широкий пик в области от 300 до 400 нм (кривая 4), что говорит о полном окислении частиц. Для наночастиц, полученных PLA латуни в этиловом спирте, в спектре поглощения наблюдается пик в области 570 нм (кривая 1), характерный для наночастиц латуни, возможно с присутствием оксидных фаз, так как при хранении коллоидного раствора пик смещается в длинноволновую область (кривая 2), что подтверждает дальнейшее окисление наночастиц.

Для подтверждений предположений, о фазовом составе наночастиц, порошки были исследованы методом РСА. Было установлено, что при PLA мишени латуни в воде образуются смесь оксидов меди и цинка. При окисления латуни цинк имеет большую реакционную способность, чем медь (окислительно-восстановительный потенциал для меди Cu^0/Cu^{2+} = + 0,34 В, для цинка Zn^0/Zn^{2+} = – 0,76 В), поэтому фазы оксида цинка в 2 раза больше по процентному содержанию. В образцах остается фаза латуни, но ее

количество составляет менее двух процентов. При PLA мишени латуни в этиловом спирте, так же как и в воде имеются фазы оксида цинка и оксида меди. Кроме того, обнаружено присутствие фазы латуни $Cu_{95}Zn_5$, хотя абляция проводилась для мишени $Cu_{60}Zn_{40}$. Предполагается, что изменение стехиометрии происходит из-за того, что цинк более сильно подвержен окислению и выходит из решетки малых частиц латуни.

СЭМ изображения для порошков подтверждают наличие оксидной и металлической фаз. На рис. 2а показано СЭМ изображение, подученное методом обратно отраженных электронов. Видно, что имеется более темная фаза, соответствующая фазе оксида на фоне ярких, контрастных наночастиц сплава. Похожая картина наблюдается и для наночастиц, полученых в спирте (рис. 2б), при этом фазы оксида заметно меньше, а сферические частицы гораздо крупнее.

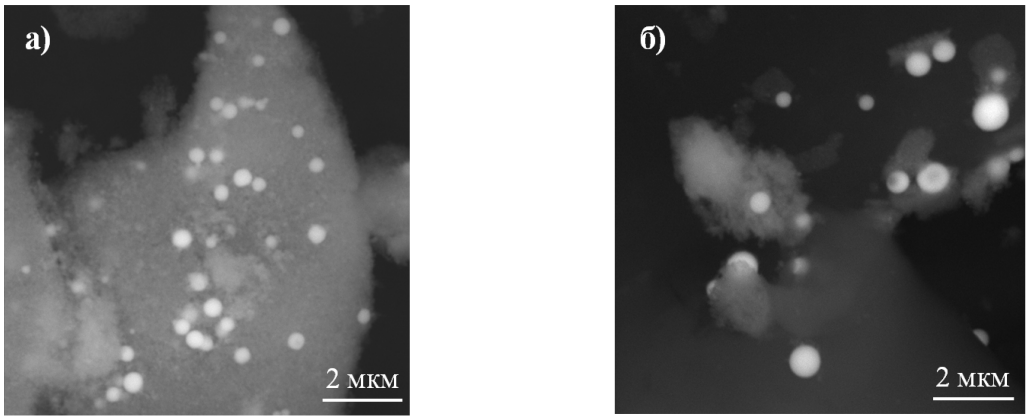


Рис. 2. СЭМ изображение в обратно отраженных электронах для порошков, приготовленных PLA латуни в воде (а) и спирте (б)

Заключение. В данной работе методом лазерной абляцией в жидкости были получены смесь наночастиц оксидов цинка и меди и латуни. Установлено, что в воде основная фаза в основном представлена наночастицыми оксидов, а в спирте наночастицами лануни. В дальнейшем будут исследованы функциональные свойства полученных наночастиц, для определения возможности их использования в нелинейной оптике (оптические лимитеры), катализе (в. т.ч. фотокатализе) и биомедицине (антибактериальные растворы и композитные материалы).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108. – № 3. – P. 845–910.
2. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 5. – С. 86–91.
3. Петров Ю.И. Кластеры и малые частицы. – М.: Наука, 1986. – 368 с.
4. Cokoja M., Parala H., Schroter M.K., Fischer R.A. et al. Nano-brass colloids: synthesis by co-hydrogenolysis of [CpCu(PMe3)] with [ZnCp*2] and investigation of the oxidation behavior of a/b-CuZn nanoparticles // Journal of Materials Chemistry. – 2006. – V. 16. – P. 2420–2428.

ОЦЕНКА ВЛИ ЯНИЯ ТОКА РАЗРЯДА НА ВЫХОД ФАЗЫ ε-Fe_2O_3

М.И. Гуков, И.И. Шаненков, А.И. Циммерман

Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: 1q1@t-sk.ru

IMPACT OF DISCHARGE CURRENT ON YIELD OF ε-Fe_2O_3 PHASE

M.I. Gukov, I.I. Shanenkov, A.I. Tsimmerman

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: 1q1@t-sk.ru

Abstract. *In this paper we investigate the impact of rate of discharge current rise on the final yield of ε-Fe_2O_3 phase content in the plasma dynamic synthesis product. It was found that the rate of discharge current rise directly influence the final product composition. The higher rate of current rise leads to the formation of the product with higher concentration of epsilon phase.*

Введение. Особенность оксида железа (III) заключается в полиморфизме, который проявляется в четырех модификациях, обладающих различными физическими свойствами: α-Fe_2O_3, β-Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 и ε-Fe_2O_3. Актуальной задачей является синтез порошков с высоким содержанием эпсилон фазы оксида железа (III) в связи с тем, что частицы этой фазы обладают исключительными магнитными свойствами. Одними из таких свойств являются ферромагнитный резонанс в террагерцовом диапазоне, а также самое высокое значение коэрцитивной силы среди всех известных оксидов металлов, что может оказаться полезным для создания на их основе современных постоянных магнитов, применяющихся для хранения информации и другой электроники. Также частицы эпсилон фазы оксида железа нетоксичны и обладают высокой стойкостью к коррозии [1, 2]. В данной работе рассматривается влияние изменения скорости нарастания тока электроразрядной плазменной струи на выход фазы ε-Fe_2O_3 при плазмодинамическом методе синтеза в системе, основанной на коаксиальном магнитоплазменном ускорителе (КМПУ), разработанном в НИ ТПУ [3]. Данный метод обладает следующими преимуществами (высокая скорость протекания реакции, низкие энергозатраты, высокие достигаемые энергетические параметры в процессе синтеза и высокая скорость охлаждения). Ранее также было показано, что с помощью данного метода возможно синтезировать продукт с достаточно высоким содержанием эпсилон фазы оксида железа (III) [4].

Экспериментальная часть. Для оценки влияния зависимости скорости нарастания тока на содержание фазы ε-Fe_2O_3 в конечном продукте была проведена серия экспериментов по получению порошкообразного оксида железа при различных энергетических параметрах системы (таблица 1). Скорость нарастания тока регулировалась путем изменения значения $U_{зар}$ (при увеличении зарядного напряжения системы происходит увеличение нарастания электроразрядного тока, формирующего плазменную струю). Стоит отметить, что значение $C_{зар}$ было выбрано одинаковым, чтобы время

протекания процессов не изменялось в широких пределах. Регистрация импульсного электроразрядного тока осуществлялась путем прямого измерения сигнала при помощи трансформатора тока (катушки Роговского), который располагался непосредственно в цепи разряда.

Таблица 1

Исходные экспериментальные данные и результаты рентгено-фазового анализа

Эксперимент №	Среда / P_0, атм.	$U_{зар}$, кВ	$C_{зар}$, мФ	$t_{имп}$, с	di/dt, А/с	Фазовый состав, масс. %		
						ε-Fe_2O_3	Fe_3O_4	α-Fe_2O_3
1	O_2 / 1,0	2,50	14,4	400	1,94	16,3	68,7	15,0
2	O_2 / 1,0	2,75	14,4	395	2,02	28,0	53,3	18,7
3	O_2 / 1,0	3,00	14,4	450	2,20	53,0	26,5	20,5

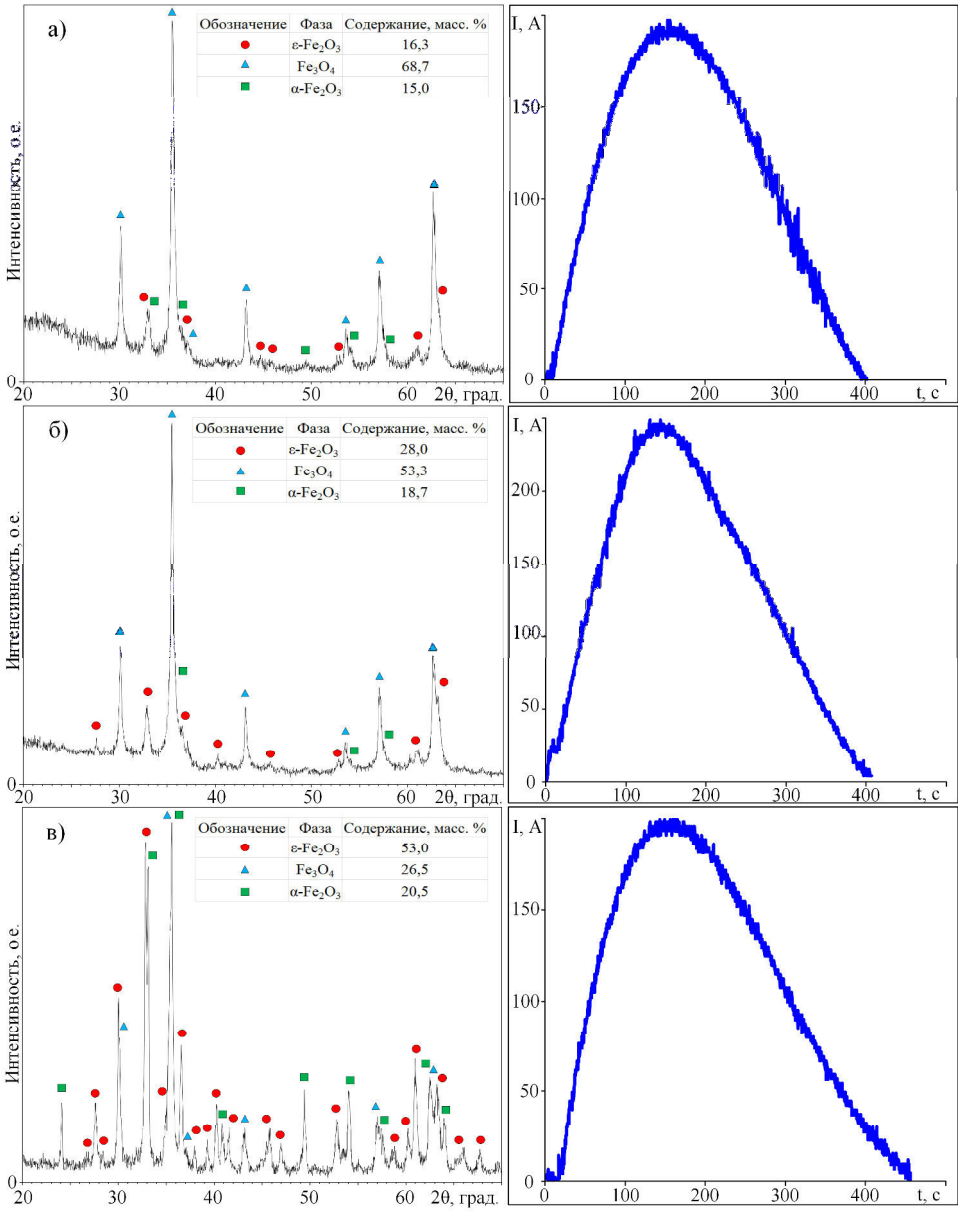


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных порошков и зарегистрированные осциллограммы токов: а) эксп. №1; б) эксп. №2; в) эксп. №3

Результаты. В результате проведения данной серии экспериментов были получены порошкообразные образцы, которые без предварительной обработки исследовались методом рентгеновской дифрактометрии на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S. Оценка количественно-фазового состава проводилась с помощью полученных рентгеновских дифрактограмм в программной среде «PowderCell 2.4» с использованием базы данных PDF 2+. Обработка полученных данных позволила установить, что с увеличением скорости энеговвода в систему, характеризуемое увеличением скорости нарастания тока, происходит заметный рост содержания эпсилон фазы (табл. 1). Увеличение скорости энерговвода непосредственно влияет на увеличение скорости плазменного потока, что приводит к возрастанию скорости распыления материала и к увеличению вероятности образования эпсилон фазы оксида железа (III), которая, как известно, может существовать только при размере частиц менее 200 нм.

На рентгеновских дифрактограммах (рисунок 1) полученных образцов отчетливо видно, что с увеличением скорости нарастания происходит значительное увеличение интенсивности пиков эпсилон фазы оксида железа (III), одновременно со значительным снижением интенсивности пиков и следов Fe_3O_4. Кроме этого наблюдается незначительный рост максимумов фазы гематита. Результаты количественно-фазового анализа состава образцов позволили установить, что при увеличении скорости нарастания тока содержание эпсилон фазы в конечном продукте можно поднять практически в три раза.

С целью получения еще более высокого значения скорости ввода энергии был проведен дополнительный эксперимент при величине зарядного напряжения 3,5 кВ. Ожидаемое увеличение скорости энерговвода привело к выходу из строя электродной системы плазменного ускорителя из-за возросших динамических воздействий на основные узлы конструкции и загрязнению конечного продукта.

Заключение. Таким образом, согласно результатам серии проведенных экспериментов, можно утверждать, что увеличение скорости нарастания тока электроразрядной плазменной струи (от 1,94 А/с до 2,2 А/с) при плазмодинамическом методе синтеза в системе, основанной на КМПУ, приводит к увеличению содержания эпсилон фазы оксида железа (III) (от 16,3 % до 53 %) в синтезированном порошке. При этом, установлено, что величина скорости энерговвода в систему ограничивается величиной механической прочности узлов КМПУ к динамическим воздействиям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gich M. Magnetoelectric coupling in ε-Fe_2O_3 nanoparticles [Electronic version] // Nanotechnology – *2006*. – *Vol.* 17. P.. 687–691.
2. Tucek J., Zboril R., Namai A., Ohkoshi S. An advanced nanomaterial exhibiting giant coercive field, millimeter-wave ferromagnetic resonance, and magnetoelectric coupling [Electronic version] // Chemistry of Materials. – 2010. – Vol. 22. – *P*. 6483–6505.
3. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – 6с.
4. Sivkov A., Naiden E., Ivashutenko A., Shanenkov Plasma dynamic synthesis and obtaining ultrafine powders of iron oxides with high content of ε-Fe_2O_3 [Electronic version] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 405. – P. 158–168.

ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕРВОВИТНОЙ ПЛЕНКИ

Е.Г. Дроган

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Бурлакова

Донской государственный технический университет,

Россия, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1, 344000

E-mail: ekaterina.drogan@gmail.com

TRIBOTECHNICAL OPPORTUNITIES AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE SERVICE FILM

E.G. Drogan

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Burlakova

Don State Technical University

Russia, Rostov-on-Don, sq. Gagarina, 1, 344000

E-mail: ekaterina.drogan@gmail.com

Annotation. *The influence of the nature of the carboxylic acid in the composition of the lubricant composition on the tribotechnical characteristics of the copper-steel friction pair is shown. Optimum concentrations of carboxylic acids serving as a lubricating composition have been determined, which make it possible to bring the friction system into selective transfer mode and the technical parameters of tribological tests. It was found that when frictional contact in the "copper-aqueous kapronic acid-steel alloy" system, the friction coefficient reduces to 0.07. In this case, the hardness of the copper film formed on the surface of the steel sample decreases, which may indicate its plasticity. At the same time, the film's roughness is reduced to 26 nm.*

Введение. В настоящее время, многие вопросы, связанные со снижением износа деталей машин и механизмов, остаются нерешенными [1]. Это зависит от различных как физических, так и химических взаимодействий сопряженных поверхностей фрикционных систем, которые влияют на процесс трения [2]. Решающую роль при этом играет состояние поверхностей скольжения с точки зрения твердости и шероховатости [3].

Исследованы триботехнические возможности пары трения сплав меди - сталь в присутствии систематического ряда карбоновых кислот в ряду C_1–C_6, а также изучены механические свойства сервовитной пленки, формирующейся в системе «сплав меди – водный раствор карбоновой кислоты - сталь».

Материалы и методы исследования. Трибологические испытания пары трения сплав меди-сталь проводили на машине трения торцевого типа АЕ-5. В качестве смазочной среды выступали водные растворы одноосновных карбоновых кислот (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, валериановая, капроновая) с концентрацией 0,05, 0,1, 0,2 моль/л при нагрузке 98 Н. Для определения элементного состава сервовитной пленки использовали качественный рентгенофазовый анализ (РФА) по методу порошка, который выполняли на дифрактометре ARL`XTRA в фильтрованном Cu K_α излучении с длиной волны 1,540562 Å в интервале от 5º до 90º при скорости сканирования 5º/мин. Топографию

поверхности и шероховатость пленки исследовали с использованием атомно-силовой микроскопии на FFM PHYWE. Механические свойства образующейся на стальной поверхности образца при трении сплава меди по стали сервовитной пленки определяли с помощью инструментального наноиндентирования, выполненного на оборудовании РЦКП НОЦ «Материалы» на твердомере Nanotest 600[1] с использованием индентора Берковича с алмазным наконечником при постоянной температуре с приложением нагрузки 5 мН.

Результаты. Обнаружено, что при фрикционном взаимодействии пары трения сплав меди – сталь в водных растворах карбоновых кислот на поверхности стального диска формируется сервовитная пленка. Изучение длительной эволюции коэффициента трения в водных растворах одноосновных карбоновых кислот показало его снижение в ряду кислот при переходе от муравьиной к капроновой кислоте (при увеличении количества атомов углерода в основной цепи молекулы) до 0,007, рис. 1. При этом, как следует из результатов атомно-силовой микроскопии, шероховатость сервовитной пленки на поверхности стального образца уменьшается до 26 нм, а ее сплошность увеличивается [4].

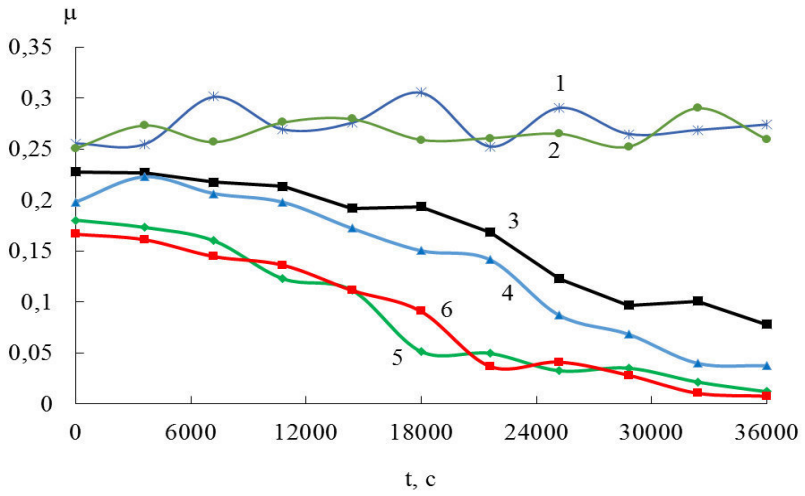


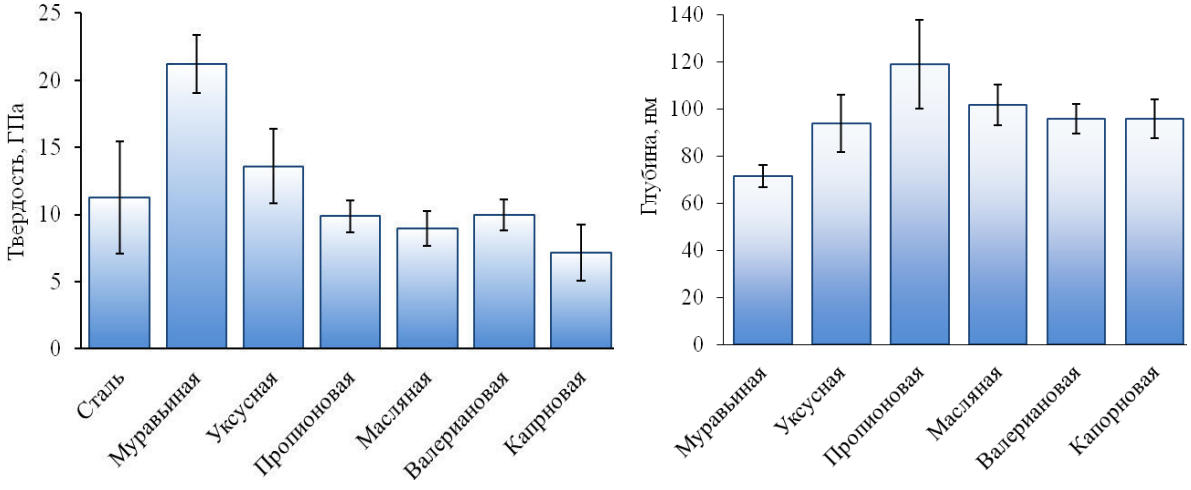
Рис. 1. Эволюция коэффициента трения в системе «латунь-водный раствор кислоты-сталь», С = 0,1 моль/л. 1 – муравьиная кислота; 2 – уксусная кислота; 3 – пропионовая кислота; 4 – масляная кислота; 5 – валериановая кислота; 6 – капроновая кислота

Обнаружено в результаты длительных трибологических исследований, что оптимальной концентрацией кислоты, обеспечивающей переход системы в режим избирательного переноса в составе смазочной композиции составляет 0,1 моль/л для всех кислот.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной фазой сервовитной пленки является медь, причем концентрация ее на поверхности стального образца при переходе от C_1 к C_6 увеличивается. Исследование механических свойств с помощью наноиндентирования [5] показали уменьшение твердости формирующейся на поверхности стального образца сервовитной пленки при фрикционном контакте латуни и стали 40Х в водных растворах кислот в ряду при переходе от муравьиной к капроновой кислоте, рис. 2а., что может быть обусловлено увеличением ее пластичности. Как видно из

[1] (http://nano.donstu.ru)

рис. 2б, глубина вдавливания индентора увеличивается при переходе от муравьиной к пропионовой кислоте. Для ряда кислот масляная – валериановая – капроновая она остается практически неизменной и составляет порядка 100 нм.



а б

Рис. 2. Результаты наноиндентирования а – зависимость твердости пленки от природы карбоновой кислоты в составе смазочной композиции, б – зависимость глубины внедрения индентора от природы карбоновой кислоты в составе смазочной композиции

Заключение. Таким образом, обнаружено влияние природы карбоновой кислоты на трибологические свойства пары трения сплав меди - сталь, а также механических свойства сервовитной пленки, формирующейся при трении в системе «латунь – водный раствор кислоты - сталь».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаркунов, Д. Н. Триботехника (износ и безызносность) / Д. Н.Гаркунов. — Москва: Издательство МСХА, 2001 – 616 с.
2. Бурлакова, В.Э. Трибоэлектрохимия эффекта безызносности / В.Э. Бурлакова. – Ростов н/Д: Издательский центр ДГТУ, 2005. – 209с.
3. Wieleba W. The statistical correlation of the coefficient of friction and wear rate of PTFE composites with steel counterface roughness and hardness / W. Wieleba // Wear. – 2002 (252). – P. 719–729.
4. Бурлакова В.Э. Влияние природы органической компоненты на триботехнические свойства системы «бронза-водный раствор карбоновой кислоты-сталь» / В.Э. Бурлакова, А.А. Новикова, А.А. Калиниченко, Е.Г. Дроган // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. – 2015. – Т.15(84). – №4. – С. 41–47
5. Садырин Е.В. Исследование механических и микрогеометрических характеристик покрытия TiN на подложке из стали 40Х, нанесенного методом ионно-плазменного напыления / Е. В. Садырин, Б. И. Митрин, Л. И. Кренев, С. М. Айзикович // Вестник Дон. гос. техн. ун-та. – 2015. – №4 (83). – С. 37–45.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ДОПИРОВАННОГО МАРГАНЦЕМ, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МЕДИЦИНЕ

О.А. Злыгостева[1], А.В. Мышкина[1]

Научный руководитель: д.т.н. С.Ю. Соковнин[1,2]

[1]Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19,620002

[2]Институт электрофизики УрО РАН,

Россия, г. Екатеринбург, ул.Амундсена, 106, 620016

E-mail:zlygosteva13@mail.ru

THE RESEARCH OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE MANGANESE-DOPED MESOPOROUS SILICA NANOPARTICLES TO ANALYZE THE APPLICABILITY IN THE MEDICAL FIELD

O.A. Zlygosteva[1], A.V. Myshkina[1]

Scientific Supervisor: Dr. S.U. Sokovnin[1,2]

[1]Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin,

Russia, Ekaterinburg, Mira St., 19, 620002

[2]The Institute of Electrophysics UD RAS,

Russia, Ekaterinburg, Amundsen St., 106, 620016

E-mail:zlygosteva13@mail.ru

Abstract. *The manganese-doped mesoporous silica nanoparticles were obtained by the physical method of electron beam evaporation that mostly determined the properties of the system and its high porosity. During the study it is shown that the aqueous suspensions with nanoparticles with sodium citrate after ultrasonic bath is more stable and is suitable for further applications for the targeted drug delivery.*

Введение. Чувствительность свойств наноматериалов к допированию различными добавками и к варьированию метода получения позволяет достичь разнообразия свойств и, следовательно, применений в пределах одной и той же исследуемой системы.

Применение мезопористого диоксида кремния, допированного диоксидом марганца в медицинской и фармацевтической сфере. Аморфный мезопористый диоксид кремния используется для иммобилизации ферментов: увеличение их стабильности за счет инкапсулирования в порах наночастиц[1]. Допирование данной системы диоксидом марганца, обладающим магнитными свойствами, является перспективным для применения в качестве контрастирующего агента для магнитно-резонансной томографии. Марганец является необходимым для нормального функционирования микроэлементом, поэтому в концентрациях ниже токсического порога не должен вызывать негативного биологического действия. Существуют исследования по использованию наночастиц в качестве антибактериального покрытия для имплантируемых устройств и протезов. При изучении условий создания оксидативного стресса нанопорошками с различными допантами появляется возможность использования исследуемых нанопорошков в качестве антибактериального средства [2].

Исследуемый нанопорошок является перспективным в фармацевтической сфере для направленной доставки лекарств. Диоксид кремния по своей аморфной природе биоинертный к клеточным структурам, что позволяет использовать его в качестве основы-переносчика для присоединения лекарственного средства. Диоксид марганца может служить в качестве «навигатора», реагирующего на различные эндогенные и экзогенные раздражители, такие как значение pH, температура, ультразвук, магнитное поле [3].

Методика получения. Методы получения наноразмерных частиц классифицируются на химические и физические. При использовании физических методов можно контролировать размер, состав наночастиц, а химические методы отличаются большей производительностью.

В основу химических методов положен синтез с использованием поверхностно – активных веществ, формирующих упорядоченную конструкцию, которая является темплатом для диоксида, с дальнейшим удалением данной основы.

Для приготовления нанопорошкаSiO_2-MnO_2, исследуемого в работе, использовалась смесь диоксидов кремния (AEROSIL 90) и марганца (ГОСТ 4470-79), массовая концентрация диоксида марганца составляла 0,1, 1, 3, 5 %. Порошки были перетёрты в фарфоровой ступке и спрессованы в мишени на ручном прессе. Приготовленные мишени были испарены импульсным электронным пучком в газе низкого давления на установке НАНОБИМ-2 в Институте электрофизики УрО РАН [4].

Анализ физических свойств системы. Методом BET, основанным на анализе изотермы адсорбции азота поверхностью исследуемого образца, на установке Tristar 3000 получены значения пористости и площади удельной поверхности нанопорошка. Полученные результаты характерны для мезопористых материалов, что подтверждается средним размером пор, равным 22,6 нм. Площадь удельной поверхности исследуемой системы увеличилась с 73,6 $м^2/г$ до 176,3 $м^2/г$ при увеличении концентрации допанта диоксида марганца с 0,1 до 5 % (*Таблица 1*). Для реализации направленной доставки лекарств требуются наночастицы с максимальным объемом пор, таким образом, наиболее подходящей является 3 % концентрация допанта MnO_2.

Таблица 1

Физические свойства нанопорошков SiO_2-MnO_2, полученные методом BET/BJH

Содержание MnO_2, %	Размер пор, нм	$S_{уд}$, $м^2/г$	Объем пор, $см^3/г$
0,1	20,6	75,78	0,36
1	(анализ не получился из-за малой массы образца)		
3	26,4	134,18	0,88
5	20,8	176,35	0,52

Используя метод синхронного термического анализа на установке Demo-STA 409 PC/4/H, для всех образцов получены типичные TG-DSC-кривые (*Рис.1, слева*), установлена термическая стабильность нанопорошка и отсутствие фазовых превращений в диапазоне температур от 40 до 1400 °C. По термограммам зафиксирован прирост массы до 50 %, что может быть связано с окислением восстановленного при испарении кремния и с плавлением наиболее мелких наночастиц.

Методика приготовления водной суспензии наносистемы. Нанопорошки мезопористого диоксида кремния, допированного марганцем, мало растворимы в воде. Для исследования стабильности

были приготовлены водные суспензии без стабилизатора в концентрации нанопорошка, равной 500 мг/мл и с добавлением стабилизатора – цитрата натрия в концентрации 1:1 с нанопорошком. Для достижения однородности приготовленные суспензии были озвучены в ультразвуковой ванночке в течение 40 минут. Был проведен анализ зависимости относительной оптической плотности суспензий от времени на спектрофотометре Экрос ПЭ-5300ВИ. Полученные зависимости (*Рис. 1, справа*) показали осаждаемость суспензий с добавлением стабилизатора около 15 % от массы в течение 40 минут измерений. При условии внесения суспензии в клеточную среду непосредственно после озвучивания, суспензию можно считать гомогенной.

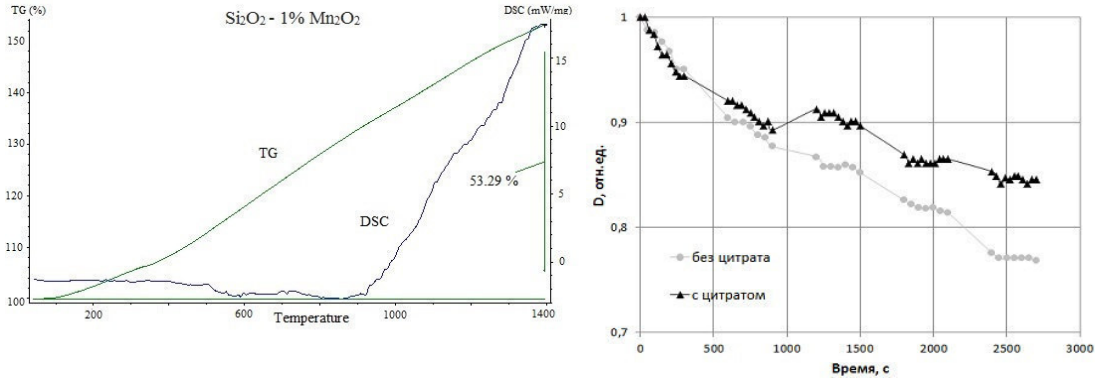


Рис.1. Слева - TG-DSC-кривые нанопорошка SiO_2-1% MnO_2. Справа - зависимости относительной оптической плотности D суспензий нанопорошка от времени

Вывод. Полученные данные о мезопористом порошке диоксида кремния, допированного диоксидом марганца, могут быть использованы для дальнейших исследований применения нанопорошка для создания системы направленной доставки лекарственных веществ. Изучение селективности накопления нанопорошка, органо-/ туморотропности, а также выбор эндогенных и экзогенных раздражителей, при воздействии которых будет происходить реакция выщелачивания ионов марганца и/ или высвобождение лекарственных веществ является основным вектором развития дальнейших исследований.

Благодарность: В.Г. Ильвесу – получение НП, Т.М. Деминой – проведение анализов физических свойств – г. Екатеринбург, Институт электрофизики УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barrabino A. Synthesis of mesoporous silica particles with control of both pore diameter and particle size, Master of Science Thesis in Materials and Nanotechnology program, Sweden, 2011. – С. 7–19.
2. Wang L., Hu C., Shao L. The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future // International Journal of Nanomedicine. – 2017. – С. 1–23.
3. Song Y., Li. Y., Xu Q. et al. Mesoporous silica nanoparticles for stimuli- responsive controlled drug delivery: advances, challenges, and outlook // International Journal of Nanomedicine. – 2016. – С. 1–24.
4. С.Ю. Соковнин, В.Г. Ильвес Применение импульсного электронного пучка для получения нанопорошков некоторых оксидов металлов. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 316 с. ISBN 978-5-7691-2298-9.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КРЕМНИЙ СОДЕРЖАЩИХ ФАЗ В СИЛУМИНАХ

Л.А. Казанцева[1], Н.А. Попова[2], М.П. Калашников[3]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

[3]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск. Пр. Ленина, 34, 634050

E-mail: kazantseva2911@mail.ru

FEATURES STRUCTURAL-PHASE STATE SILICON CONTAINING PHASE IN SILUMINS

L.A. Kazantseva[1], N.A. Popova[2], M.P. Kalashnikov[3]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Tomsk State University of Architecture and Building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

[3]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: kazantseva2911@mail.ru

Abstract. *The structural features of the formation of the silicon-containing particles of the alloy in the eutectic crystallization AK7ch. The crystallization of the alloys carried out throw adding of the mixture of ultrafine powders (TiO_2 and ZrO_2) and cryolite (Na_3AlF_6). It has been established that the introduction of a mixture of oxides promotes leads to uniform distribution of eutectic regions. The elemental composition of the ternary phases was established α-(Al_2FeSi) и β-(Al_5FeSi). The silicon particles have a spherical form and ternary phases have a laminar structure.*

Введение. Алюминиевые сплавы характеризуются высокой удельной прочностью, способностью сопротивляться динамическим нагрузкам и хорошей технологичностью. Среди алюминиевых сплавов важное место занимает силумин: алюминиево-кремниевый (Al-Si) сплав. Силумины отличаются высокой технологичностью, обладают хорошими литейными свойствами [1]. Силумины не содержат дорогостоящих легирующих элементов и характеризуются широким диапазоном структурно-фазовых характеристик. Модифицирование силуминов является наиболее перспективным способом в повышении функциональных свойств конструкционных материалов. Актуальным направлением в области модифицирования является применение ультрадисперсных частиц различных химических составов [2, 3]. При таком модифицировании частицы порошка, благодаря малому размеру, хорошо усваиваются расплавом, равномерно распределяются по объему и в дальнейшем являются центрами кристаллизации [4]. Целью работы являлось изучение влияния модифицирующей смеси на основе ультрадисперсных порошков оксидов тугоплавких металлов и криолита на структурно-фазовое состояние эвтектической смеси сплава АК7ч формируемой при кристаллизации расплава.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования был сплав марки АК7ч (химический состав – по ГОСТ 1583-93). При модифицировании сплава АК7ч применяли модифицирующую смесь на основе ультрадисперсных порошков (УДП) оксидов тугоплавких металлов и криолита со средним размером частиц $d_{ср}$=0,7 мкм (следующего состава масс.%: 46,5 F; 14,3 O; 11,6 Na; 9,6 Al; 6,7 Zr; 5,8 Ti; 3,3 K; 2,2 Ca). Контрольным образцом служил немодифицированный (исходный) образец сплава АК7ч. Микроструктуру сплавов, локализацию фаз исследовали просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ, микроскоп «ЭМ-125» при ускоряющем напряжении 120 кВ, микроскоп «JEM-2100F» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для идентификации фазового состава областей на границе матричных зерен и в местах скопления эвтектической смеси был проведен ПЭМ анализ с приставкой «JEOL» для энергодисперсионного спектрального микроанализа.

Результаты. Ранее в работах [5-6] показаны результаты рентгенофазового анализа (РФА), из которых следует, что исходные отливки представляют собой твердый раствор α-Al, в котором содержатся фазы β-Si, α-(Al_2FeSi) и β-(Al_5FeSi). Результаты РФА подтверждаются исследованиями растровой электронной микроскопии (РЭМ), по данным которой фазы α-(Al_2FeSi) и β-(Al_5FeSi) хорошо просматриваются в режиме обратно рассеянных электронов (режим *BSE*, фазового контраста).

Железосодержащие трехкомпонентные интерметаллические фазы характеризуются преимущественно пластинчатой формой. Более подробные исследования микроструктуры сплава с помощью ПЭМ показали, наличие Fe-содержащих фаз, которые имеют пластинчатую (иглообразную) форму и выделяются во время кристаллизации эвтектики, их длина может достигать ~ 20 мкм (рис. 1,2). В ходе индицирования микродифракционной картины был установлен локальный химический состав Fe-содержащей фазы и соответствует α-Al_2FeSi (рис.1г.).

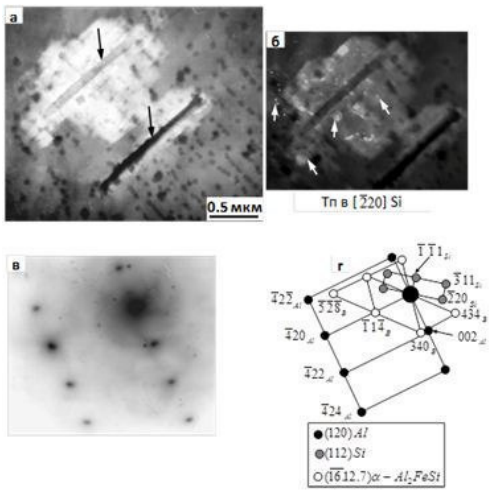


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение исходного состояния сплава АК7ч: Зерно Al: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение, полученное в рефлексе [-220] Si; в – микродифракционная картина участка (а); г – её индицированная схема. Пластинчатые частицы α-Al_2FeSi отмечены на (а) черными стрелками, округлые частицы Si на (б) – белыми

При проведении локального энергодисперсионного спектрального микроанализа (рис.2) обнаружено, что в эвтектической области присутствуют фазы α (Al)-твердый раствор, Si, Fe-содержащие

фазы. Фаза β-Al_5FeSi имеет форму грубодисперсных столбчатых пластин и может входить в эвтектику (α (Al)+ Si+β).

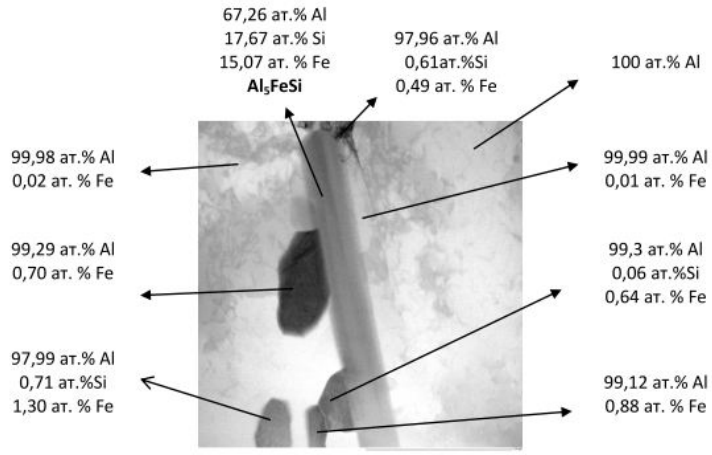


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение сплава АК7ч после введения 0,4 масс.% УДП. Представлен элементный состав локальных областей.

Заключение. ПЭМ была установлена микроструктура фаз выделяемых в эвтектической области. Кроме алюминиевой матрицы и Si в силумине присутствуют избыточные пластинчатые фазы, содержащие железо. Трехкомпонентные железосодержащие фазы имеют пластинчатую форму и соприкасаются с отдельными выделениями α-фазами Al. Фазы, содержащие железо α-Al_2FeSi, β-Al_5FeSi практически не изменяют свою морфологию в результате модифицирования. Выделения трехкомпонентных фаз вызывают сильные напряжения кристаллической решетки в алюминиевой матрице.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Линецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов.- М.: Металлургия, 1980. – 316 с.
2. Li Q., Xia T., Lan Y., Zhao W., Fan L., Li P. Effect of in situ γ-Al_2O_3 particles on the microstructure of hypereutectic Al–20% alloy // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 577. – P. 232.
3. Molina C.M., Valdes A.F., Valdez R.M., Torres J.T., Rosales N.R., Estrada R.G. Modification of Al–Si alloys by metallothermic reduction using submerged SrO powders injection // Mater. Lett. – 2009. – Vol. 63. – P. 815.
4. Чернега Д.Ф., Могилатенко В.Г. Влияние дисперсных тугоплавких частиц в расплаве на кристаллизацию алюминия и силумина // Литейн. пр-во. – 2002. – № 12. – С. 6.
5. A.P. Zykova, L.A. Kazantseva, I.A. Kurzina, V.Kh. Dammer, A.V. Chumaevaskii. Influence of the Modifying Ability of Various Compositions on the Microstructure and Properties of the AK7ch Alloy // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2015. – Vol. 56. – No. 6. – P. 593–598.
6. A.P. Zykova, L.A. Kazantseva, I.A. Kurzina. The effect of ultrafine powders on the structural formation processes and mechanical properties of Al–7%Si alloy // AIP Conference Proceedings. – 2016. – P. 3–7.

УМЕНЬШЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА АДСОРБЦИИ АМИНОКИСЛОТ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ

Ю.В. Папина

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: papinayuliya@gmail.com

DECREASE OF ADSORPTION COEFFICIENT IN WATER SUSPENSIONS OF INDUSTRIAL NANOPOWDERS

Yu.V. Papina

Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina avenue, Tomsk 634050 Russia

E-mail: papinayuliya@gmail.com

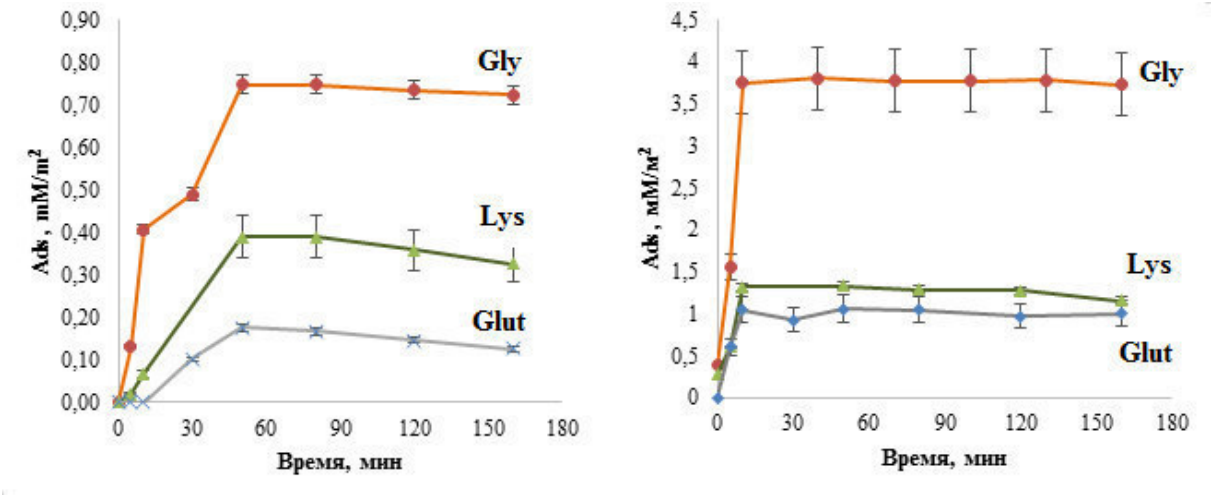
Abstract. *Applications of industrial nanopowders are limited by the lack of information about their adsorption properties in aqueous solutions of surfactants. The adsorption coefficient of aminoacetic acids in aqueous suspensions of nanosized (40 nm) and microsized (200 nm) ZnO particles was determined in the research. It has been experimentally shown that the coefficient of surfactant adsorption depends on the aging time, the nature of the surfactant and the size of the particles being studied. An increase of the adsorption coefficient is characteristic for all particles through the series "glutamic acid-lysine-glycine". As the specific surface area of plasma-chemical particles increases, the adsorption coefficient decreases: at 60-min exposure in the "Glut-Lys-Gly" series, the Ads coefficient is "0,3–0,7–1,5 mM/m^2" and "0,9–2, 6–7,5 mM/m^2 for ZnO-40 and ZnO-200, respectively. Non-ionic glycine is most efficiently adsorbed and more easily retained by the surface of highly dispersed zinc oxide particles.*

Введение. Возможности применения водных суспензий нанопорошков в промышленности и медицине ограничены склонностью высокодисперсных частиц к агрегации при попадании в жидкие среды [1]. Наиболее эффективным способом сдерживания коагуляции твердых частиц является создание адсорбционного слоя на их поверхности из поверхностно-активных веществ (ПАВ). На сегодняшний день показана достаточно высокая адсорбционная активность промышленных нанопорошков по отношению к карбоновым кислотам [2–4]. Создание устойчивых гидрозолей наночастиц с использованием низкомолекулярных аминокислот перспективно для медицинских, косметических и пищевых применений, так как они не токсичны и являются компонентами многих биологических жидкостей. Однако, в литературе данных о физико-химической природе взаимодействия в системе «наночастица-ПАВ» недостаточно. В то время, как изучение адсорбционных, дисперсионных и электрокинетических свойств наночастиц в растворах различных ПАВ позволит разработать методики их диспергирования для промышленного применения.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны порошки ZnO, полученные плазмохимическим методом, со средним размером частиц (по данным просвечивающей

электронной микроскопии): 40/51 нм (образец ZnO-40, удельная поверхность - 26,8 м^2/г) и 178/234 нм (ZnO-200, удельная поверхность - 5,1 м^2/г), . В качестве ПАВ выбраны карбоновые аминокислоты: аминоуксусная кислота (глицин), глутаминовая кислота и лизин неионогенная, анионогенный и катионогенный ПАВ, соответственно. В работе выдерживали образцы в водных суспензиях с концентрацией наночастиц 0,02 г/мл на основе 1М растворов аминокислот (раствор глутаминовой кислоты подщелачивали добавкой NaOH в соотношении 1:1 М). Кривые адсорбции снимали в течение 3 часов (время достижения максимальной адсорбции ПАВ). Эксперимент проводили при температуре 25 °С в закрытых емкостях с постоянным перемешиванием суспензий на магнитной мешалке со скоростью 700 об/мин в течении 160 минут. Периодично отбирали аликвоту суспензии, разделяли центрифугированием (центрифуга Sigma 1-14, 10 минут, скорость 10000 об/мин), и полученный центрифугат исследовали с помощью ИК-Фурье спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Thermo Nicolet 6700). Эксперимент проводили дважды. Для расчета коэффициента адсорбции ПАВ на поверхности наночастиц (Ads, мМ/м^2) использовали методику, описанную в работе [5].

Основные результаты. Согласно экспериментальным данным коэффициент адсорбции выбранных ПАВ зависит от времени выдерживания, природы ПАВ и размера исследуемых частиц.



а) б)

Рис. 1. Изменение коэффициент адсорбции ПАВ (Ads) на поверхности наночастиц: а) ZnO-40 б) ZnO-200; Gly – аминоуксусная кислота, Lys – лизин , Glut – глутаминовая кислота

Показано, что независимо от типа ПАВ максимальное значение Ads при выбранных условиях достигается за 50 минут для ZnO-40 (рис.1а) и за 10 минут для ZnO-200 (рис.1б). Однако, уменьшение величины удельной поверхности адсорбентов способствует уменьшению скорости адсорбции на данном этапе. Адсорбция ПАВ на поверхности нанонаноразмерных частиц протекает медленнее, чем у микроразмерных, что, вероятно, связано с более активной агрегацией наночастиц, способствующей уменьшению рабочей поверхности частиц, участвующей в адсорбции молекул из раствора. При более длительном проведении эксперимента наблюдается достижение некоторого равновесия или незначительная десорбция ПАВ.

Экспериментально продемонстрировано, что в ряду «*Glut – Lys – Gly*» коэффициент Ads увеличивается, при этом тенденция сохраняется независимо от исходного размера сухих порошков. Например, при 60-минутной экспозиции в ряду «*Glut – Lys – Gly*» коэффициент Ads составляет «0,3 – 0,7 – 1,5 мМ/м^2» и «1,05 – 2,6 – 7,5 мМ/м^2» для ZnO-40 и ZnO-200, соответственно. Очевидно, что с уменьшением размера частиц при выбранных условиях уменьшается эффективность сорбции. Также размерные свойства ZnO повлияли на интенсивность десорбции ПАВ: на поверхности нанозмерного оксида цинка десорбция протекает активнее. Так, в ряду ПАВ «*Glut – Lys – Gly*» наблюдали уменьшение коэффициента Ads для образца ZnO-40 на «29 – 16 – 4 %» и для микроразмерного оксида цинка на «3,8 – 11–0,7 %». Был сделан предварительный вывод о том, что неионогенный глицин наиболее эффективно адсорбируется и легче удерживается поверхностью высокодисперсных частиц оксида цинка. При этом при выбранных условиях с увеличение удельной поверхности частиц в 4,4 раза коэффициент адсорбции глицина на единицу поверхности уменьшается в 5 раз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Studart A.R., Amstad E., Gauckler L.J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir. – 2007. – Vol.23. – P.1081–1090.
2. Morais P.C., Santos R.L., Pimenta A.C.M., Azevedo R.B., Lima E.C.D. Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles // Thin Solid Films. – 2006. – Vol.515. – P.266–270.
3. Hidber P.C., Graule T.J., Gauckler L.J. Citric acid – a dispersant for aqueous alumina suspensions // Journal of American Ceramic Society. – 1996. – Vol.79(7). – P.1857–1867.
4. I.P. P. Soares, A. M.R. Alves, L. C.J. Pereirab, J.T. Coutinho, I. M.M. Ferreira, C. M.M. Novoc, J.P.M.R. Borges Effects of surfactants on the magnetic properties of iron oxide colloids // Journal of Colloid and Interface Science. – 2014. – Vol. 419. – P. 46–51.
5. Папина Ю. В. Адсорбция глутаминовой кислоты на поверхности наночастиц TiO2 // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016. - Томск: ТПУ, 2016 – Т. 2 Химия – С. 343–345 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://sciencepersp.tpu.ru/Arch/Proceedings_2016_vol_2.pdf 28.02.16.

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА $Ce_{1-x}M_xO_y$ и $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

В.С. Попкова[1,2], Е.В. Матус[1], О.Б. Сухова[1]

Научный руководитель: к.х.н. М.А. Керженцев

[1]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

[2]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20, 630073

E-mail: sopova.2012@yandex.ru

OPTIMIZATION OF PREPARATION CONDITION OF $Ce_{1-x}M_xO_y$ AND $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) NANOMATERIALS FOR HYDROGEN POWER ENGINEERING

V.S. Popkova[1,2], E.V. Matus[1], O.B. Sukhova[1]

Scientific Supervisor: Dr. M.A. Kerzhentsev

[1]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

[2]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, pr. K. Marksa, 30, 630073

E-mail: sopova.2012@yandex.ru

Annotation. *Nanomaterials $Ce_{1-x}M_xO_y$ and $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg, x = 0-0,5) were prepared at variation of temperature, medium and duration of thermal treatment. The effects of type (M = Gd, La, Mg) and content (x = 0-0,5) of doping cation (M) on crystal structure and sintering of nanomaterials during calcination were investigated. It was shown that phase composition of materials did not change under rising of calcination temperature up to 800°C. The material stability against the sintering during thermal treatment increases at an increase of La or Mg content in the materials. The comparative study of functional properties of $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ materials was carried out in autothermal reforming of ethanol (ATR of C_2H_5OH). It is demonstrated that $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ samples provide high hydrogen yield in ATR of C_2H_5OH, which indicates their perspective application for hydrogen power engineering.*

Введение. Рост антропогенной нагрузки на окружающую среду и сокращение запасов полезных ископаемых диктуют необходимость замены ископаемого топлива на альтернативные и возобновляемые источники энергии, такие как биологическое топливо [1–3]. Лидирующее место в списке жидких биотоплив занимает биоэтанол, сырьем для которого могут служить сельскохозяйственные культуры с большим содержанием крахмала или сахара (кукуруза, сахарный тростник, картофель) или отходы сельского и лесного хозяйства (пшеничная и рисовая солома, багасса сахарного тростника, древесные опилки). При конверсии биоэтанола возможно получение различных продуктов химической промышленности и, в том числе, водорода – «энергоносителя будущего» [3–5]. Конверсия биоэтанола в водородсодержащий газ методом автотермического риформинга (АТР C_2H_5OH) (1) представляет собой комбинацию парового риформинга этанола (2) и парциального окисления этанола (3):

$$CH_3CH_2OH + 1{,}8H_2O + 0{,}6O_2 \longrightarrow 4{,}8H_2 + 2CO_2 \quad (1)$$

$$CH_3CH_2OH + 3H_2O \longrightarrow 6H_2 + 2CO_2 \quad (2)$$

$$CH_3CH_2OH + 1{,}5O_2 \longrightarrow 3H_2 + 2CO_2 \quad (3)$$

Экзотермический эффект реакции парциального окисления этанола компенсирует энергозатраты на протекание эндотермической реакции парового риформинга этанола. Это обеспечивает

энергонейтральность реакции АТР C_2H_5OH, и позволяет отнести ее к энергосберегающим процессам. ΔH^o_{298} при стехиометрическом отношении реагентов ($C_2H_5OH/H_2O/O_2$ = 1/1,8/0,6) составляет + 4,4 кДж/моль. Для проведения процесса используют различные каталитические системы на основе модифицированных Al_2O_3, MgO, CeO_2, ZrO_2 носителей. В качестве активного компонента могут выступать благородные (Pt, Pd, Rh, Re) и переходные (Ni, Co) металлы [6].

В данной работе с целью оптимизации условий синтеза $Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) носителей и Ni катализаторов на их основе для водородной энергетики изучено влияние параметров термообработки (температура (200–800°C), продолжительность (0,5–24 часа) и состав газовой среды (восстановительная, инертная, окислительная)) материалов на их текстурные, структурные и Red-Ox свойства. Для исследования функциональных свойств полученных наноматериалов проведен их скрининг в реакции АТР C_2H_5OH.

Материалы и методы исследования. Носители на основе диоксида церия, допированного катионами Gd, La и Mg, получали методом Пекини [7]. Проведено варьирование типа (M = Gd, La, Mg) и содержания (x = 0–0,5) допирующего катиона (M). Синтез $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ катализаторов (10 мас.% Ni) проводили методом пропитки по влагоемкости носителя раствором нитрата никеля с заданной концентрацией. Материалы охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов - низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ и термический анализ. Активность материалов в реакции АТР C_2H_5OH исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении, температуре 200–700°C, скорости газового потока 230 мл/мин и $C_2H_5OH : H_2O : O_2 : He$ = 1 : 3 : 0,5 : 1. Для исследования состава реакционной смеси использовали газовый хроматограф «Кристалл2000м», снабженным пламенно–ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Результаты. Установлено, что после прокаливания при 300°C удельная поверхность ($S_{уд.}$) $Ce_{1-x}M_xO_y$ носителей зависит от типа допирующего катиона и составляет 70-120 $м^2/г$, объем пор ($V_{пор}$) = 0,16–0,22 $см^3/г$, средний диаметр пор ($D_{пор}$) = 6,4–12,6 нм. При увеличении температуры прокаливания от 300 до 800°C $S_{уд.}$ сокращается в 3,5–7 раз, $V_{пор}$ - в 1,5–2 раза. Смещение петли гистерезиса в область более высоких значений P/P_o (0,5–0,9 → 0,8–0,9) и увеличение $D_{пор}$ (в 2,5–3 раза) свидетельствуют о снижении доли мелких и возрастании доли крупных пор, преобладающей становится текстурная мезопористость. Показано, что $Ce_{1-x}M_xO_y$ носители, прокаленные при температуре 300°C, являются флюоритоподобными твердыми растворами на основе CeO_2 (JCPDS-34-394). Увеличение продолжительности (до 24 ч) или температуры прокаливания (до 800°C), как и варьирование состава газовой среды при термообработке не приводят к изменению фазового состава $Ce_{1-x}M_xO_y$, но оказывают влияние на средний размер частиц и восстанавливаемость материала.

Показано, что $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ катализаторы, прокаленные при температуре 200–500°C, характеризуются $S_{уд.}$ = 40–85 $м^2/г$ и $V_{пор}$ = 0,1–0,2 $см^3/г$. Более высокая удельная поверхность наблюдается для катализаторов на основе носителей, содержащих La в составе материала; с низким содержанием допирующего катиона (x = 0,1–0,2) или после низкотемпературного прокаливания (300–500°C), что полностью коррелирует с зависимостью текстурных характеристик носителя от его состава и условий термообработки. Увеличение температуры прокаливания катализаторов до 800°C, а также использование при прокаливании восстановительной газовой среды приводят к уменьшению $S_{уд}$

катализатора. Структурные характеристики $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ зависят от температуры и состава газовой среды при прокаливании. Установлено, что дисперсность частиц активного компонента увеличивается при использовании окислительной газовой среды при прокаливании, уменьшении температуры и продолжительности термообработки. Выявлено, что устойчивость как носителя, так и активного компонента к спеканию увеличивается при допировании CeO_2 добавками La или Mg. Определено, что с увеличением температуры прокаливания катализатора температура восстановления Ni^{2+} увеличивается.

Показано, что с увеличением температуры прокаливания носителя или катализатора (до 800°C), а также при использовании инертной газовой среды при термообработке наблюдается тенденция к увеличению активности образцов в АТР C_2H_5OH. Стабильные показатели процесса наблюдаются в присутствии образцов, прокаленных на воздухе при температуре 500°C.

Заключение. Таким образом, в рамках данной работы выявлена взаимосвязь между параметрами синтеза и свойствами $Ce_{1-x}M_xO_y$ и $Ni/Ce_{1-x}M_xO_y$ наноматериалов. Выбраны оптимальные условия термообработки носителей и катализаторов, обеспечивающие заданные функциональных характеристики катализаторов в реакции АТР C_2H_5OH. В присутствии разработанных катализаторов достигаются близкие к равновесным значения показателей процесса АТР C_2H_5OH: при 600°C конверсия этанола - 100%, выход водорода - 60%, что указывает на перспективность их использования для водородной энергетики.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016 0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васильев И. П. Экологически чистые направления получения и использования топлив растительного происхождения в двигателях внутреннего сгорания // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2005. – №1. – С. 19–25.
2. Кузык Б.Н., Яковец Ю.В. Россия: стратегия перехода к водородной энергетике. – М.: Институт экономических стратегий, 2007. – 400 с.
3. World Energy Technology Outlook-2050 - WETO H_2. – EC Luxemburg, 2007. – p. 161.
4. Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Mota N., Navarro R., Fierro J., Koekkoek A., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.L., Исмагилов З.Р. Дизайн высокоэффективного катализатора для каталитического мембранного реактора для производства водорода // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. – 2016. – Т. 13-14. – С. 13–30.
5. Ni M., Leung D.Y.C., Leung M.K.H., Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass // Fuel Processing Technology. – 2006. – V. 87. – P. 461–472.
6. Baruah R., Dixit M., Basarkar P., Parikh D., Bhargav A. Advances in ethanol autothermal reforming // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2015. – V. 51. – P. 1345–1353.
7. Керженцев М.А., Матус Е.В., Исмагилов И.З., Ушаков В.А., Стонкус О.А., Ларина Т.В., Козлова Г.С., Bharali P., Исмагилов З.Р. Структурные и морфологические свойства носителей $Ce_{1-x}M_xO_y$ (M = Gd, La, Mg) для катализаторов автотермической конверсии этанола // Журнал структурной химии. – 2017. – Т. 58. – №1. – С. 133–141.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПЛАНАРНЫХ ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ-ОНКОМАРКЕРОВ

К.А. Рыжинская[1], А.В. Шабалина[2]

Научный руководитель: к.ф.-м.н. В.А. Светличный[2]

[1] Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

[2]Томский государственный университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: kab16@tpu.ru

MODIFIED SCREEN-PRINTED CARBON ELECTRODES APPLICATION FOR PROTEIN TUMOR MARKERS DETERMINATION

K.A. Ryzhinskaya[1], A.V. Shabalina[2]

Scientific Supervisor: Ph.D. V.A. Svetlichnyi[2]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: kab16@tpu.ru

Annotation. *Screen-printed carbon electrodes were modified with gold nanoparticles bound with DNA-aptamers by two different methods. Aptamers can selectively bind protein tumor markers from the blood plasma. The electrodes were tested. Signals obtained via squire-wavy voltammetry from modified electrodes covered with blood plasma of the healthy donors and donors with lung cancer can be distinguished.*

Введение. Рак легкого регистрируется у более чем миллиона людей по всему миру и вызывает 25% всех смертей от рака [1]. На ранних стадиях рак легкого выявляется только в 27 случаях из 100. Клиническая диагностика нуждается в разработке чувствительных, селективных и экспрессных методов анализа, с помощью которых можно было бы диагностировать рак на I стадии заболевания.

Вольтамперометрические методы являются широко распространенными методами анализа и определения различных веществ в самых разнообразных объектах. Современным вариантом электрохимических датчиков служат планарные электроды, изготовленные методом трафаретной печати. Для повышения чувствительности, селективности анализа, а также создания специфического отклика, планарные электроды подлежат модифицированию, в том числе – биологическими молекулами (ферменты, антитела, рецепторы). К последним также относятся аптамеры – фрагменты одноцепочечной РНК или ДНК способные к специфическому связыванию молекул-мишеней [2]. Известны работы по диагностике раковых заболеваний с использованием аптамеров, специфичных к белкам онкомаркерам [3]. ДНК-аптамеры с тиоловыми концевыми группами могут осаждаться на поверхность золота, и известны датчики на основе золотых индикаторных электродов с ДНК-аптамерами [4].

В данной работе предлагается вместо золотых индикаторных электродов использовать более универсальные и дешевые графитовые (screen-printed carbon electrodes – SPCE), модифицированные золотыми наночастицами. Последние связываются с ДНК-аптамерами и при помещении на электрод могут давать сигнал о присутствии белков онкомаркеров в исследуемом объекте (плазме крови человека).

Материалы и методы исследования. Наночастицы золота были получены методом импульсной лазерной абляции объемной мишени в спиртовой или водной среде с использованием Nd:YAG лазера (1064 нм, 7 нс, 10 Гц). Модифицирование поверхности рабочего электрода проводили по методу описанному в [5]. Изображения поверхности электродов получены методом растровой электронной микроскопии на Vega 3, Tescan. Селекцию аптамеров к раковым тканям и оценка специфичности аптамеров к ткани рака легкого осуществляли сотрудники Красноярского государственного медицинского университета им. проф. Войно-Ясенецкого [3]. В данной работе нами были изучены аптамеры LC-29 и LC-2108. Для модифицирования поверхности углеродных планарных электродов золотыми наночастицами с ДНК-аптамерами предложено использовать два способа. Первый предполагает нанесение золотых наночастиц из спиртовой дисперсии на поверхность электрода и последующая иммобилизация ДНК-аптамеров на наночастицы (Способ 1). Второй способ заключается в предварительном связывании золотых наночастиц из водной дисперсии с ДНК-аптамерами и последующее нанесение на поверхность электрода (Способ 2). Квадратно-волновые вольтамперограммы снимали на Бипотенциостате μ200 (DropSens), с использованием планарных графитовых электродов RUSENS в 20 мМ буферном растворе Трис-ClO_4 с pH=8,6 с 2,5мМ $K_3Fe(CN)_6$ и 2,5мМ $K_4Fe(CN)_6$. Определение белков онкомаркеров проводили в подготовленных образцах плазмы крови больных и здоровых людей (всего 5 образцов). Сигналом служила разница величины пика тока в области 0,1 В (превращение Fe^{2+}/Fe^{3+}) на квадратно-волной вольтамперограмме (square-wave voltammograms – SWV) для модифицированного электрода, и пика тока для того же электрода после инкубации под образцом подготовленной плазмы крови.

Результаты. При нанесении аптамеров на осажденные на поверхности электрода золотые наночастицы (рисунок 1) можно отметить, что модификатор после высушивания (съемка производится в вакууме) присутствует в виде аморфных скоплений на агломератах наночастиц. Если же наносить на поверхность электродов смесь аптамеров и наночастиц золота из водной дисперсии (рисунок 2), то наночастицы располагаются на поверхности и внутри аморфной массы аптамеров.

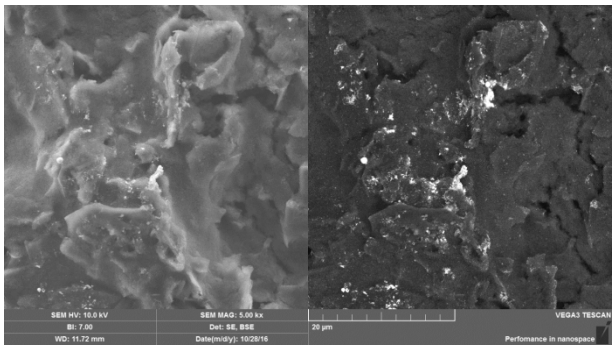


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности CSPE, модифицированного по Способу 1 (аптамер LC 2108)

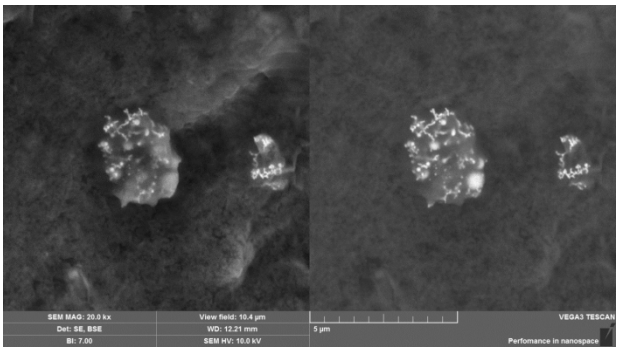


Рис. 2. РЭМ-изображение поверхности CSPE, модифицированного по Способу 2 (аптамером LC 2108)

**Слева изображение, полученное при детектировании вторичных электронов, справа – при детектировании обратно-отраженных электронов (z-контраст).*

Пример вольтамперограмм, полученных для плазмы крови здорового и больного человека, приведен на рисунке 3. Величина тока аналитического пика различна. Обобщенные данные для двух

типов модифицирования и двух аптамеров приведены на рисунке 4. Во всех случаях, кроме одного, сигнал от здоровой крови выше сигнала от плазмы крови больного человека.

Таким образом, использование описанного модифицирования электродов позволяет разделить сигнал от плазмы крови здоровых и больных доноров. Планируется проведение более глубоких исследований описанных систем для выявления наиболее оптимальных условий модифицирования электродов, условий проведения анализа, а также для получения концентрационной зависимости сигнала от аналита.

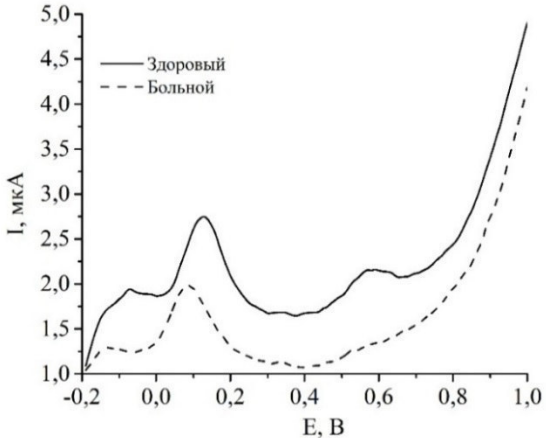


Рис. 3. SWV для CSPE, модифицированного LC 29, смешанным с наночастицами Au в трис-ClO_4 после инкубации с плазмой крови здорового и больного человека

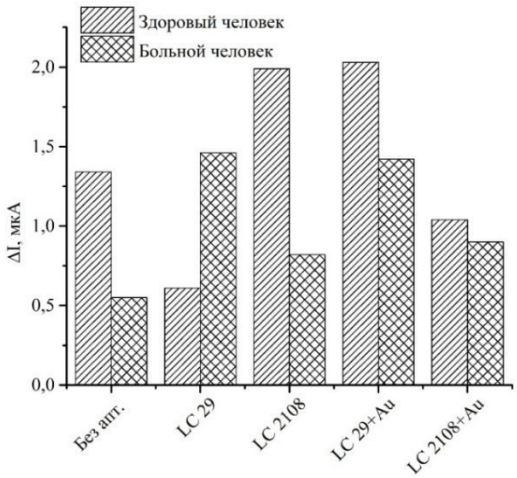


Рис. 4. Гистограмма значений разницы величин сигналов для модифицированных электродов до и после инкубации с плазмой крови больных и здоровых доноров.
**«Без апт.» – электрод, модифицированный наночастицами золота. «LC 29» и «LC 2108» – электроды, модифицированные по Способу 1. «LC 29+Au» и «LC 2108+Au» – электроды, модифицированные по Способу 2.*

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Левченко Е.В. Скрининг рака легкого // Практическая онкология. – 2010. – №2. – С. 88–95.
2. Kulbachinskiy A.V. Methods for Selection of Aptamers to Protein Targets // Biochemistry (Moscow). – 2007. – V. 72. – №. 13. – P. 1505–1518.
3. Замай Т.Н., Замай Г.С, Замай А.С. Метод диагностики рака легкого человека с помощью одноцепочечных ДНК-олигонуклеотидов // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. –2012. – Т. 14. –. № 5(2).
4. Malecka K., Stachyra A., Góra-Sochacka A., Sirko A. et al. Electrochemical genosensor based on disc and screen printed gold electrodes for detection of specific DNA and RNA sequences derived from Avian Influenza Virus H5N1 // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – V. 224. – P. 290–297.
5. Пат. 2541798 РФ. Способ приготовления модифицированных наночастицами металлов углеродсодержащих электродов для вольтамперометрического анализа органических соединений /А.В. Шабалина, В.А. Светличный, И.Н. Лапин, К.А. Белова. Заявлено 07.02.2014; Опубл. 20.02.2015, Бюл. №5.

НЕЛИНЕЙНОЕ ПРОПУСКАНИЕ НАНОКОЛЛОИДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ МЕДИ, ЦИНКА И ЛАТУНИ

Е.С. Савельев

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: savelyev.eg@gmail.com

NONLINEAR TRANSMITTANSE OF NANOCOLLOIDS, PREPARED BY PULSED LASER ABLATION OF COPPER, ZINC AND BRASS

E.S. Savelyev

Scientific Supervisor Ph.D., associate professor V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University

Russia, Tomsk, Lenin str, 36, 634050

E-mail: savelyev.eg@gmail.com

Abstract. *Colloidal solutions, stabilized using PVP, were produced by pulsed laser ablation of bulk copper, zinc and brass in water and alcohol. Nonlinear transmittance of these solutions under pulsed irradiation of first and second harmonic of Nd:YAG laser was investigated. It is shown, that colloidal solutions can be used as an optical limiters at wide spectral range.*

Введение. Интенсивное развитие лазерной техники и лазерных технологий вызывает необходимость в нелинейных оптических материалах, для контроля, преобразования и управления лазерными пучками, например в лазерных переключателях или для ограничения лазерного излучения [1]. Помимо органических красителей, нелинейные свойства которых обусловлены эффектом обратного насыщенного поглощения, большой интерес в этой области представляют коллоидные растворы металлических наночастиц и их оксидов, обладающих как нелинейным поглощением, так и рассеянием.

В данной работе изучено нелинейное пропускание коллоидных растворов, полученных при импульсной лазерной абляции меди, цинка и латуни.

Материалы и методы исследования. Дисперсии наночастиц были приготовлены импульсной лазерной абляцией (ИЛА) металлических мишеней цинка, меди и латуни (массовое соотношение Zn:Cu – 4:6) в дистиллированной воде и этаноле. Методика ИЛА описана в [2]. В качестве источника лазерного излучения использовалась основная гармоника Nd:YAG лазера (длина волны 1064 нм, длительность импульса 7 нс, частота следования импульсов 20 Гц). Для повышения стабильности наноколлоидов в растворители было добавлено 0,5 % мас. высокомолекулярного ПАВ – поли-N-винилпирролидона (PVP), MW = 55 000. Массовая концентрация наночастиц для всех образцов наноколлоидов составляла 200 мг/л по массе соответствующих металлов.

Исследование нелинейного пропускания коллоидных растворов проводилось методом прямого нелинейного пропускания в диапазоне плотности мощности 1–450 МВт/см^2. Методика эксперимента

описана в [3]. В качестве источника возбуждающего излучения использовалось импульсное излучение основной – 1064 нм и второй – 532 нм гармоник Nd:YAG лазера с длительностью 7 нс.

Результаты. На рис. 1 представлены кривые зависимости пропускания от плотности мощности падающего излучения для исследуемых коллоидных растворов.

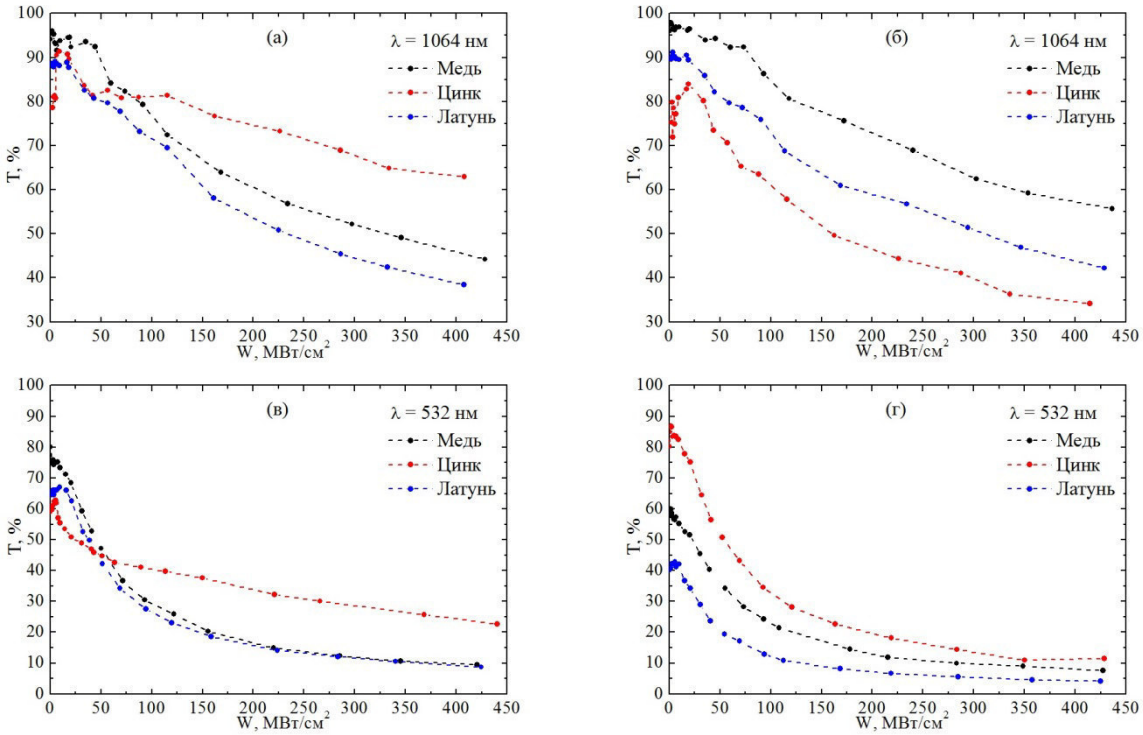


Рис. 1. Зависимости пропускания от плотности мощности излучения коллоидных растворов полученных ИЛА меди, цинка и латуни в воде (а, в) и этаноле (б, г)

Из рис. 1 видно, что пропускание всех коллоидных растворов при возбуждении 1064 нм уменьшается с увеличением плотности мощности возбуждающего излучения, а динамика уменьшения пропускания подобна, что говорит о схожести нелинейных процессов протекающих при взаимодействии возбуждающего излучения с различными наночастицами в воде и этаноле. Основным механизмом оптического ограничения для коллоидных растворов наночастиц, не имеющих полос поглощения на длине волны возбуждения предполагается нелинейное рассеяние обусловленное эффектом Керра [1]. Дополнительным фактором нелинейного рассеяния могут быть термические эффекты. В этом случае первичным процессом являться двухфотонное поглощение [1], которое может проявляться в дисперсиях, полученных при абляции меди и латуни, имеющих плазмонный резонанс в области ~ 600 нм. Механизмом уменьшения пропускания на длине волны 1064 нм для растворов, полученных ИЛА цинка так же предполагается нелинейное рассеяние на образующихся в среде неоднородностях, в которых первичным процессом является нелинейное поглощение металлических наночастиц цинка. Это подтверждает более сильное уменьшение пропускания растворов, полученных ИЛА в этаноле, где частицы для всех мишеней (особенно химически активного Zn) в присутствии PVP почти не окисляются.

Для нелинейного пропускания коллоидов на длине волны 532 нм при повышении плотности мощности так же характерно уменьшение пропускания, но более выраженное и с меньшим порогом по сравнению с длиной волны 1064 нм. Зависимости пропускания от плотности мощности на длине волны

532 нм для различных наночастиц полученных в воде и спирте имеют схожий характер, но отличный от пропускания на длине волны 1064 нм. Согласно [4] наночастицы меди не проявляют нелинейного поглощения, а оптическое ограничение происходит за счет нелинейного рассеяния обусловленного термически индуцированным изменением показателя преломления в среде. Дисперсии, полученные ИЛА цинка, имеют интенсивное поглощение короче 350 нм (оксид цинка), что предполагает наличие двухфотонного поглощения на длине волны 532 нм. Интенсивное двухфотонное поглощение, как основной механизм оптического ограничения на длине волны 532 нм в дисперсиях наночастиц ZnO, упоминается, например, в [5]. В случае ИЛА латуни, в дисперсии присутствуют, как частицы именно латуни с плазмонным пиком в области 510–560 нм [6], так и наночастицы меди и ее оксидов, а так же оксида цинка. Т.е. данные дисперсии так же имеют начальное поглощение в области 532 нм, а механизмы и эффективность ослабления похожи для таковых в дисперсиях, получаемых при абляции меди и цинка. Таким образом, уменьшение пропускания на длине волны 532 нм, в основном, вероятно, обусловлено вкладом теплового механизма нелинейного рассеяния.

Заключение. В результате исследования нелинейного пропускания нанодисперсий полученных ИЛА мишеней цинка, меди и латуни было установлено, что все они обладают хорошим ослаблением лазерного излучения. Стабилизация дисперсий высокомолекулярным ПАВ замедляет как осаждение наночастиц, так и их окисление. Это позволяет использовать дисперсии для эффективного ограничения интенсивности лазерного излучения. Наиболее универсальной дисперсией для этого является образец, полученный при ИЛА латуни в спирте. Другим важным применением полученных результатов будет оптимизация условий возбуждения для минимизации нелинейного рассеяния [7] при ИЛА цинка, меди и латуни для повышения продуктивности синтеза наночастиц.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dini D., Mario J.F. Calvete, Hanack M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation // Chemical Reviews. – 2016. – № 116. – P. 13043–13233.
2. Светличный В.А., Лапин И.Н. Структура и свойства наночастиц, полученных методом лазерной абляции объемных мишеней металлического Zn в воде и этаноле // Известия ВУЗов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 5. – С. 86–91.
3. Светличный В.А., Изаак Т.И., Подгаецкий В.М., Герасименко А.Г. Ультрадисперсные системы как лимитеры интенсивности лазерного излучения // Нанотехника. – 2009. – № 1. – С. 94–99.
4. Anvari J.Z., Karimzadeh R., Mansour N. Thermo-optic properties and nonlinear responses of copper nanoparticles in polysiloxane oil // Journal of Optics. – 2010. – № 12. – P. 1–9.
5. Sreeja R. Linear and nonlinear optical properties of luminescent ZnO nanoparticles embedded in PMMA matrix // Optics Communications. – 2010. – №283. – P. 2908–2913.
6. Казакевич П.В., Воронов В.В., Симакин А.В. Образование наночастиц меди и латуни при лазерной абляции в жидкости // Квантовая электроника. – 2004. – Т.34. – №10. – С. 951–956.
7. Светличный В.А., Е.Н., Лапин И.Н. Оптимизация процесса получения наночастиц методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 12. С. 150–152.

НИЗКАЯ АГРЕГАТИВНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ НАНОПОРОШКОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПАВ

Ю.И. Толкачёва

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Ю. Годымчук

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: ershova-july@mail.ru

LOW AGGREGATION STABILITY OF INDUSTRIAL NANOPOWDERS IN SURFACTANT SOLUTIONS

Y.I. Tolkachyova

Scientific Supervisor: associate professor, PhD Anna Godymchuk

Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin avenue, Tomsk, 634050 Russia

E-mail: ershova-july@mail.ru

Abstract. *The effect of the dispersion of aqueous suspensions on the dispersion properties of industrial Al_2O_3 nanopowders with an average particle size of 50, 140 and 250 nm was investigated. Using ultrasound and/or with the addition of citric and aminoacetic acids (0,5, 5 and 10 $g \cdot L^{-1}$), it has been shown the low aggregation stability of chosen particles in watering medium. The aggregative stability of the particles increased with decreasing particle size. Regardless of surfactant type and the initial particle size, concentration increase of carboxylic acids under the selected conditions had little effect on the degree of particle dispersion. Reducing the acidity of the medium (from 10 to 3 of pH units) contributed to the enhanced aggregation of nanoparticles.*

Введение. Наночастицы находят применение при создании неосаждающихся лаков и красок [1], бактерицидных составов [2], биодобавок [3], косметических продуктах [4]. Благодаря высокой поверхностной энергии частицы нанопорошков при хранении, транспортировке и применении подвергаются значительной агрегации. Поэтому в некоторых применениях наночастицы удобно использовать в виде суспензии [5]. Однако, при попадании в водную среду, наночастицы образуют неустойчивые системы [6], а агрегация обусловлена как высокой поверхностной энергией, так и концентрацией, зарядом, размером, структурой, формой и составом наночастиц [7]. В тоже время особенности поведения нанопорошков в водных суспензиях и закономерности их стабилизации изучены недостаточно, что не позволяет готовить агрегативно-устойчивые и неосаждающиеся гидрозоли наночастиц разного состава и применять их на практике.

Настоящая работа нацелена на установление закономерностей изменения агрегативной устойчивости промышленных нанопорошков в водных системах с добавлением поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Экспериментальная часть. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки оксида алюминия (Al_2O_3) разной степени дисперсности, полученные с помощью плазмохимического синтеза (Al_2O_3 – 50 нм; Al_2O_3 – 140 нм; Al_2O_3 – 250 нм). Морфологические и дисперсионные характеристики сухих порошков исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии

JEM-2100F (JEOL, Япония, ПЭМ). Агрегативную устойчивость суспензий наночастиц определяли по изменению кривой распределения частиц по размерам. Измерения проводили на дифракционном анализаторе размеров частиц SALD-7101 (Shimadzu, Япония), снабженного лазером, принцип работы которого основан на статическом рассеянии лазерного света с длиной волны λ=375 нм. Все эксперименты проводили в течении 30 минут при включенной лопастной мешалке без ультразвуковой обработки. Из кривой распределения рассчитывали средний размер частиц в суспензии.

В работе готовили водные суспензии с концентрацией наночастиц 0,03 мг/л (Acculab ALC-210D4, Germany, погрешность ± 0,0001 г) по методике, включающей ультразвуковую обработку концентрированной суспензии в дистиллированной воде (30 мин, 260 Вт) с последующим добавлением растворов аминоуксусной и лимонной кислот в концентрациях 0,5…20 г/л при разном значении pH (3…10) на основе дистиллированной воды (pH=6,8 ± 0,2, аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) при 22 ± 2 ºС.

Основные результаты. Согласно данным ПЭМ исследуемые наночастицы образуют агрегаты (в среднем 4,5…6,7 частиц в агрегате), в которых между частицами преимущественно коллоидальное (не фазовое) взаимодействие (рис.1а-в), что является предпосылкой для последующего диспергирования.

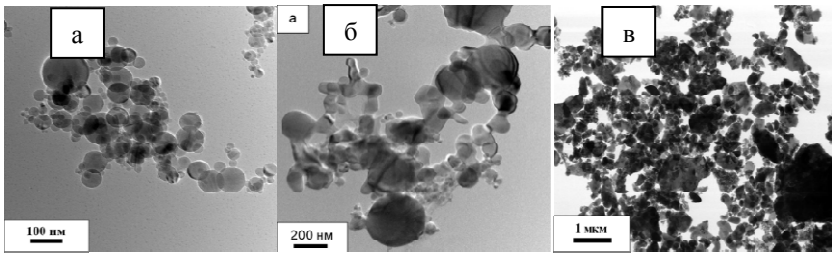


Рис. 1. ПЭМ- изображения образов: а) Al_2O_3-50 ($d_{ср.\ агрегатов}$=335±17 нм); б) Al_2O_3-140 ($d_{ср.\ агрегатов}$=840±20 нм); в) Al_2O_3-250 ($d_{ср.\ агрегатов}$=1138±152 нм).

В работе показано, что использование только УЗ-обработки (без добавления ПАВ) недостаточно для разрушения агрегатов: в дистиллированной воде образуются суспензии со средним размером агрегатов 0,6±0,5 мкм, 3,8±0,2 мкм и 9,2±0,9 мкм для суспензий Al_2O_3–50, Al_2O_3–140 и Al_2O_3–250, соответственно. Очевидно, что агрегативная устойчивость уменьшается с увеличением размера частиц. Эта зависимость сохраняется для всех экспериментов в растворах ПАВ. Добавление выбранных ПАВ при заданных условиях неоднозначно влияет на агрегативную устойчивость образующихся суспензий оксида алюминия. Показано, что независимо от типа ПАВ и исходного размера наночастиц увеличение концентрации карбоновых кислот оказывает слабое влияние на степень диспергирования частиц. Например, при концентрации лимонной кислоты (pH=6) 0,5 , 10 и 20 г/л средний размер частиц составляет 1,9±0,1 мкм, 0,9±0,2 мкм, 1,15±0,3 мкм для нанопорошка Al_2O_3–50. А при добавлении лимонной кислоты в концентрациях 0,5 г/л, 5 г/л и 10 г/л, средние размеры частиц соответственно равны 2,5±0,1 мкм, 2,5±0,1 мкм и 2,8±0,2 мкм» для частиц Al_2O_3–140. Эксперименты в растворах с разной кислотностью с использованием Al_2O_3–50 позволили установить, что в сильнокислой среде агрегация наночастиц усиливается: на кривой распределения частиц по размерам уменьшается основной пик, и появляется пик, характерный для более крупной фракции агрегатов (рис.2, pH=3). Показано, что в

растворах ПАВ с pH «3…6…10 уд. ед.» средний размер агрегатов составил 2,6±0,8…0,75±0,3…0,43±0,2 мкм».

Сравнение влияния природы ПАВ на агрегативную устойчивость частиц показало, что при добавлении 10 г/л лимонной кислоты и 20 г/л глицина (рис.3) средние размеры агрегатов нанопорошков Al_2O_3-50, Al_2O_3-140 и Al_2O_3-250, соответственно равны 0,99±0,2…1,87±0,6, 2,87±0,2…1,41±0,1 и 2,08±0,1…1,28±0,2 мкм.

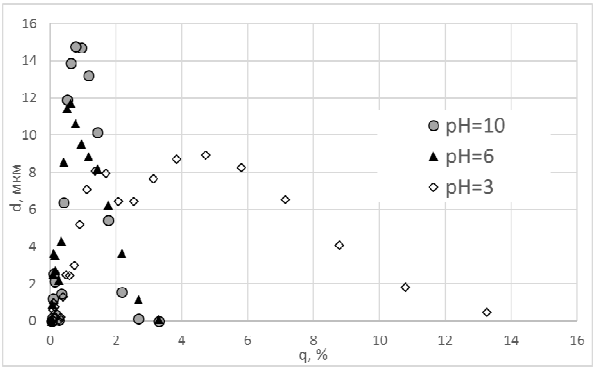


Рис. 2. Распределение частиц/агрегатов Al_2O_3-50 по размерам в водном растворе лимонной кислоты

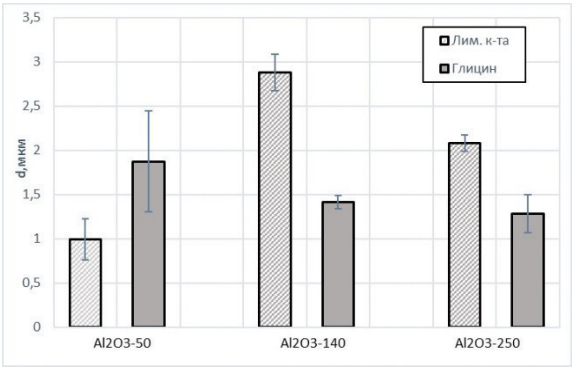


Рис. 3. Средний размер частиц в растворах лимонной и аминоуксусной кислот

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bellotti N., Romagnoli R., Quintero C., Domínguez-Wong C., Ruiz F., Deya C. Nanoparticles as antifungal additives for indoor water borne paints // Progress in Organic Coatings. – 2015. –V. 86. – P. 33–40.
2. Yahyaei B., Azizian S., Mohammadzadeh A., Pajohi-Alamoti M. Preparation of clay/alumina and clay/alumina/Ag nanoparticle composites for chemical and bacterial treatment of waste water // Chemical Engineering Journal. – V. 247. –2014. – P. 16–24.
3. Rezić I., Haramina T., Rezic T. Metal nanoparticles and carbon nanotubes-perfect antimicrobial nano-fillers in polymer-based food packaging materials // Food Packaging. – 2017. – P. 497–532.
4. Katz L. M., Dewan K., Bronaugh R. L. Nanotechnology in cosmetics // Food and Chemical Toxicology. – 2015. –V. 85. – P. 127–137.
5. Кустов О.Ю., Малинин В.И., Беломытцев О.М. Исследование влияния нанопорошков оксида алюминия на триботехнические свойства масел и определение областей их применения // Вестник ПНИПУ. Аэрокосмическая техника. – Пермь: ПНИПУ. – 2014. – № 36. – С. 131.
6. Studart A.R., Amstad E., Gauckler L.J. Colloidal Stabilization of Nanoparticles in Concentrated Suspensions // Langmuir. – 2007. – V.23. – P. 1081–1090.
7. Farre M., Gajda-Schrantz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – V. 393. – P.81–95.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ПОРОШКАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А.П. Хрусталёв[1], И.А. Жуков[1,2], С.А. Ворожцов[1]

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Института проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: tofik0014@mail.ru

INVESTIGATION OF ALUMINUM ALLOYS MODIFIED ULTRAFINE POWDERS ALUMINUM OXIDE

A.P. Khrustalyov[1], I.A. Zhukov[1,2], S.A. Vorozhtsov[1]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies SB RAS, Russia, Altai region,

Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322

E-mail: tofik0014@mail.ru

Abstract. *Analysis microstructure of the alloys obtained showed that the introduction of alumina nanoparticles brings to a decrease grain size of alloys from 339 to 174 mkm, while residual porosity not more than 2%. Introducing aluminum oxide particles increases the yield strength of 18 to 40 MPa and a ductility increased from 1,5% to 9, besides that the tensile strength, from to the initial alloy is significantly increased*

Введение. Повышение механических свойств алюминиевых сплавов является актуальной задачей материаловедения. Сочетание высокой прочности, твердости, пластичности при малой плотности обеспечивает алюминиевым сплавам передовые позиции в машиностроении. На сегодняшний день актуальным представляется упрочнение алюминиевых сплавов наноразмерными частицами различных тугоплавких соединений [1, 2]. В частности, в работе [2] показано что введение < 1 вес.% частиц наноразмерного оксида алюминия в алюминиевый сплав позволяет повысить прочность алюминиевых сплавов более чем на 50% при сохранении исходной пластичности, а эффект упрочнения достигается следующими механизмами: 1. частицы оксида алюминия являются эффективными центрами кристаллизации в расплаве обеспечивая, тем самым, мелкозернистую структуру слитка 2. дисперсное упрочнение слитка по механизму Орована [3]. Одним из выскопроизводительных методов получения ультрадисперсных порошков оксида алюминия является плазмохимическая технология. Преимуществом и особенностью плазмохимических систем является высокая энергонапряженность теплового потока: температура плазменных теплоносителей достигает ~ 10^4 К, значения их энтальпии составляют (1-2)×10^2 ккал/моль [5], что обеспечивает большую удельную производительность оборудования. Благодаря этому, применение плазмохимического метода целесообразно для осуществления эндотермических процессов, например, получение нанооксидов металлов из растворов солей. [5].

Цель работы: Исследование влияния ультрадисперсных частиц оксида алюминия на структуру и свойства сплаваAl-4%Cu.

Материалы и методы. Аппаратная часть плазмохимического метода и технологии синтеза нанопорошков базируется на высокочастотном способе генерации теплоносителя, подаваемого в реакторную часть установки совместно с раствором прекурсора. Нанопорошки в данном способе синтезируются путем термохимического разложения жидких распыленных реагентов в высокотемпературном теплоносителе (рис. 1а).

Процесс плазмохимического синтеза является многостадийным и включает распыливание жидкого прекурсора с образованием полидисперсных капель в объеме реактора, движение капель в потоке газообразного теплоносителя, нагрев и испарение капель, сопровождающиеся диффузией и кристаллизацией соли металла в объеме капли, термолизом соли с образованием микропористой пленки при повышении температуры и ее спеканием в форме твердой частицы. [6] Общий вид установки плазмохимического синтеза приведен на рис. 1 б.

(а) *(б)* *(в)*

Рис. 1. Плазмохимическая установка синтеза ультрадисперсных порошков (а) принципиальная схема (б) общий вид и РЭМ изображение порошка Al_2O_3, полученного плазмохимическим методом

В качестве матричного материала для получения алюминиевых композитов использовался сплав Al-4%Cu. Получение исходного сплава и композиционных материалов на его основе осуществлялось с использованием метода литья в кокиль. Введение порошка оксида алюминия осуществлялось с использованием ультразвуковой обработки расплава при температуре 750 °С.

Растяжение проводили на универсальной испытательной машине Instron 3368 при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. Анализ микроструктуры алюминиевых композитов, рисунок 2, показал, что введение частиц оксида алюминия приводит к уменьшению размера зерна полученных слитков. Для сплавов, содержащих 0.05 вес.% частиц оксида алюминия размер зерна составил 213 мкм, для сплавов без частиц 336 мкм.

(а) *(б)*

Рис.2. Микроструктура полученных сплавов: исходный сплав Al4%Cu, сплав Al4%Cu содержащий 0,05% Al_2O_3

В таблице 1 представлены механические свойства исходного сплава Al-4%Cu и композитов на его основе содержащих наночастицы оксида алюминия. Из таблицы видно, что введение частиц оксида алюминия способствует увеличению предела текучести от 18 до 40 МПа и увеличению пластичности от 1,5 до 9 %, кроме этого значительно увеличивается предел прочности, относительно исходного сплава.

Таблица 1

Механические свойства композиционных материалов на основе алюминия

	Модуль Юнга, ГПа	Предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация до разрушения
Al4%Cu (20°C)	27	18	77	1,5
Al4%Cu+0,05%Al_2O_3(20°C)	38	33	132	9
Al4%Cu+0,1%Al_2O_3(20°C)	35	40	118	3,2

Заключение. Таким образом, установлено, что введение в сплав алюминия 0,05 вес.% плазмохимического порошка оксида алюминия, способствует уменьшению зерна получаемых слитков более чем на 40 %. Показано, что прочность сплавов, содержащих 0.05 частиц плазмохимического оксида алюминия составляет 132, в то время как у исходного (без частиц) сплава предел прочности составляет 77 МПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60031 мол_а_дк и при финансовой поддержке гранта Президента МК-837.2017.8 договор № 14.Y30.17.837-МК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бродова И. Г. Уймин М.А., Астафьев В.В., Котенков П.В., Попова Е.А., Яблонских Т.И. Синтез алюминиевых композитов с наноразмерными частицами карбида и борида титана // Письма о материалах. – 2013. – Т.3. С. 91–94.
2. Vorozhtsov, S. A., Eskin, D.G., Tamayo, J., Vorozhtsov, A.B., Promakhov, V.V., Averin, A.A., Khrustalyov, A.P. The application of external fields to the manufacturing of novel dense composite master alloys and aluminum-based nanocomposites // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2015. – no. 7. – P. 2870–2875.
3. Vorozhtsov, S., Zhukov, I., Promakhov, V., Naydenkin, E., Khrustalyov, A., Vorozhtsov, A. The influence of ScF3 nanoparticles on the physical and mechanical properties of new metal matrix composites based on A356 aluminum alloy // JOM. – 2016. – no. 12. – P. 3101–3106.
4. Сурис А.Л. Плазмохимические процессы и аппараты. – М.: Химия, 1989. – 304 с.
5. Жуков И.А., Бондарчук С.С., Титов С.С. Теоретические исследования процесса плазмохимического синтеза порошковых материалов // Ползуновский вестник. – 2016. – Т.1. – № 4. – С. 73–75.
6. Жуков И. А. и др. Аналитическая оценка параметров формообразования частиц в плазмохимическом реакторе //Фундаментальные исследования. – 2016. – №. 12-3. – С. 486–490.

WATER POLLUTION WITH NITRATES AND NITRITES

K.I. Merkel

Linguistic Advisor: senior lecturer O.P. Kabrysheva

National Research Tomsk Polytechnic University

Russia, Tomsk, Lenin av., 30, 634050

E-mail: Kseniya_2697@mail.ru

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОДЫ НИТРАТАМИ И НИТРИТАМИ

К.И.Меркель

Лингвистический консультант: старший преподаватель О. П. Кабрышева

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

Россия, Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: Kseniya_2697@mail.ru

Аннотация. *Данная статья посвящена рассмотрению проблемы загрязнения вод нитратами и нитритами. Представлено обзорное описание загрязнения вод в мире, описаны причины появления нитратов и нитритов в подземных водах, предложены пути решения очистки воды, путём использования активированного угля, цеолитов и других способов.*

Research objective. Water analysis on the content of nitrates and nitrites.

Only a small proportion (about 2.5%) of Earth's water is fresh and fit for human consumption. The rest (97%) is in the oceans and seas. About 13% of the fresh water is groundwater; it is an important source of drinking water as more than 50% of the world population depends on it [1]. For many villages and small cities, groundwater is the only source of drinking water [Fig.1].

Materials and methods. Nitrate pollution is a serious problem around the world, the level of water contamination is steadily increasing and, as a result, national and international organizations have to introduce laws on its level in the drinking water and wastewater. Despite these laws nitrate pollution still prevails in more than 85% of the water obtained from groundwater. Nitrate (NO_3^-)and nitrite (NO_2^-)are the most common pollutants in surface water in the world. Since most of the surface water containing a high concentration of nitrates is simply not used as a source of water, there is a significant loss of this valuable resource.

Nitrates are the end product of a biochemical oxidation of ammonia, and their high levels in water systems are usually a result of human activity, particularly, agriculture where nitrogen fertilizer is widely used [2, 3]. High concentrations of nitrate and nitrite can have significant consequences, which influence human health and the environment. As far as drinking water is concerned, increasing NO_3^- concentration has two negative consequences: methemoglobinemia(especially in young children) and carcinogenic nitrosamines, which can lead to the development of various types of human cancer and other diseases [4-7].

According to the sanitary rules of Rosh and norms for drinking water, nitrate concentration should not exceed 45 mg/L, while nitrite - 3 mg/L. [8]. The World Health Organization guideline for drinking water is less than 10 mg of NO_3^-/L, which is equivalent to approximately 50 mg NO_3^- /L [9].

The lowest average annual nitrate concentrations in fresh surface water were found in Finland and Sweden, followed by Lithuania, Portugal and the Netherlands, and the highest -in Malta, the United Kingdom and Belgium, where it exceeded 40 mg nitrate per liter.

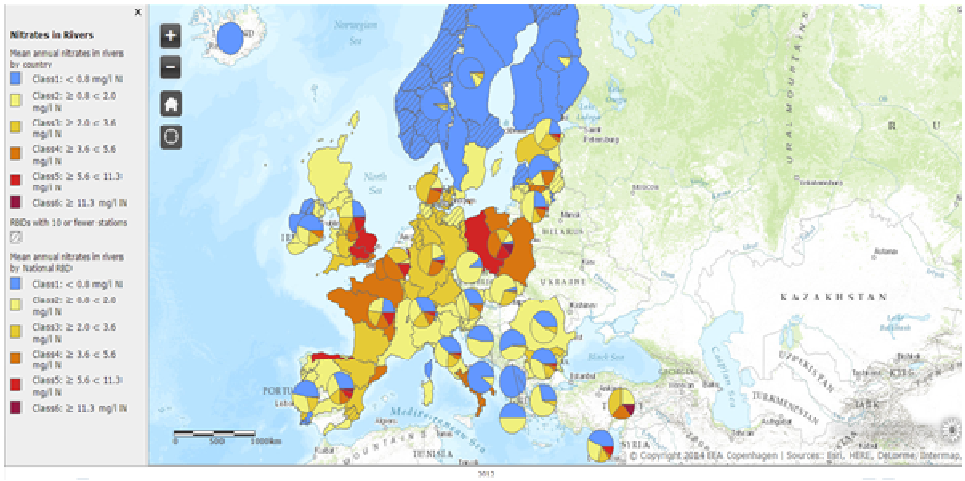


Fig. 1. The average annual concentration of nitrates (NO_3^-)measured in milligrams of NO_3^--N per liter of water, observed in the river monitoring stations and reported members of the European environment agency(EEA) (2012).

As for the Russian Federation, in the period from 2000 to 2009, 5577 cases of groundwater contamination were identified. The greatest number of the groundwater contamination locations is observed on the territory of the following federal districts: Volga - 1578 (28%), Siberia - 1550 (27%), Central - 904 (16%) and South - 628 (11%).

Methods of removing nitrates and nitrites. Removal of nitrate from water is a complex and expensive process involving catalysts, high temperature and pressure, because the nitrate ion is stable and highly soluble, so it cannot be removed by conventional water treatment processes. Potential treatment options include weak base anion exchange, strong base anion exchange, biological treatment and chemical reduction. However, in recent years other options have been proposed. For instance, granular activated carbon doped with nitrogen-containing functional groups that are well suited for removing oxyanions such as nitrate, sulfate and perchlorate.

Activated carbon (AC) is generally regarded as the universal sorbent for the removal of various types of water contaminants, especially organic. The widespread use of AC is due to the variety of structural and chemical properties that can be obtained from the carbon-containing precursors by means of physical and chemical processes. Traditionally AC have been produced from agricultural waste products such as coconut shells, hazelnuts, rice husks, cherry stones and apricot kernels which has reduced production costs to a minimum. Physical and chemical properties of AC in many respects determine its stability, porosity and surface composition, while the surface plays a major role. Therefore, an understanding of the physical and chemical nature of the AC is crucial for its use as an adsorbent in various applications.

Removal of nitrate from water by zeolite and clay adsorbents. Zeolites are widely known as adsorbents in the environmental cleanup of the pollutants. Zeolites are three-dimensional, microporous, crystalline solids with well-defined structures that contain aluminum, silicon, and oxygen. The silicon and

aluminum atoms are tetrahedral and coordinated with each other through the shared oxygen atoms. Zeolites have void space (cavities or channels) that can host cations, water, or other molecules.

Clays play an important role in the environment by acting as a natural scavenger of pollutants by taking up cations and anions either through ion exchange or adsorption, or both.

In Astrakhan Oblast (Russia) a set of sorbents for the chemical monitoring of the environment, as well as sorbents for the environment improvement were presented on the basis of natural clays (montmorillonites). They were also used for cleaning and purification of drinking water.

Conclusion. Nitrates and nitrites are serious pollutants of water. Their content in water affects the health of people, as in the body nitrates are converted into nitrites. Nitrites react with hemoglobin in red blood cells to form methemoglobin, which affects the ability of blood to supply the body's cells with a sufficient amount of oxygen. Thus, quality of water requires special consideration of the scientists.

REFERENCES

1. Bachmat, Y. Groundwater as part of the water system. In: Groundwater Contamination and Control. Ed. U. Zoller – New York: Marcel Dekker, 1994. – P. 53–54.
2. Öztürk, N. (2004, June 15) Nitrate removal from aqueous solution by adsorption onto various materials / Neşe Öztürk, Ennil T. Bektaş // J. Hazardous Mater, Vol. 112, Is. 1–2, P. 155–162. Retrieved February 26, 2017, from ScienceDirect database.
3. Bhatnagara, A., Sillanpaab, M. (2011, April 1). A review of emerging adsorbents for nitrate removal from water // Chemical Engineering Journal, Vol. 168, Is. 2, P. 493–504. Retrieved February 27, 2017, from Elsevier database.
4. Hudak, P.F. (2000) Regional trends in nitrate content of Texas groundwater. // Journal of Hydrology, Vol. 228, P. 37–47. Retrieved March 2, 2017, from Elsevier database.
5. Bouwer, H. (1989, October) Agricultural contamination: problems and solutions. // Journal of Water Environment Technology, No. 10, P. 292–297.Retrieved March 3, 2017, from J-stage database.
6. Li J.F., Li Y.M., Meng Q.L. (2010) Removal of nitrate by zero-valent iron and pillared bentonite. // Journal of Hazardous Materials, No. 174, P. 188–193. Retrieved March 3, 2017.
7. Yanhui Zhana, Jianwei Linb, Zhiliang Zhua. (2011) Removal of nitrate from aqueous solution using cetylpyridinium bromide (CPB) modified zeolite as adsorbent. // Journal of Hazardous Materials. No. 186, P. 1972–1978. Retrieved March 5, 2017, Elsevier database.
8. Tanabe, K. Solid acid and base catalysis. In: Catalysis – science and technology. Ed. Anderson, J.R., Boudart, M. – New York: Springer-Verlag, 1981. – P. 231.
9. Chang CF, Chang CY, Tsai WT. (2000) Effects of burn-off and activation temperature on preparation of activated carbon from corn cob agrowaste by CO_2 and steam. // Journal of Colloid and Interface Science, No. 232, P.45–49. Retrieved March 5, 2017, from Elsevier database.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ПРОБОПОДГОТОВКОЙ

И.А. Бекбулатова[1], И.С. Щёголева[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: bekbulatova_indira@mail.ru

DETERMINATION OF SILICON IN NATURAL WATERS BY SPECTROPHOTOMETRIC METHOD WITH PHOTOCHEMICAL SAMPLE PREPARATION

I.A. Bekbulatova[1], I.S. Schegoleva[2]

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova[1]

[1]National Research Tomsk State University, 36 Lenin Prospect, Tomsk, 634050, Russia

[2]National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenin Prospect, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: bekbulatova_indira@mail.ru

Abstract. *The procedure with optimized conditions has been proposed for the spectrophotometric determination of low concentrations of soluble silicon in water in the form of blue silicon molybdenum complex. The procedure is characterized by high sensitivity and accuracy. It has been shown the photochemical sample preparation of natural waters using the Fenton reaction is efficient and convenient for the determination of soluble silicon by spectrophotometry.*

Введение. Соединения кремния являются составной частью многих природных и промышленных вод. ПДК по кремнию в воде составляет 10 мг/л, но во многих природных водах это значение превышено. Поэтому в последнее время возрос интерес к исследованию и аналитическому контролю растворимых форм кремния. Основная форма существования кремния в гидросфере – коллоидные растворы SiO_2, образующиеся при механическом разрушении пород. Кроме того, диоксид кремния может образовывать с водой различные кислоты: метакремниевую (H2Si03), ортокремниевую (H4Si04), поликремниевые кислоты. Определение содержания кремния в водах чаще всего проводят спектрофотометрическим методом (СФ) с молибдатом аммония в форме жёлтого кремниймолибденового комплекса (КМК) по референтной методике, позволяющей контролировать мономерно-димерные формы кремниевых кислот. Определение поликремниевых кислот по данной методике проводят после перевода полимеров в мономеры посредством длительной щелочной обработки. При изучении роли подвижных соединений кремния в растениях в работе [1] для повышения чувствительности метода предложено модифицировать данную методику восстановлением КМК жёлтого цвета в комплекс синего цвета.

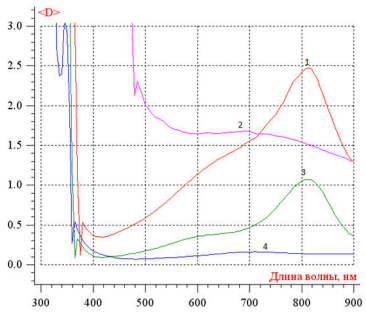
Цель работы: Повышение чувствительности и экспрессности определения растворимых форм кремния в природных водах методом СФ с применением современных способов пробоподготовки.

В работе использовали модельный раствор кремниевой кислоты, приготовленный растворением метасиликата натрия ($Na_2SiO_3 \cdot 1{,}5H_2O$) в дистиллированной воде. Концентрацию кремния в исходном растворе определяли методами СФ (Spekol 21, Германия) и масс-спектрометрии с индуктивно связанной

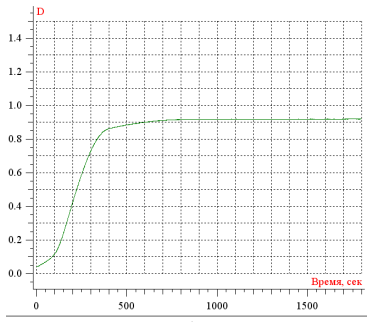
плазмой (MS-ISP) (NexION 300D, США). Для построения градуировочной характеристики использовали МСО состава раствора ионов кремния с массовой концентрацией (1,00±0,05) мг/дм^3 (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Украина). В качестве источника УФ излучения использовали ртутно-кварцевую лампу типа ДРЛ с диапазоном 240–1100 нм и наиболее эффективной полосой в области 254 нм. Для фотохимического разрушения органических веществ и их комплексов с кремниевыми кислотами создавали систему Фентона Fe/UV/H_2O_2. Ультразвуковое воздействие осуществляли в условиях УЗ ванны Сапфир 6580 объёмом 2,8 л с мощностью генератора 100 Вт и рабочей частотой 35 кГц.

Для оценки возможности определения кремния методом СФ в виде синего КМК, исследовали ряд восстановителей: аскорбиновая кислота, хлорид олова, гидразин, сульфит натрия. Сложность заключалась в том, что состав восстановленного КМК зависит от ряда факторов (природа и концентрация восстановителя, pH раствора и др.). К сожалению, в литературе отсутствуют практические рекомендации для получения достоверных, хорошо воспроизводимых результатов определения кремния в виде синего КМК.

Методом сканирующей СФ были изучены оптические свойства синего КМК, полученного при различных условиях, в области длин волн 300–900 нм и кинетика его образования.



а



б

Рис. 1.(а) Оптические свойства синей формы КМК, полученной при действии различных восстановителей: 1 - $N_2H_6SO_4$, 2 – $SnCl_2$, 3 – $C_6H_8O_6$, 4 – Na_2SO_3; (б) кинетика образования синего комплекса

Установлено (рис. 1 а), что максимум поглощения синего КМК наблюдается при 810 нм, а наиболее эффективным восстановителем является гидразин сернокислый, поскольку полоса поглощения комплекса характеризуется наибольшей оптической плотностью. На рис. 1 (б) представлена кинетика образования синего КМК, полученного восстановлением гидразином сернокислым. Видно, что комплекс образуется через 15 минут и остается устойчивым продолжительное время (до 30 мин). Полученные результаты использованы для модифицирования существующей методики определения кремния методом СФ.

Методика определения кремния в виде синего КМК. К раствору, содержащему 0,5–15 мг/л кремния, добавляли 1 мл 5 М раствора HCl, затем 2,0 мл 5 % - ного раствора $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$, через 10 мин вносили 2,0 мл 10 % - ного раствора $H_2C_2O_4$ для устранения мешающего влияния фосфора и 2 мл 4 % - ного раствора $N_2H_6SO_4$. Оптическую плотность раствора измеряли при длине волны 810 нм через 15 минут после добавления восстановителя.

Предложенная методика была протестирована на модельных растворах с низким содержанием кремния: *10 мг/дм^3* и *5 мг/дм^3*. Растворы анализировали методом СФ в виде жёлтого и синего КМК. Обе методики позволили получить правильные результаты, однако погрешность результатов анализа в виде

синего комплекса (4–5%) практически в 4 раза меньше погрешности жёлтого КМК (14–18 %). Значения оптической плотности растворов (< 0,1) желтого КМК на данном уровне концентраций кремния находятся в области больших погрешностей.

Природные воды содержат большое количество органических веществ (гуминовые и фульвокислоты), которые связывают кремний в комплексы и препятствуют его детектированию методом СФ. Поэтому для разрушения комплексов кремния с ГВ исследовали возможности воздействия УФ и УЗ-полей, фотоактивной системы Фентона (Fe/УФ/H_2O_2), генерирующей гидроксил-радикалы. Оптимальные условия действия полей были подобраны экспериментальным путем: время УЗ – 10 минут, мощность генератора УЗ ванны – 100 Вт; время УФ и Fe/УФ/H_2O_2 – 20 минут.

Исследуемые варианты пробоподготовки применены к анализу природных вод различного происхождения: термальные воды (ТВ) с pH 7,8 и 7,9 и болотные воды (БВ) с pH 4,6–6,7. Для создания системы Фентона вносили только пероксид водорода, поскольку железо входит в химический состав природных вод. Параллельно проводили анализ природных вод методом MS-ISP, позволяющим определять весь растворимый кремний (табл.1).

Таблица 1

Результаты определения концентрации кремния в природных водах различного происхождения после воздействия различных полей и системы Фентона: термальные воды - ТВ; болотные воды – БВ

Объект анализа	*c*(Si), мг/дм^3				
	без воздействия	УЗ	УФ	Fe/УФ/H_2O_2	MS-ISP
БВ № 1	2,6 ± 0,7	3,0 ± 0,3	2,8 ± 0,4	4,2 ± 0,3	3,4 ± 0,5
БВ № 2	8,5 ± 0,3	8,2 ± 0,5	8,4 ± 0,8	8,6 ± 0,4	7,5 ± 1,1
БВ № 3	2,4 ± 0,1	2,4 ± 0,5	2,5 ± 0,4	3,2 ± 0,4	2,7 ± 0,4
ТВ № 1	8,4 ± 1,1	8,9 ± 0,8	9,5 ± 0,5	12,4 ± 1,8	14,3 ± 2,1
ТВ № 2	8,9 ± 0,4	9,8 ± 0,8	9,6 ± 1,2	12,4 ± 1,6	13,9 ± 2,1

Результаты анализа ТВ и БВ (табл.1) свидетельствуют, что наиболее эффективной является фотохимическая подготовка природных вод в условиях системы Фентона. Сравнение «средних», полученных независимыми методами, свидетельствует о правильности предложенного способа пробоподготовки.

Вывод. Подобраны условия для определения низких концентраций кремния в воде методом СФ в виде синего КМК. Предложенная методика отличается более высокой чувствительностью и точностью по сравнению с референтной методикой определения кремния методом СФ в виде жёлтого КМК.

Предложен эффективный и экспрессный способ пробоподготовки природных вод для определения содержания растворимого кремния методом СФ, который заключается в фотохимическом разрушении комплексов кремния с гуминовыми веществами и поликремниевых кислот в условиях системы Фентона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матыченков В.В., Аммосова Я. М., Бочарникова Е.А. Метод определения доступного для растений кремния в почвах. Агрохимия. – 1997. - № 1. – С. 76–84.
2. Хустенко Л.А., Захарова Э.А., Фоминцева Е.Е., Иванов Ю.А. / Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Завод, лаб. – 1991. – Т.57. - № 8. – С. 1–4.

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ВЫДЕЛЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ЗОЛ УНОСА ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ ЮЖНО-АФРИКАНСКОЙ РЕСПУБЛИКИ

В.А. Желнорович, М.С. Полонский
Научный руководитель: доцент, кандидат технических наук О.И. Налесник
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
Email: van-brutus@yandex.ru

ECOLOGICAL AND ECONOMICAL EXPEDIENCY OF EXTRACTION OF VALUABLE COMPONENTS FROM SOUTH-AFRICAN THERMAL POWER STATIONS' FLY ASH

V.A. Zhelnorovich, M.S. Polonskiy
Scientific Supervisor: Docent, Candidate of technical Sciences O.I. Nalesnik
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
Email: van-brutus@yandex.ru

Abstract. *The possibility of extraction of valuable components (magnetic fraction, unburned coal, floating microspheres) from the fly ash, produced by three South-African thermal power stations, in order to use them in different sectors of industry is considered in this article. The comprehensive research of fly ash samples from three TPS (MALTA, KRIEL, MATIMBA) contained sieve separation, calcination and extraction of magnetic fraction and floating microspheres. As a result, a conclusion was made that the extraction of valuable components from that ash isn't economically expedient, but the fly ash itself could be used as an additive for building materials.*

Введение. Структура мирового производства электроэнергии в двадцать первом веке изменяется с каждым днём. Тем не менее, наибольшую долю в нём занимают теплоэлектростанции. При сгорании угольного топлива в ТЭС образуются отходящие газы, уносящие вместе с собой мелкодисперсную минеральную золу (золу уноса). В технологически развитых странах (Франции, Германии) зола уноса целиком используется в индустрии стройматериалов, в остальных же странах, в том числе и в России, зола удаляется вместе со шлаком и накапливается на золоотвалах вблизи ТЭС.

Актуальность. Очевидно, что подобное расположение золоотвалов вызывает ряд экологических проблем. Таковыми являются: сокращение площадей пригодных для развития городской инфраструктуры и сельскохозяйственного использования; опасность загрязнения окружающей среды через вынос золы с водой; просачивание воды отстоя вглубь земли с последующим загрязнением водоносных слоёв; распыление зол ветрами в засушливых климатических зонах. Одним же из вариантов решения данной проблемы можно считать использование золы уноса в промышленности.

Особую ценность в золах уноса представляют формирующиеся в них шарообразные муллитовые частицы – алюмосиликатные плавающие микросферы белого, желтоватого и коричневатого цветов. Такие микросферы могут использоваться при строительстве нефтяных и газовых скважин.

Магнетитовые микрошарики образуются при плавлении магнетита в факеле горения углей и последующем его застывании в виде сфер правильной формы. Данные сферы можно применять в производстве железного концентрата и тяжелосреднего обогащения полезных ископаемых [1, стр. 6]. В золе уноса также содержатся несгоревшие угольные частицы, отправляемые как на вторичное энергетическое использование, так и в литейное производство.

Цель исследования. Основной целью данного исследования стало изучение гранулометрического состава и структуры золы уноса, а также содержания в ней ценных компонентов. В исследовании использовались образцы зол уноса с трёх теплоэлектростанций Южно-Африканской республики: №1 – MALTA, №2 – KRIEL, №3 – MATIMBA.

Материалы и методы исследования.

1. Ситовой анализ образцов для определения гранулометрического состава согласно ГОСТ 2093-82 [2].
2. Извлечение магнитной части из каждой отдельной фракции. Магнитная фракция была выделена методом извлечения при помощи неодимового постоянного магнита, расположенного на расстоянии 10 миллиметров от слоя золы толщиной 1 миллиметр.
3. Прокаливание немагнитной и магнитной фракций для установления количества недогоревшего угля в муфельной электропечи при 800℃ в течение 5 часов, с последующей фиксацией изменения массы.
4. Установление насыпной плотности через просыпание образцов в мерный цилиндр.
5. Микроскопический анализ немагнитной и магнитной частей отдельных фракций при помощи микроскопа USB Digital Microscope (20x-800x) и выделение плавающей микросферы.

Результаты экспериментов.

Таблица 1

Результаты исследования состава образца южноафриканской золы №3

Граничные размеры фракций, мм	ω, %	$\omega_{маг}$, %	$\omega_{нед}$, %	$\rho_{нас}$, г/см^3
-0,04+0	45,10	2,17	0,54	0,836
-0,063+0,04	18,68	7,96	13,25	0,800
-0,08+0,063	8,43	9,66	0,92	0,764
-0,1+0,08	5,16	13,19	1,01	0,726
+0,1	22,63	18,22	2,42	0,694

где: ω – массовая доля золы данной дисперсности, $\omega_{маг}$ – массовая доля магнитного концентрата в отделённых фракциях образца, $\omega_{нед}$ – массовая доля угольного недожога в отделённых фракциях образца, $\rho_{нас}$ – насыпная плотность немагнитных частей фракций образца.

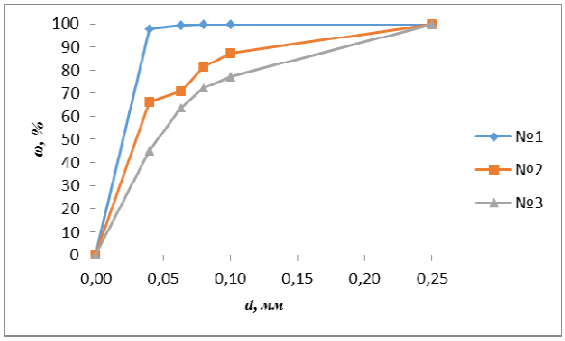


Рис. 1. Суммарная характеристика распределения массы образца по фракциям

где d – размер частиц золы.

Анализ результатов экспериментов. Посредством ситового анализа было установлено распределение массы трёх образцов зол уноса по фракциям (рис. 1). Наибольшая массовая доля во всех трёх образцах золы ожидаемо пришлась на самую мелкодисперсную фракцию. Наиболее ярко выраженно подобная тенденция наблюдалась в образце золы со станции MALTA (97,83% массы).

Микроскопический анализ показал, что наименьшим количеством ценных для промышленности компонентов обладает зола с электростанции MALTA. Она более светлая, чем золы с двух других электростанций, что объясняется малым содержанием магнитной фракции и недогоревшего угля в ней. Основная её масса представлена бесформенными осколками размером до нескольких микрон, встречаются также белые и светло-серые шарики с матовой поверхностью больших размеров. Имеются в небольшом количестве чёрные шарики правильной и неправильной формы. К этой золе близок образец, взятый со станции MATIMBA, имеющий, впрочем, часть белых шариков-микросфер.

Светлая масса золы со станции KRIEL имеет более выраженную шарообразную структуру с включениями бело-серых шариков размерами до 1 микрометра и их конгломератов размерами до 10 – 20 микрометров. Присутствуют в незначительных количествах блестящие белые, чёрные шарики (магнитная фракция) и частицы недогоревшего угля.

Исходя из уже имевшихся данных микроскопического анализа, во всех трёх образцах золы предполагалось обнаружить крайне малую массовую долю как магнетита, так и недогоревшего угля. Магнетит, крайне неравномерно распределённый по фракциям, составил лишь 0,48% от массы образца золы со станции MALTA, 4,17% со станции KRIEL и 8,08% со станции MATIMBA соответственно. Недогоревший уголь, содержавшийся в немагнитной части фракций, был представлен в среднем 1,78, 5,59 и 1,64% для трёх образцов соответственно. Подобные низкие значения оказались характерны и для магнитной фракции всех трёх образцов.

Содержание плавающей микросферы во всех трёх образцах крайне ничтожно (менее 0,15% весовых). В микроскоп видны только единицы белых блестящих шариков.

Выводы. Ранее проведенные на кафедре ОХХТ исследования золы Северской тепловой электростанции показали высокое содержание и коммерческую целесообразность извлечения вышеуказанных ценных компонентов при её комплексной переработке. Исходя из анализа полученных нами данных, можно сделать вывод, что выделение магнетита, угольного недожога и плавающей микросферы из Южно-Африканских зол уноса экономически невыгодно вследствие малого их содержания. В данном случае наиболее оптимальным представляется использование этих зол в качестве добавки к строительным материалам: для получения бетонов повышенной прочности и водонепроницаемости, кирпича с большими значениями пористости и т.д. Однако, для более точной рекомендации использования этих зол необходимы дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кизильштейн Л. Я. Компоненты зол и шлаков. – М.: Энергоатомиздат, 1995. – 176 с. ил.
2. ГОСТ 2093-82 «Топливо твёрдое. Ситовой метод определения гранулометрического состава». – Изд. офиц. – Москва: Издательство стандартов, 1983. – 27 с.: ил. – Государственные стандарты.
3. Пантелеев В. Г. Состав и свойства золы и шлака ТЭС: справочное пособие / В. Г. Пантелеев [и др.]; под ред. В. А. Мелентьева. — Ленинград: Энергоатомиздат, Ленингр. отд-ние, 1985. – 285 с. ил.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЧВЫ И РАСТИТЕЛЬНОСТИ ПРИДОРОЖНЫХ ФИТОЦЕНОЗОВ ГОРОДА ТОБОЛЬСКА

А.Ю. Токарева, Е.И. Попова
Научный руководитель: к.б.н. Е.И. Попова
Тобольская комплексная научная станция УрО РАН,
Россия, г. Тобольск, ул. Академика Ю. С. Осипова, 15, 626152
E-mail: popova-3456@mail.ru

CHEMICAL COMPOSITION OF SOILS AND OF VEGETATION OF ROADSIDE PHYTOCENOSIS OF TOBOLSK

A.Y.Tokareva, E.I. Popova
Tobolsk Complex Scientific Station UD RAS,
Russia, Tobolsk, imeni Akademika Yuriya Osipova street, 15, 626152,
E-mail:popova-3456@mail.ru

Annotation. *Article presents the results the study of anthropogenic roadside phytocenoses city of Tobolsk. Studied the state of herbaceous vegetation. As a result of work done carried out: a) the selection of sites with anthropogenic impact; b) description of the composition of the grass; c) defines the main pollutants (Cu, Cd, Co, Pb, Cr, As, Ni) and their accumulation in the soil and total biomass of observing sites. Comparative analysis, obtained by different methods, will serve as the basis for the development of a comprehensive evaluation system. The results can be used to assess the extent of human impact on ecosystems and plant communities roadside predict the degree of likely changes in them. Forecast results will determine the necessary system of measures aimed at improving the sustainability of plant communities.*

Введение. Основной причиной ухудшения экологической обстановки является все возрастающее техногенное загрязнение окружающей среды [1,2,3]. Для определения степени антропогенного воздействия были подобраны 2 участка, вблизи автодорог. Автодороги, как источник антропогенного загрязнения, интенсивно воздействуют на растительность придорожных полос. С усилением антропогенного пресса на биотический компонент экосистем актуальной проблемой становится изучение закономерностей трансформации растительных сообществ в синантропные [4,5,6,7].

Результаты и обсуждения. Проведены комплексные исследования антропогенных придорожных фитоценозов. Участок № 1. Березняк злаковый. Растительная ассоциация: Разнотравно-злаковое сообщество Betuletum gramineo-varioherbosum. Географические координаты: N $56{,}3552^0$, E $66{,}3295^0$. Общее проективное покрытие живого напочвенного покрова: 100%. Средняя высота травостоя: 70 см. Фитоценоз остепененный, что подтверждается произрастанием на нем Василька сибирского (*Centaurea sibirica* L.), Тимофеевки степной (*Phleum phleoides* L.), Василистника маленького (*Thalictrum minus* L.), Клевера горного (*Trifolium montanum* L.). Наибольшим обилием характеризовались Вика заборная (*Vicia sepium* L.), Тысячелистник обыкновенный (*Achilléa millefólium* L.), Горошек мышиный (*Vícia cracca* L.), Вейник наземный (*Calamagrostis epigeios* (L.) Roth), Мятлик луговой (*Poa pratensis* L.).

Участок № 2. Сосново-березовый лес. Растительная ассоциация: Вейниково-разнотравное сообщество Pineto-betuletum colamagrosto-varioherbosum. Географические координаты: N 56.5103^0, E 66,4568^0. Общее проективное покрытие живого напочвенного покрова: 60%. Средняя высота травостоя: 60 см. о обилию доминируют Вейник тростниковый (*Calamagrostis arundinacea* L.) Roth. Из спутников сосны обильны Зимолюбка зонтичная (*Chimaphila umbellata* (L.) W.Barton), Костяника каменистая (*Rubus saxatilis* L.). Изредка встречается Купена душистая (*Polygonatum odoratum* (Miller) Druce). Фитоценоз остепенённый, это подтверждается, произрастаем в нем Клевера люпинового (*Trifolium lupinaster* L.), Вероники колосистой (*Veronica spicata* L.), Прострела желтеющего (*Pulsatilla flavescens* (Zucc.) Juz.).

Выяснено, что большая часть общего проективного покрытия растительных сообществ приходится на синантропные виды. Отмечено, что отдельные фитоценозы испытывают чрезмерную антропогенную нагрузку, при которой структура сообществ упрощается, уменьшается видовое разнообразие.

Для определения антропогенной нагрузки определяли химический состав почвы изучаемых участков (рис. 1).

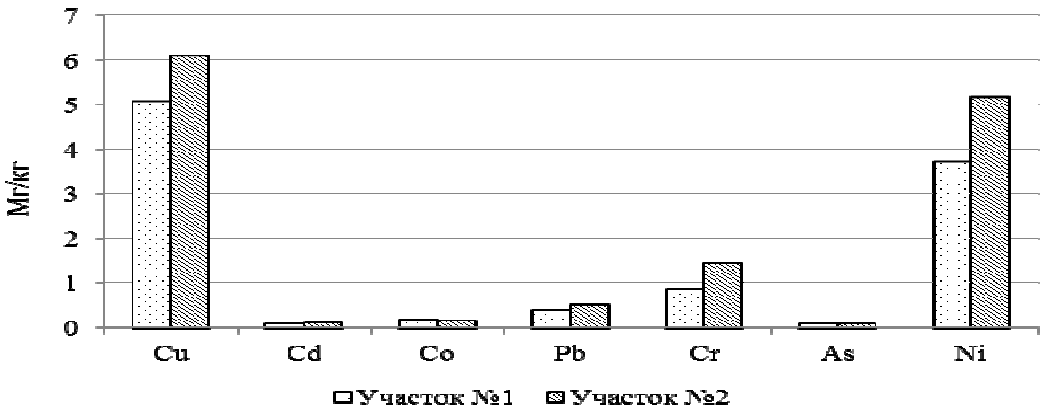


Рис. 1. Аккумуляция тяжелых металлов в почве изучаемых участков

В общей фитомассе тяжелые металлы варьировали в пределах: Cu (5,1–6,1); Cd (0,11–0,13), Co (0,1–0,2), Pb (0,42–0,52), Cr (0,88–1,48), As (0,09–0,11), Ni (3,72–5,19) мг/кг (рис.2).

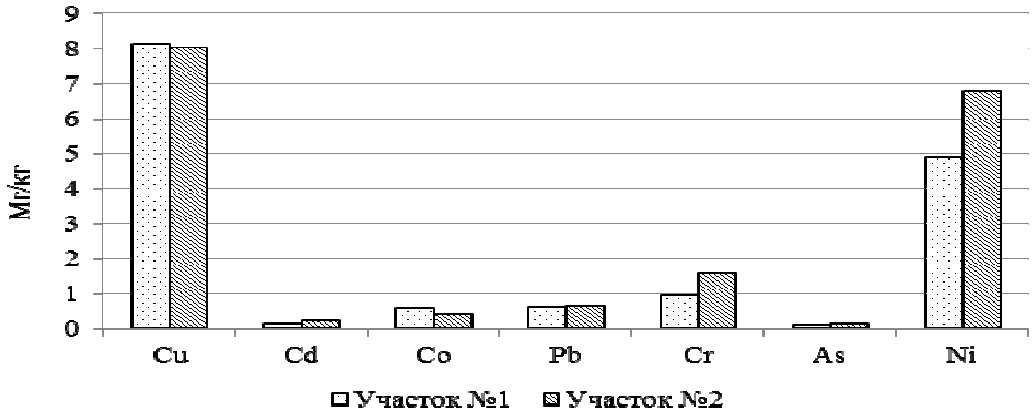


Рис. 1. Аккумуляция тяжелых металлов в растительности изучаемых участков

Заключение. Анализ результатов показал различную аккумуляционную способность в системе почва-растение. Наибольшие концентрации наблюдались на участке №2. Так содержание цинка в почве и общей фитомассе варьирует от 52, 33 до 46,88 мг/кг (участок №1), от 65,3 до 54,45 мг/кг (участок №2). Содержание свинца имеет следующие значения 0,62–0,42 мг/кг (участок №1), 0,65–0,52 мг/кг (участок №2). Таким образом, полученные данные по оценке степени поглощения антропогенных поллютантов растениями, произрастающими вдоль автомобильной трассы, свидетельствуют о загрязнении исследуемой территории.

Изучение реакции растений на загрязнение среды может использоваться для проведения комплексного биологического мониторинга окружающей среды.

Будущие исследования, проведенные по этим же методикам, позволят адекватно отслеживать возможную техногенную динамику рассмотренных здесь растительных сообществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеенко В. А., Алещукин Л. В., Беспалько Л. Е. Цинк и кадмий в окружающей среде. – М.: Наука, 1992. – 199 с.
2. Алексеенко В. А. Геохимия ландшафта и окружающая среда. – М.: Наука, 1990. – 142 с.
3. Еремин Д.И., Козлов С.А. Антропогенная трансформация различных комплексов беспозвоночных в пахотных черноземах лесостепной зоны Зауралья //Агропродовольственная политика России. –2015. – Т. 10. – С. 60–64.
4. Алехин В.В. Методика полевого изучения растительности и флоры. – 2-е изд. – М.: Наркомпроса, 1938. – 208 с.
5. Баталов А. А., Гиниятуллин Р. Х., Кагарманов И. Р. Salicaceae – их участие в формировании растительного покрова техногенных ландшафтов Южного Урала // Флора и растительность Сибири и Дальнего Востока: тез. докл. конф., посвящ. памяти Л. М. Черепнина / ИЛиД СО АН СССР. Красноярск, – 1991. – С. 73–74.
6. Горчаковский П.Л., Шурова Е.А. Редкие и исчезающие растения Урала и Приуралья. М.:Наука, – 1982. – 208с.
7. Ильминских Н. Г. Артефакты при исследовании флорогенеза // VII Зыряновские чтения: Материалы Всеросс. научно-практич. конф. Курган, – 2009. – 212 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЗАПАХА АММИАКА СМЕСЯМИ НА ОСНОВЕ ГЛИОКСАЛЯ

П.А. Хныкин, В.П. Тугульдурова, В.С. Мальков

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.М. Князева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: avatar_1998_2@mail.ru

THE STUDY OF CAPACITY OF AMMONIA ODOR ABSORBTION BY MIXTURES BASED ON GLYOXAL

P.A. Khnykin, V.P. Tuguldurova, V.S. Malkov

Scientific Supervisor: Senior Researcher, Ph.D. E.M. Knyazeva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: avatar_1998_2@mail.ru

Abstract. *In the present study, a glyoxal-containing compositions for odor removing were proposed and the testing of deodorization degree in comparison with famous mixtures were performed. The proposed compositions showed similar efficiency in ammonia odor neutralization to the famous mixtures.*

В настоящее время крупные промышленные объекты, мусоросжигательные и компостные установки, а также очистные сооружения являются источниками загрязняющих воздух веществ, которые имеют неприятный запах и оказывают негативное влияние на окружающую среду. Современные реагенты для устранения этих запахов являются композициями для их маскировки, т.е. содержат душистые вещества и перекрывают неприятный запах. Поскольку основными дурнопахнущими компонентами в воздухе являются аммиак, сероводород, амины, меркаптаны и их производные, то перспективными агентами по их нейтрализациями являются карбонильные соединения (альдегиды и кетоны), которые при взаимодействии с ними приводят к образованию соединений без запаха. В результате проведенных исследований предложен ряд различных композиций, однако наименее токсичными являются жидкие [1] и желеобразные [2] смеси на основе глиоксаля.

В данной работе предложены глиоксальсодержащие смеси для удаления неприятного запаха и проведены испытания на степень дезодорирования аммиака в сравнении с известными составами. В результате тестирования выявлено, что предложенные составы проявляют эффективность нейтрализации запаха аммиака аналогичную уже известным составам. Перспективы использования данных смесей обусловлены низкой стоимостью их компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cox J., Cox R. Glyoxal composition for reduction of animal waste stench and septicity, and method thereof. Patent US 5609863, issued 11.03.1997.
2. Kotani Y., Kageyama K. Glyoxal composition. Patent US 4002486, issued 11.06.1977.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF BISMUTH SILICATES PREPARED VIA MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS

Yu.A. Belik, A.A. Vodyankin, T.S. Kharlamova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.V. Vodyankina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: belik99q@gmail.com

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СИЛИКАТОВ ВИСМУТА, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Ю.А. Белик, А.А. Водянкин, Т.С. Харламова

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.В. Водянкина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: belik99q@gmail.com

Аннотация. *В настоящей работе были синтезированы серии силикатов висмута методом механической активации, а также исследованы их свойства такими методами, как ТГ-ДСК анализ и РФА-спектроскопия. Установлено, что для серии, приготовленной с соотношением реагентов Bi:Si = 2:1 после* 800 °C *наступает плавление, тогда как для серии с эквиатомным соотношением Bi и Si в исходных реагентах плавления в этом температурном интервале не наблюдается. Показано, что при увеличении температуры прокаливания с 500˚C до 700* °C *фаза метасиликата висмута (Bi_2SiO_5) полностью переходит в ортосиликат висмута ($Bi_4Si_3O_{12}$), а доля фазы силленита ($Bi_{12}SiO_{20}$) увеличивается при увеличении соотношения Bi:Si.*

Introduction. Bismuth silicates are well-known compounds that have been recently drawing the interest of researchers due to their peculiar properties. Materials based on bismuth and silicon compounds appear to be potent for the usage in scintillators [1], gamma ray shields [2], and environmentally friendly lead-free ferroelectrics [3]. New methods for the preparation of such systems could increase the range of their application, as well as provide better alternatives in the existent research areas. The aims of the present research are a) to employ the mechanical activation technique in order to synthesize several series of bismuth silicates, b) to investigate their properties, and c) to define the influence of the starting BiSi atom ratio and calcination temperature on the resulting phase composition of the samples.

Materials and methods. Two series of bismuth silicates were prepared via mechanical mixing technique. The time of mixing = 3 min. The source of Bi was α-Bi_2O_3 prepared via calcination of $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (Vekton, analytical grade) at 800 °C, while the source of Si was amorphous silica gel (Reakhim, analytical grade). The initial series of the samples was prepared with the atomic ratio of Bi:Si = 1, with BSM-1 being an uncalcined sample, while BSM-1a and BSM-1b being the samples calcined at 500 °C and 700 °C, respectively. The following series of the samples was synthesized with the atomic ratio of Bi:Si = 2, with BSM-2 being an uncalcined sample, while BSM-2a and BSM-2b being calcined at 500 °C and 700˚C, respectively.

The samples were studied via TG-DSC analysis (NETSCH Jupiter STA 449 F1 Thermal Analyzer) in the temperature range of 20 to 900 °C with the heating speed of 10˚/min in the atmosphere of air. The phase composition of the samples was investigated on Shimadzu XRD-6000 diffractometer with the use of CuKα-radiation in the range of 2θ = 5 to 80 degrees with the measurement speed of 2°/min.

Results and discussion. The results of TG-DSC analysis are shown in Fig. 1. According to the presented data, uncalcined sample BSM-1 (Bi:Si = 1:1) does not demonstrate any notable endothermic peaks. The total weight loss of 2,41% is attributed to the water removal. The uncalcined sample BSM-2 (Bi:Si = 2:1), however, demonstrates a different behavior prior to heating – starting from 805˚C where a phase transition can be observed. This endothermic peak is attributed to the sample melting, while the total weight loss of 1,48% is attributed to water evaporation.

The phase composition of the samples is given in Table 1. As shown, the uncalcined samples (BSM-1 and BSM-2) do not manifest any signs of formed bismuth silicate crystallites. However, a smaller part of the amorphous SiO_2 content is transformed to crystalline quartz (BSM-1, BSM-2) and coesite (BSM-2). The sample having an increased amount of bismuth (BSM-2) also indicates a variety of intermediate bismuth oxide phases different from α-Bi_2O_3. Despite the fact that all of the samples calcined at 500 °C (BSM-1a, BSM-2a) possess metastable Bi_2SiO_5 phase, it is completely transformed to the more stable bismuth orthosilicate $Bi_4Si_3O_{12}$ prior to the increase in calcination temperature to 700˚C (BSM-1b, BSM-2b). In addition, an increase of sillenite $Bi_{12}SiO_{20}$ phase content is observed for BSM-2b (Bi:Si = 2:1, 700 °C) in comparison with BSM-1b (Bi:Si = 1:1, 700 °C). According to all of the obtained data, the increased amount of sillenite in BSM-2b can serve as the reason for the melting point at 805 °C for this sample (as shown on the DSC curve for the uncalcined BSM-2 sample) – due to the thermal instability of sillenite phases at increased temperatures [4].

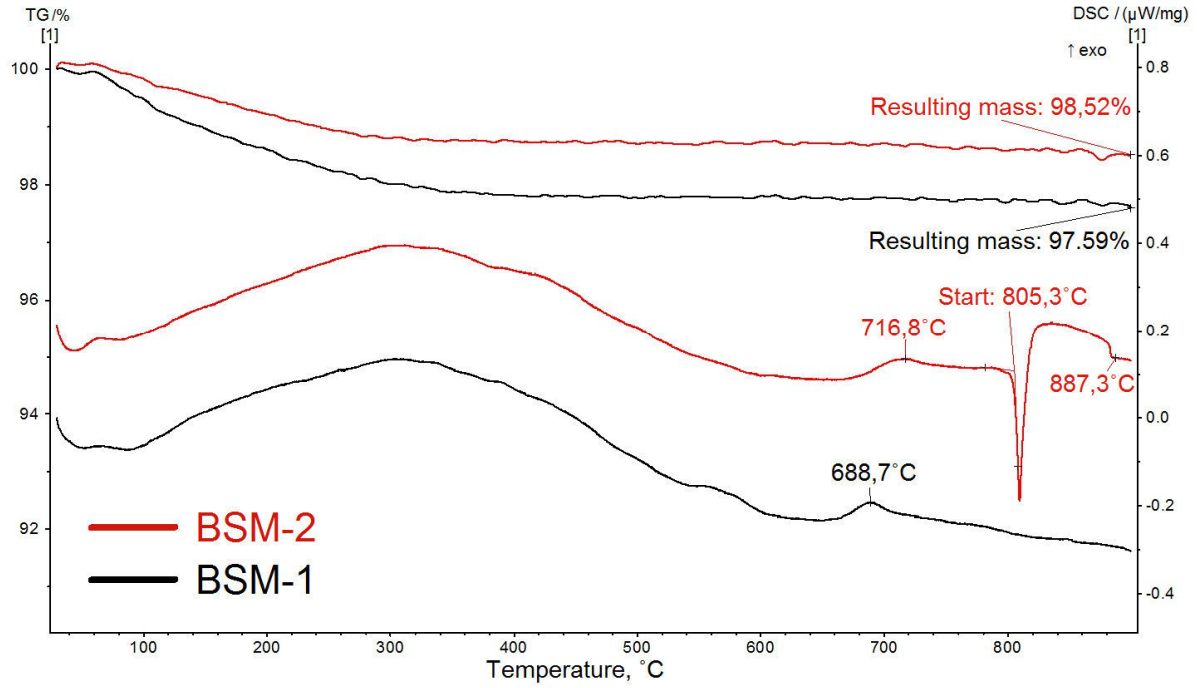


Fig. 1. TG-DSC curves for the uncalcined samples BSM-1 (Bi:Si = 1:1) and BSM-2 (Bi:Si = 2:1)

Table 1

Phase composition of the prepared bismuth silicates

Sample	Bi:Si atomic ratio	Calcination temperature, ˚C	Detected phases	Percentage, mass%	Coherent scattering region, nm
BSM-1	1:1	-	α-Bi_2O_3	68	32
			SiO_2 (quartz)	2	28
			SiO_2 (coesite)	5	11
			Amorphous phase	25	-
BSM-1a	1:1	500	Bi_2SiO_5	43	47
			$Bi_{12}SiO_{20}$	31	41
			SiO_2 (quartz)	26	16
BSM-1b	1:1	700	$Bi_4Si_3O_{12}$	94	120
			$Bi_{12}SiO_{20}$	6	18
BSM-2	2:1	-	α-Bi_2O_3	50	42
			BiO_2	10	10
			Bi_2O_4	2	17
			SiO_2 (coesite)	15	28
			Amorphous phase	23	-
BSM-2a	2:1	500	Bi_2SiO_5	39	32
			$Bi_{12}SiO_{20}$	57	72
			SiO_2 (quartz)	4	-
BSM-2b	2:1	700	$Bi_4Si_3O_{12}$	72	138
			$Bi_{12}SiO_{20}$	28	51

REFERENCES

1. Bai Z., Ba X., Jia R., Liu B., Xiao Z., Zhang X. (2007). Preparation and characterization of bismuth silicate nanopowders. Front. Chem. China, no. 2(2), pp. 131–134.
2. Kaur S., Singh K.J., Kaundal R., Anand V., Kaur K. (2013). Investigation of Structural Properties of Bismuth Silicate Glass System as Gamma ray Shielding Materials. Asian Journal of Applied Sciences, no. 1(3), pp. 99–103.
3. Seol D., Taniguchi H., Hwang J.-Y., Itoh M., Shin H., Kim S.W., Kim Y. (2015). Strong anisotropy of ferroelectricity in lead-free bismuth silicate. Nanoscale, no. 7, pp. 11561–11565.
4. Zyryanov V. (2004). Structure and thermal behavior of metastable sillenites prepared by mechanochemical synthesis. Journal of Structural Chemistry, no. 45(3), pp. 454–464.

NEW WATER SORBENT LICL/VERMICULITE FOR THERMAL ENERGY STORAGE

A.D. Grekova, L.G. Gordeeva

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av. 5, 630090

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str. 2, 630090

E-mail: grekovaa@rambler.ru

НОВЫЙ СОРБЕНТ ВОДЫ LiCl/ВЕРМИКУЛИТ ДЛЯ ЗАПАСАНИЯ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

А.Д. Грекова, Л.Г. Гордеева

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, 630090

Новосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

E-mail: grekovaa@rambler.ru

Аннотация. *В свете растущего потребления природных ресурсов использование альтернативных источников энергии приобретает особую актуальность. Сорбционное запасание тепла (СЗТ) – энергосберегающая технология, позволяющая использовать низкопотенциальное тепло (солнечная энергия, тепловые отходы промышленности и т.д.). В основе СЗТ лежат обратимые процессы адсорбции/десорбции паров воды. Сорбенты на основе пористых матриц, импрегнированных неорганическими солями, характеризуются высокой энергоаккумулирующей способностью, так как обратимо связывают большое количество воды. Данная работа посвящена синтезу нового материала на основе вспученного вермикулита импрегнированного LiCl для сорбционных циклов сезонного и суточного запасания тепла. Работа состоит из трех частей: 1) синтез композита специализированного для циклов СЗТ ; 2) изучение равновесия и динамики сорбции паров воды синтезированным материалом, 3) оценка энергоаккумулирующей способности нового композита и удельной мощности рассматриваемых циклов. Показано, что LiCl, помещенный в поры вермикулита, реагирует с парами воды с образованием гидратов $LiCl{\cdot}nH_2O$ (n=1, 2) в рабочих условиях циклов. Энергоаккумулирующая емкость рабочей пары «LiCl/Вер – вода» составляет 2,3 и 2,6 кДж/г в цикле суточного и сезонного СЗТ, соответственно, что превосходит значения для современных материалов, предложенных для СЗТ. Результаты демонстрируют высокий потенциал новых материалов для СЗТ.*

Introduction. The depletion of fossil energy resources is a serious reason for development of energy saving technologies. A large barrier to utilization of renewable energy sources (solar, geothermal, and waste heat) for heating/cooling is a mismatch between the production of and demand for the heat generated by them. Thus, the development of thermal energy storage systems is one of hottest topics of scientific researches [1]. Among different ways of thermal energy storage, the sorption one has gained large interest due to its high heat storage density and negligible heat losses during the storage phase [2]. Sorption heat storage (SHS) is based on reversible exothermic sorption (heat releasing) and endothermic desorption (heat accumulation) processes. The development of new advanced sorbents is prerequisite for further SHS elaboration. The composites "salt in porous matrix" (CSPM) – suggested in [3] – are promising sorbents for SHS due to their high Heat Storage Capacity (HSC) and tunable sorption behavior [4]. The main sorbing component of CSPMs is the active salt. Thereby, the matrixes with large pore volume allow us to reach larger salt content in the composite that is

advantageous for SHS. This paper addresses the intent synthesis of novel water sorbent based on expanded vermiculite (specific pore volume V_p = 2,7 cm^3/g) and LiCl for two SHS cycles: seasonal (SS), and daily (DS) heat storage (Table 1).

Table 1

Operating conditions of the SS and DS cycles.

	Cycle	Temperature of discharging,°C	Temperature of evaporation,°C	Temperature of charging,°C	Temperature of condensation,°C
1	SS	35	10	75–85	30
2	DS	35	5	75	15

Materials and methods. To introduce LiCl into pores of vermiculite, the authors employed dry impregnation method. The salt content in the composite LiCl(59)/Ver reached 59 wt.%.

Results and discussion. Isobars of water sorption on LiCl(59)/Ver are S-shaped curves (Fig. 1with the steps of uptake that can be attributed by the complexes $LiCl{\cdot}nH_2O$ (n = 1, 2) formation. Sorption capacity of the composite exceeds 0,75 g/g, whichproves to be profitable for SHS. The narrow sorption-desorption does not exceed 5 °C (Fig 1a), which proves to be acceptable for SHS. At $n \le 1$ mol/mol, the adsorption heat Q_{is} = (61 ± 3) kJ/mol, which can be attributed to monohydrate formation with the strong binding between the salt and water molecules. At higher uptake, the heat decreases down to Q_{is} = (56 ± 3) kJ/mol.

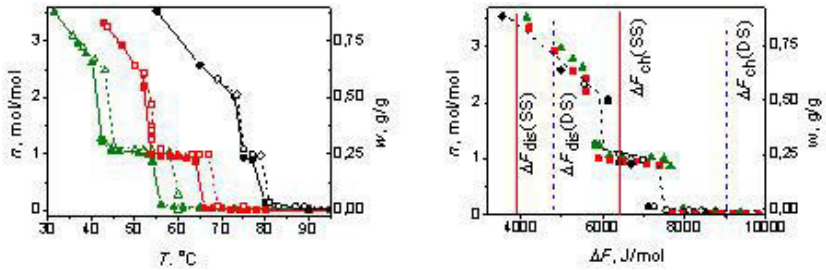


Fig. 1. Isobars (a) and temperature-independent curve (b) of water sorption on the composite LiCl(59)/Ver (a) at P = 0,88 (▲,△), 1,72 (■,□), and 4,28 (●,○) kPa. Open symbols stand for desorption, solid symbols stand for sorption. The lines (b) represent the adsorption potential at charging (ΔFch) and discharging (ΔFdis) stages of the DS (dash) and SS (solid) cycles

The sorption isobars measured at various pressures coincide with each other if presented as function of adsorption potential $\Delta F = - RT\ln(P/P_0)$, where P is the vapor pressure, P_0 is the saturation vapor pressure at temperature T (Fig. 1b). That corresponds to the Polanyi principle of temperature invariance and allows evaluation of the amount of water exchanged under conditions of the SS and DS cycles as $\Delta w = w(\Delta F_{dis}) - w(\Delta F_{ch})$ (Table 2, Fig. 1b). The HSC of the composites is estimated as $HSC = \Delta w \Delta H_{ads}$. During the DS and SS cycles, the LiCl(59)/Ver exchanges 0,75 and 0,6-0,85 g/g, respectively (Fig. 1b, Table 2). The values of HSC obtained for the new composites equal to 1,8–2,6 MJ/kg are superior to appropriate values (0,1–0,9 MJ/kg) reported for the adsorbents proposed for SHS, like silica gel, zeolites, AlPO-18 and SWS-1L [2].

Table 2

The uptake variation Δw_c and HSC of the new composite under conditions of the DS and SS cycles.

Cycle		
	Δw_c, g/g	HSC, MJ/kg
DS cycle	0,75	2,3
SS cycle (T_{ch} = 75°C)	0,60	1,8
SS cycle (T_{ch} = 85°C)	0,85	2,6

The data on water sorption dynamics on the loose grains of LiCl/Verm (Fig. 2) allow the estimation of the Specific Power of SHS unit as SP=0,8Δw_c Q_{is}/(t_c), where t_c is the cycle duration. The conversion in the cycle was restricted by q = 0,8 in order to avoid strong falling down the power at approaching to the equilibrium. For the SS cycle , the SP = 3,4–15,6 kW/kg are obtained for the studied configurations. For the DS cycle, the SP for discharging and charging stages is essentially lower: 1,6–2,4 kW/kg. However, even under conditions of the ST cycle one needs only 0,5–1,3 kg or 1,5–3,5 dm^3 of the new sorbent to realize a 2 kW heating power that is very promising.

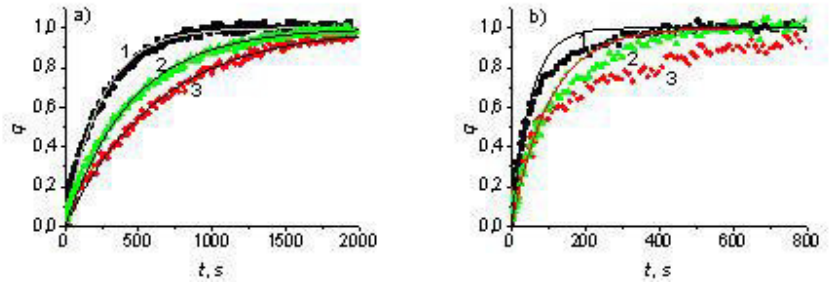


Fig. 2. The kinetic curves (symbols) of water sorption on LiCl(59)/Ver composite and their exponential fitting (lines) under conditions of the DS cycle, P = 0,88 kPa, ΔT = 65–35 ℃ (a), and the SS cycle, P = 1,23 kPa, ΔT = 54–35 ℃ (b). Dgr = 0,8–0,9 (1, 2) and 1,6–1,8 mm (3), N = 1 (1, 3) and 2 (2)

Conclusion. Owing to high HSC and SP values, the new composite LiCl/Verm provides a great potential capacity for further realization of the SS and DS heat storage cycles.

This work was conducted within the framework of budget project No. 0303-2016-0013 for Boreskov Institute of Catalysis.

REFERENCES

1. Aydin, D., Casey, S. P., Riffat S. (2015) The latest advancements on thermochemical heat storage systems. Renewable and Sustainable Energy Reviewers, no 41, pp. 356–367.
2. Yu, N., Wang, R, Z., Wang, L.W. (2013) Sorption thermal storage for solar energy. Progress in Energy and Combustion Science, no. 39, pp. 489–514.
3. Levitskii, E., Aristov, Y., Tokarev, M., Parmon, V. (1996) "Chemical Heat Accumulators" - a new approach to accumulating low potential heat. Solar Energy Materials and Solar Cells, no 44, pp. 219–235.
4. Aristov, Y. (2007). Novel Materials for Adsorptive Heat Pumping and Storage: Screening and Nanotailoring of Sorption Properties. Journal of Chemical Engineering of Japan, no. 40, pp. 1242–1250.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF COMPOSITES BASED ON CALCIUM PHOSPHATES AND POLY(VINYL ALCOHOL) FOR BIOMEDICAL APPLICATION

P.M Kalachikova, A.A. Plyaskina, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A Kurzina
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050
E-mail: polinakalachikova@gmail.com

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В БИОМЕДИЦИНЕ

П.М. Калачикова, А.А. Пляскина, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: профессор, д.ф.- м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: polinakalachikova@gmail.com

Аннотация. *Композитные материалы получены in situ на основе поливинилового спирта, фосфатов кальция и гидроксиапатита, синтезированного под воздействием микроволнового излучения, циклическим замораживанием – оттаиванием. Синтез фосфатов кальция проводился in situ в присутствии поливинилового спирта при нагревании и перемешивании в течении восьми часов также с последующим циклическим замораживанием - оттаиванием. С использованием методов газоадсорбционного, рентгенофазового анализов, а также ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии был установлен состав композитов, их структура, морфология и свойства их поверхности. Также установлено, что введение поливинилового спирта не оказывает влияния на процесс фазообразования и формирования кристаллической структуры.*

Introduction. Bone is known as a natural-organic composite material of complex structure. Basically, it consists of nano-scale inorganic crystals that filter collagen fibrils and water. Inorganic phase predominates (69%) and is represented by hydroxyapatite (HA; $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$). Hydroxyapatite crystals within natural bone are rod-shaped 40–60 nm in length, 10–20 nm in width, and 1–3 nm in thickness. Synthesized hydroxyapatite is of scientific interest due to biocompability and osteoconductive properties. It is widely used for hard-tissue scaffolds, bone-grafting, prosthetic replacement, and bone drug delivery agents. High degrees of crystallinity and chemical stability are desirable properties for bone repairing / augmentation materials. Besides, being non-toxic and biodegradable, hydroxyapatite is suitable for biomedical materials. In recent years, particular attention has been paid to the preparation of HA bioceramics with porous morphology. Porous HA exhibits strong bonding to the bone; the pores provide mechanical interlock leading to material firm fixation. Bone tissue grows well into the pores increasing strength of the HA implant. Dimension and morphology of pores have proved to be crucial factors for an efficient osteointegration.

Nevertheless, poor mechanical properties of the synthesized hydroxyapatite (e.g., high elastic modulus and low fracture toughness) restrict its applications. Therefore, in recent years numerous attempts at material and techniques development have been made in order to impart suitable biological and mechanical properties to

synthetic composites so that they become applicable in the realm of natural bone replacement. Composites of HA with polymers enhance mechanical properties of HA and help to retain its useful bioactive properties.

Polymers offer many prospects depending on chemical composition and structure of the former (hydrophilic/hydrophobic ratio, toughness/flexibility, etc.), but very few have demonstrated good bioactive properties to ensure the implant osteointegration. Polymers that contain polar functional groups – e.g., carboxyl (-COOH), hydroxyl (-OH), alkyl (-CH_2), dihydrophosphate (-$H_2PO_4^-$) – have appeared to be ionizable side groups providing greater affinity to Ca^{2+} ions and the hydroxyapatite crystals nucleation within a solution. There have been made the attempts at *in situ* mineralization technique with poly(lactic acid), poly(acrylic acid), chitosan, collagen, and gelatin due to their calcium-binding properties. Another polymer with potential biomedical application is poly(vinyl alcohol) (PVA). PVA is a polar hydrophilic biocompatible polymer possessing excellent physical and mechanical properties of absorption and exudation of body fluid; which has led to its applications as a biomaterial.

Polymers can also form hydrogels – swollen networks of hydrophilic polymer and water via physical or chemical crosslinking, which exhibit the ability to swell in water, as well as retain a significant fraction of water in its interior structure without further dissolution. Their physical properties resemble those of human tissues and are easily attached onto the underlying bone. Poly(vinyl alcohol) hydrogel has been widely studied, which has resulted in manifestation of numerous properties, namely, stability, availability and low cost of the molding, and sufficient biocompatibility. On the other hand, PVA displays poor mechanical resistance. The shortcomings could be eliminated by adding hydroxyapatite as the reinforced phase to PVA composite or hydrogel.

Materials and methods. Various methods of HA - PVA composites have been developed recently, including the production methods of composite hydrogels, films, polymer-coated ceramics, composite scaffolds, and powders. The primary target of the current paper is to describe synthesis of poly(vinyl alcohol) – hydroxyapatite hydrogels and composites with different HA and PVA ratios, as well as the characteristics of obtained compounds.

Hydroxyapatite – poly(vinyl alcohol) composite materials were obtained in forms of both hydrogel and powders with different ratio of components by means of adding hydroxyapatite powder to PVA water solution. Another synthetic route was carried out by mixing reagents for hydroxyapatite with PVA water solution on continuous heating and stirring throughout eight-hour period. In both methods suspensions were washed with distilled water, dried, and divided in halves – whereas one half was calcined with subsequent white powders obtainment, and another half was being processed through several freezing-thawing cycles with subsequent hydrogels obtainment.

The composition of all of the samples was characterized by X-ray diffraction (XRD) on Rigaku Miniflex 600 diffractometer ($Cu_{K\alpha}$- radiation 2θ = 10 °–90 °, scan step 0,02 °, scan rate d of 10 °/min). JCPDS PDF data were used to index diffraction peaks, evaluate the crystallite size, and determine the quantitative phase composition of the samples. The specific surface area of the synthesized composites powders was determined by BET analysis of low-temperature nitrogen sorption isotherms obtained using a TriStar II automatic gas adsorption analyzer. Surface morphology was examined via scanning electron microscope on a Hitachi TM-3000 instrument operated at an acceleration voltage of 15 kV with surface charge elimination, using a QUANTAX 70 energy dispersive spectrometer system for elemental analysis. IR-spectra of samples were performed using Agilent Cary 630 Fourier at frequency range of 400–4000 cm^{-1}.

Conclusions. XRD results have indicated that a variety of calcium phosphates – such as monetite ($Ca(HPO_4)$) and brushite ($Ca(HPO_4)\cdot 2H_2O$) – was formed in the samples prepared by mixing reagents for hydroxyapatite and PVA, and hydroxyapatite phase was not indicated in neither of the samples. Still, the samples appeared to have well-crystallized structure. Composites obtained by mixing HA with PVA are more amorphous, yet, they do contain hydroxyapatite crystalline phase.

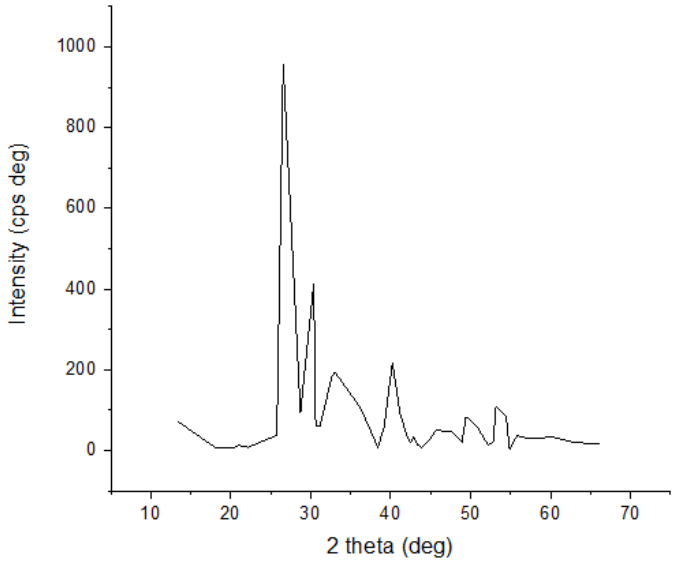


Fig. 1. XRD-graph of Monentite – PVA composite

According to BET analysis, both types of composites are considerably mesoporous, which is consistent with biomaterials characteristics. HA composites display more developed surface and lower porosity. However, calcium phosphates composites possess larger pores and manifest lower values of a specific surface area.

Table 1

BET-analysis results

Sample	Degasification, vacuum	Specific surface area, m^2/g (ratio error Δ±10%)	Porosity, cm^3/g	Average pore size, nm
К. 1. С.	2h, 200°C	79,9	0,237	11,9
К. 1. С.	2h, 150 °C	67,8	0,188	11,1
К. 2. Г. 1	2h, 150 °C	13,5	0,098	28,9
К. 2. Г. 5	2h, 150 °C	-	0,03 (approx.)	-
К. 2. Г. 25	2h, 150 °C	3,2	0,019	25,5

IR-spectra reflect composition of the obtained samples while spectra of composites obtained by mixing do not contain absorption bands of polyvinyl alcohol although the presence of phosphate groups has been indicated.

The study was supported by The TSU Mendeleev Science Foundation

PRODUCING POROUS POLYMER COMPOSITES

I.A. Popova, E.G. Shapovalova

Scientific Supervisor: Prof. Dr I.A. Kurzina, Asst. Prof., Candidate of Sci. in Philology N.V. Petrunina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: irka0208@mail.ru

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

И.А. Попова, Е.Г. Шаповалова

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина, канд.филол.н., доцент Н.В. Петрунина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: irka0208@mail.ru

Аннотация. *В данной работе мы экспериментально убедились в целесообразности использования метода прессования форм из композита с примесью NaCl с последующим удалением соли для получения пористой структуры композитов.*

Introduction. One of the most important problems in contemporary medicine and biochemistry is producing materials for bound defects substitution to meet the necessary requirements, that is, mechanical strength, biocompatibility, bioactivity, and bioresorbability. Polylactide- and hydroxyapatite-based materials display the mentioned qualities, namely, hydroxyapatite induces bone tissue regeneration – while polylactide is capable of bioresorbable frame function performance. To make practical application more efficient, we need to prioritize the porous structure composites production process. Our research target is to examine and apply more efficient methods of porous structure obtainment for the purpose of their further application. There exist numerous of ways to obtain porous structure, such as foaming, porogen removing, loose packing, 3D-printering, etc. Pressing shapes from a composite with a) simultaneous NaCl addition and b) subsequent rinse are one of the quick and cheap techniques for the porogen removal method.

Materials and research methods. To produce porous structure, we used a composite containing hydroxyapatite (30%) and polylactide (70%). We mixed powders of the initial components adding various quantitative values of NaCl (25%, 35%, and 50% of the sample weight). Composite mixture was stirred with a hand press and then placed into distilled water for salt removal. The soaking was being conducted throughout one-week period upon permanent water change. To ensure the complete porogen removal, the authors determined chloride-ions via qualitative reaction with silver nitrate. Upon completion of this stage, the samples were dried. For porosity evaluation, the SEM method was employed. Electron photomicrohraphs were obtained via Hitachi TM–300 at acceleration voltage = 15 kV under condition of sample electrostatic elimination (electron-beam gun, $5 \cdot 10^{-2}$ Pa, sample chamber, 30-50 Pa). The received images corresponded to 1000 and 3000 times enlargement.

Results. Composite samples with NaCl addition (50%) proved to be mechanically unstable, which possibly goes up to the after-removal bond absence between the matrix and the filler. Samples with 25% and

35% salt addition demonstrate sufficient mechanical strength and surface roughness. SEM-images confirm the fact that composites with 25% and 35% of NaCl addition display of micrometer scale.

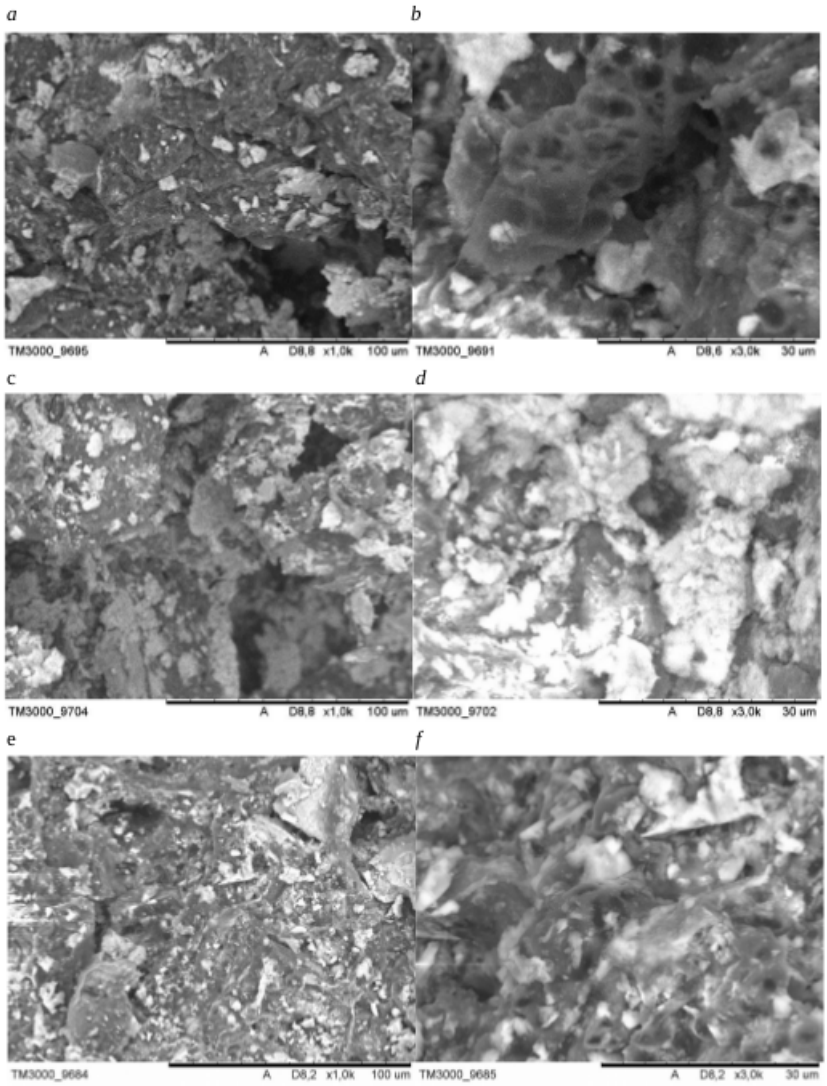


Fig. 1. SEM-image of samples with 25% NaCl addition, zoom x1000(a), x3000(b); 35% NaCl addition, zoom x1000(c), x3000(d); 50% NaCl addition, zoom x1000(e), x3000(f)

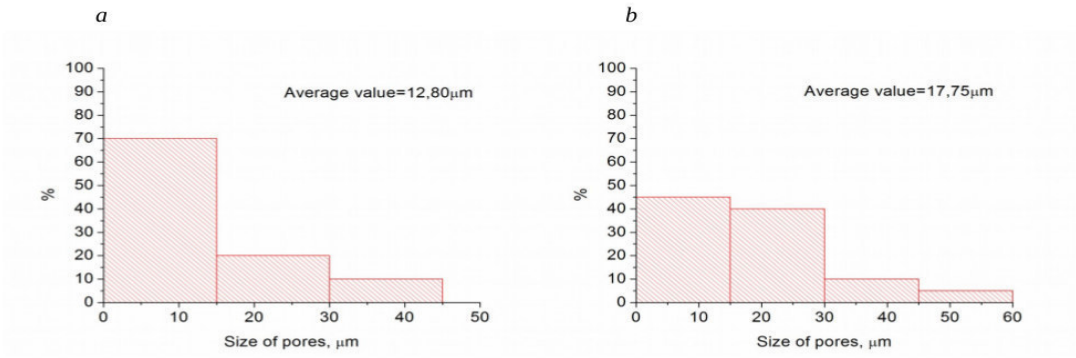


Fig. 2. Histogram of pores size for samples with 25% NaCl addition(a); 35% NaCl addition(b)

According to the histogram (Fig. 2), pore size for these samples is practically identical and variates from 5 to 60 micrometers. The sample with 50% NaCl addition displays relative pore absence. Sample breakage is presumably connected with mechanical instability of composite material; moreover, we can note that hydroxyapatite particles are located regularly within the polylactide frame. according to the histogram (Fig. 3), the particle size variates from 1 to 60 micrometers. As it could be predicted, the pore size and localization predominates in case of the second sample containing higher percentage of salt component.

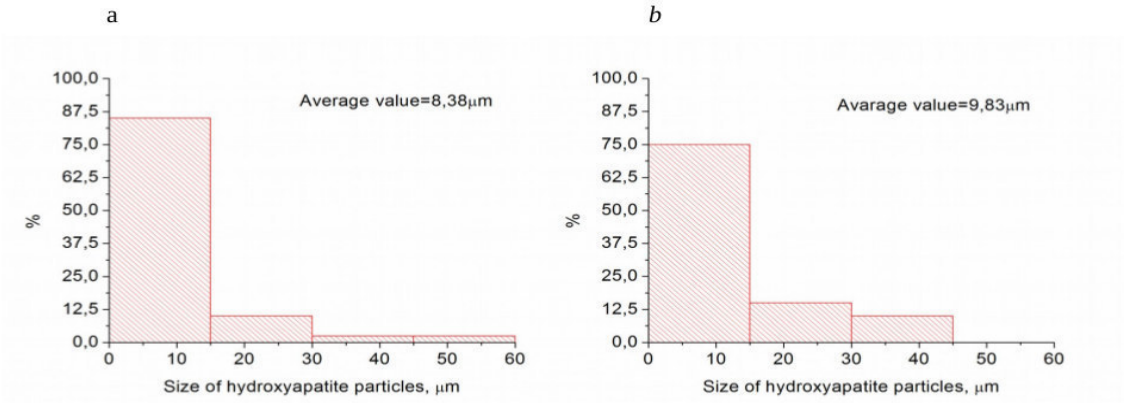


Fig. 3. Histogram of hydroxyapatite particles size for samples with 25% NaCl addition(a); 35% NaCl addition(b)

Conclusion. Porous composite samples containing 70% of polylactide and 30% of hydroxyapatite have been obtained. We added variable amounts of NaCl into the samples for obtainment of required composite porosity. Pores have been produced via addition of NaCl (25%, 35%, and 50%). The selected method is simple and available enough for producing composites with up to 50–70 micrometer porosity.

REFERENCES

1. Berchenko G. N. (2013) Bone grafts in traumatology and orthopedics, M Polyclinic, no. 5(2), p. 156 (in Russian).
2. Shishatskaya E. I. (2007) Cell Matrixes from Resorbable Polyhydroxyalkanoates. Genes and Cells, no. 2, pp. 68–74 (in Russian).
3. Sevastyanov V. I., Egorova V. A., Nemets E. A. (2004) Biodegradable biopolymer material, ElastoPOBF, no. 3, pp. 35─41 (in Russian).
4. Zelensky V. A., Tregubova I. A., Ankudinov A. B., Zabelin S. F. (2013) Preparation of the porous material of the powdered silver, Scientific notes of the Trans-Baikal State University, no. 3, pp. 35─42 (in Russian).

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \le x \le 0,5$)

С.Ю. Батуева

Научный руководитель: профессор, д. х. н. Н.М. Кожевникова

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой 6, 670047

E-mail: tsyretarova@inbox.ru

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \le x \le 0,5$)

S.Yu. Batueva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. N.M. Kozhevnikova

Baikal Institute of Nature Management Siberian branch of the Russian Academy of sciences

Russia, Ulan-Ude, Sakhyanovoy str., 6, 670074

E-mail: tsyretarova@inbox.ru

Abstract. *Solid solutions $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ ($0 \le x \le 0,5$) were prepared by the solid-state method synthesis. The properties were characterized by X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), photoluminescence (PL) and photoluminescent excitation spectra (PLE). The obtained phases of the variable composition were studied by X-ray phase analysis, differential-thermal analysis, excitation and luminescence spectra were measured.*

Введение. Молибдаты одно-, двух- и редкоземельных элементов представляют интерес как источники материалов с различными ионопроводящими, сегнетоэлектрическими, электрофизическими и оптическими характеристиками. [1]. Возможность варьирования катионного состава в рамках одного структурного типа позволяет осуществить направленный синтез фаз переменного состава $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, которые изоструктурны насикону. Такое строение фаз $M_{1-x}A_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$ топологически идентично ромбоэдрической структуре корунда; атомы A(R) размещаются на тройных осях, MoO_4-группы - на двойных. Вакантная часть октаэдрических и тетраэдрических пустот сливается в трехмерную сеть каналов, полости которых заполнены щелочными катионами. Необходимым условием реализации структуры насикона является размер двухи трехзарядных катионов 0,06–0,9 Å, которому удовлетворяют катионы Mg^{2+} и Sc^{3+}, Lu^{3+} а также не очень большой размер дополнительного катиона K^+, располагающегося в пустотах каркаса [2]. Фазы переменного состава $M_{1-x}Mg_{1-x}R_{1+x}(MoO_4)_3$, Me – Na, K; A – двухзарядный катион, R – Gd, Y, Lu, Sc, легированные ионами Eu^{3+}, являются перспективными материалами для создания красных люминофоров [1–3].

Цель настоящей работы – изучение возможности вхождения катионов Mg, Sc, Lu в структуру фазы переменного состава $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc(Lu)_{1+x}(MoO_4)_3$, которая представляет собой твердый раствор вычитания на основе структуры $KMgSc(MoO_4)_3$, определение условий синтеза и спектрально-люминесцентных свойств фазы переменного состава, легированной ионами Eu^{3+}.

Экспериментальная часть. Молибдаты $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3$ были получены замещением части скандия на лютеций в фазе переменного состава $K_{1-x}Mg_{1-x}Sc_{1+x}(MoO_4)_3$ ($0 \le x \le 0,5$) методом твердофазного синтеза с использованием K_2CO_3, MgO, MoO_3 квалификации «х.ч» и

Sc_2O_3, Lu_2O_3 марки «ос.ч.» в интервале температур 450–750°С в течение 120–250 часов. Для введения различных концентраций ионов активатора оксиды скандия и лютеция эквимолярно заменялись на оксид европия в молибдатах со структурой NASICON. Таким способом были получены образцы кристаллических фаз с концентрациями 1–6 мол. % оксида редкоземельного элемента (Eu_2O_3).

Достижение равновесия в образцах контролировали рентгенографически (автодифрактометр D8 ADVANCE фирмы Bruker (Cu K_α-излучение, графитовый монохроматор)). Параметры кристаллической решетки уточняли с использованием программ «Рентген». Дифференциальный термический анализ проводили на дериватографе ОД–103 фирмы МОМ, скорость подъема температуры 10 град/мин, навеска 0,3–0,4 г. Спектрально-люминесцентные характеристики образцов оценены по спектрам возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) и спектрам ФЛ измеренных в пяти повторностях на спектрофлуориметре СМ 2203 (Solar, Беларусь). Погрешность измерения составляла ± 2 нм. Спектры возбуждения регистрировали в максимуме ФЛ (616 нм). Все измерения проводили при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение. По данным РФА полученные образцы фазы переменного состава $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3$ являются однофазными и принадлежат к структурному типу насикона (пр.гр. R $\bar{3}$c, Z=6), кристаллизуются в тригональной сингонии (рис.1). Полученные фазы изоструктурны тройному молибдату $KMgIn(MoO_4)_3$, рентгенограммы $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3$ индицированы в тригональной сингонии с использованием параметров элементарной ячейки монокристалла $KMgIn(MoO_4)_3$ [3]. Фазы переменного состава $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3$ плавятся инконгурэнтно при 1085 °С.

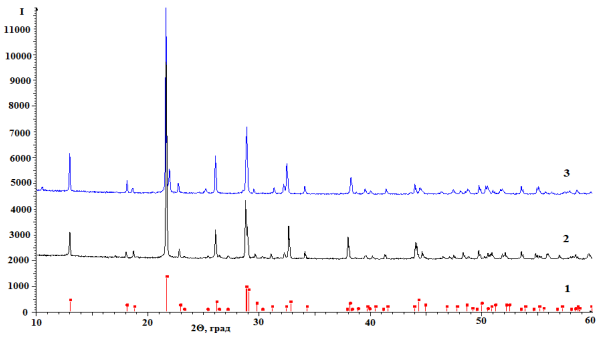


Рис. 1. Рентгенограммы 1 - $KMgIn(MoO_4)_3$, 2 - $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3$, 3 - $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3$

В спектрах возбуждения люминесценции для образцов $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$, снятых при $\lambda_{изл}$ = 616 нм (рис. 2,3 а), наблюдается набор пиков, соответствующих внутриконфигурационным переходам 4*f*-4*f* переходам иона европия $^7F_0$–$^5D_4$, $^7F_0$–$^5G_2$, $^7F_0$–$^5L_6$, $^7F_0$–$^5D_3$, $^7F_0$–$^5D_2$ и $^7F_0$–$^5D_1$ на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466 нм, соответственно [4].

Анализ спектров люминесценции для $KMgSc_{0,5}Lu_{0.5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0.5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$, снятых при возбуждении с длиной волны $\lambda_{возб}$ = 396 нм, показал, что люминесценция синтезированных образцов связана с переходами $^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ (j=1, 2, 3, 4) катиона Eu^{3+} [4,5], причем наибольшей интенсивностью обладает электрический дипольный переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, определяющий характерное красное свечение образцов (λ_{max} ~ 616 нм) (рис. 2,3 б). Менее интенсивная полоса при 594 нм относится к магнитному дипольному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.

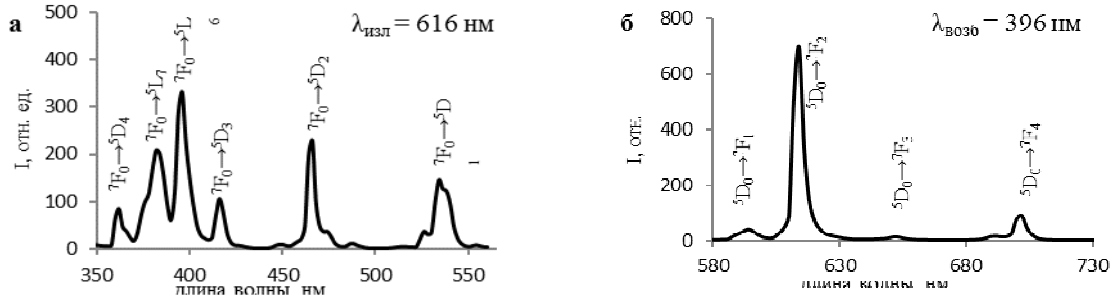


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$

Известно [4], что относительные интенсивности переходов $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ сильно зависят от локального окружения ионов европия. Когда ионы европия занимают центросимметричные позиции магнитный дипольный переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ должен быть относительно интенсивным, в то время как, электрический дипольный переход $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ запрещен по четности и должен быть слабым. Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в образцах проявляют интенсивную люминесценцию перехода $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ при 616 нм, что указывает на то, что ионы европия располагаются в низкосимметричных позициях.

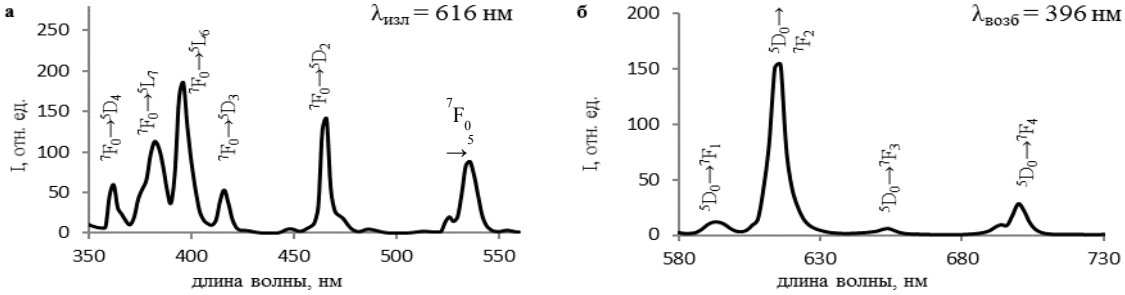


Рис. 3. Спектры возбуждения (а) и люминесценции (б) $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$

Полученные люминесцентные характеристики $KMgSc_{0,5}Lu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ и $K_{0,5}Mg_{0,5}ScLu_{0,5}(MoO_4)_3:Eu^{3+}$ указывают на перспективность их использования в качестве узкополосных красных люминофоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Раскина М. В. и др. Структура и люминесцентные свойства твердых растворов $Sm_{2-x}Eu_x(MoO_4)_3$ // ЖНХ. – 2015. – Т. 60, № 1. – С. 89–97.
2. Кожевникова Н. М. и др. Тройные молибдаты. - Улан-Удэ: Изд-во БГУ, 2000. – 298 с.
3. . Кожевникова Н. М. и др. Фазы переменного состава $K_{1-x}A_{1-x}R_{1-x}(MoO_4)_3$ ($0 \le x \le 0.2$-0.6); A = Ni, Mg, Co,Mn; R = Yb,Lu,Sc со структурой насикона. // ЖНХ. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 864–868.
4. Y. Jiang, et al. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of octahedral structured $NaGd(MoO_4)_2:Eu^{3+}/Tb^{3+}$ and tunable photoluminescent properties // Opt. Mater. – 2014. – V. 36. – P. 1865–1870.
5. Цыретарова С. Ю. и др. Люминофоры красного и зеленого свечения на основе оксидной стеклокерамики, активированной ионами Eu^{3+} и Tb^{3+} // Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Междунар. научной конференции. – Томск, 2015. – Т. 2. – С. 264–267.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ МОНОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Т.В. Белянинова

Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

RESEARCH PHASE FORMATION IN SOL-GEL SYNTHESIS MONOALUMINATE CALCIUM

T.V. Belyaninova

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: belyaninova_tv@mail.ru

Annotation. *Using the methods of X-ray diffraction and scanning electron microscopy and the formation processes of the phase structure are investigated occurring in the preparation of rhombic calcium monoaluminate sol-gel process using as polymerization agents different oxoacids. The synthesis proceeds through the formation of calcium oxide, and the desired product formation occurs when using lactic acid. By using tartaric acid, malic acid and citric Fazoobrazovanie passes through to obtain calcium carbonate, the desired product is formed at a temperature 1000□S. The shape and size of the particles formed using different oxoacids no significant effect.*

Введение. Разработка новых люминесцентных материалов обусловлена стремительным развитием оптоэлектронной промышленности. Использование в качестве люминесцентной матрицы алюмината кальция с редкоземельным ионом-активатором позволяет получать люминофоры с широким спектром эксплуатационных характеристик: высокой интенсивностью, длительной продолжительностью и свечения обширным цветовым диапазоном. Качество люминофора напрямую связано с его фазовыми и структурными характеристиками, которые определяются технологическими параметрами получения матрицы. Цель данной работы – исследование эволюции структуро- и фазообразования моноалюмината кальция, полученного золь-гель методом с использованием различных оксокислот.

Экспериментальная часть. Выбор в качестве полимеризующих агентов органических многофункциональных оксокислот основан на их способности к образованию полимерных каркасов с ионами щелочных и щелочноземельных металлов хелатного строения. При температурах выше 350 °С происходит процесс разрушения полимерного скелета, сопровождающийся выделением летучих газообразных органических веществ, способствующих протеканию побочных процессов. Для синтеза моноалюмината кальция в качестве исходных веществ использовались моногидраты винной, лимонной, яблочной кислот и молочную кислоту, тетрагидрат нитрата кальция, нонагидрат нитрата алюминия. Мольное соотношение реагентов Ca^{2+}: Al^{3+}: H_4Tart (H_4Cit; H_2Lak; H_3Mal) равно 1 : 2 : 3. Для получения конечного продукта исходные реагенты растворяли в минимальном количестве воды, полученный раствор подвергался механическому перемешиванию в течение 1,5 часа. Золи оставляли до перехода в гель и высушивали при температуре 130ºС в сушильном шкафу в течение 6 часов. Схема синтеза

представлена в работе [1]. Для выявления стадий формирования продукта высушенные прекурсоры отжигали в муфельной печи в интервале температур 300–1200ºС в течение 3 часов, скоростью нагрева 5 º/мин. Методом рентгенофазового анализа идентифицировали полученные продукты на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (CuKα-излучение, диапазон углов 2θ 3–100°). Морфологию поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе HITACHI TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па).

Результаты и их обсуждение. По результатам рентгенофазового анализа промежуточных продуктов синтеза исследована эволюция фазообразования при синтезе алюмината кальция (рис.1). При температурах отжига ниже 800°С невозможно с точностью говорить о фазовом составе системы из-за рентгеноаморфности образцов. Наблюдаемый интенсивный пик на дифрактограммах всех исследуемых образцов при температуре 700°С, относящийся к ромбическому алюминату кальция, свидетельствует о зарождении целевого продукта при данной температуре. Все образцы содержат различные по строению и составу алюминаты кальция, которые исчезают при прокаливании в интервале температур 1100–1200°С. При использовании молочной кислоты фазообразование происходит через образование оксида кальция, что приводит к формированию основной фазы кубического алюмината кальция состава $Ca_3Al_2O_6$. Это связано с недостаточным количеством функциональных групп молочной кислоты и не способностью к образованию хелатного комплекса одновременно с кальцием и алюминием. При использовании винной, лимонной и яблочной кислот структурообразование протекает через карбонат кальция, в результате основной фазой является ромбическая модификация алюмината кальция $CaAl_2O_4$.

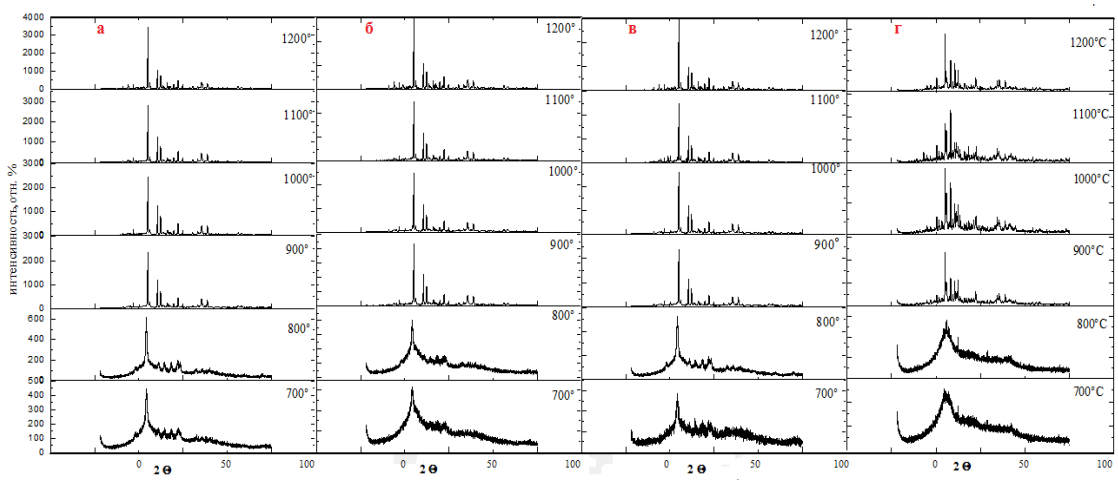


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученных с использованием оксокислот: а) винной; б) лимонной; в) яблочной; г) молочной

На основании данных о структурообразовании можно предположить схему образования алюмината кальция, в синтезе которого использовалась молочная кислота:

- при температуре более 700° в результате разложения органической составляющей формируется кристаллический оксид кальция и аморфный оксид алюминия.
- выше 900°С оксиды взаимодействуют: $5CaO + 3Al_2O_3 = Ca_5Al_6O_{14}$
- при дальнейшем увеличении температуры происходит перераспределение фаз:

$Ca_5Al_6O_{14} + 7Al_2O_3 = 5CaAl_4O_7$

$CaAl_4O_7 + CaO = 2CaAl_2O_4$

- при 1200°C формируется трикальций алюминат: $CaAl_2O_4 + 2CaO = Ca_3Al_2O_6$

Образование ромбического алюмината кальция происходит при температуре 1100 °C, при этом образец содержит большое количество примесных фаз.

Схема образования ромбического алюмината кальция при использовании винной и лимонной кислотой связана с формированием кристаллического карбоната кальция и аморфного оксида алюминия при температуре более 800°C и их взаимодействия с образованием тетракальций алюмината:

$CaCO_3 + 2Al_2O_3 = CaAl_4O_7 + CO_2$

затем и целевого продукта при температуре выше 900°C, примесь моноклинной модификации $CaAl_4O_7$ полностью исчезает при температуре 1200°C:

$CaAl_4O_7 + CaO = 2CaAl_2O_4$

Схема формирования ромбического алюмината кальция с использованием в качестве полимеризующего агента яблочной кислоты также связана с формированием карбоната кальция и оксида алюминия и их взаимодействия с образованием моноалюмината кальция:

$CaCO_3 + Al_2O_3 = CaAl_2O_4 + CO_2$

$CaAl_2O_4 + Al_2O_3 = CaAl_4O_7$

$CaAl_4O_7 + CaO = 2CaAl_2O_4$.

Ромбическая модификация моноалюмината начинает формироваться при температуре выше 800 °C, при повышении температуры до 1100 °C наблюдается изоморфный переход ромбической модификации в моноклинную с одновременным образованием тетракальций алюмината. При дальнейшем увеличении температуры до 1200°C основной фазой вновь становится ромбическая модификация, а содержание моноклинной достигает примесных количеств.

Исследования морфологии поверхности образцов методом растровой электронной микроскопии показали, что продукты представляют собой белый однородный мелкокристаллический порошок, состоящий из крупных агломерированных частиц, при этом использование при синтезе различных оксокислот не оказывает значительного влияние на форму и размер частиц конечного продукта.

Выводы. На основании данных рентгенофазового анализа сделано заключение о многостадийности процесса фазообразования ромбического алюмината кальция. Выбор полимеризующего агента оказывает влияние на механизм и температуру формирования структуры образцов. Установлено, что наименьшее количество примесных полиморфных модификаций содержит образец, полученный с использованием винной кислоты. Использование молочной кислоты дает целевой продукт с большим количеством примесных фаз, содержание которых значительно сокращается лишь при 1200 °C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белянинова Т.В., Селюнина Л.А., Мишенина Л.Н. Золь-гель синтез алюмината кальция с использованием различных полимеризующих агентов // Вестник ТГУ. Химия. – 2016 – №4(6). – С. 65–72.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА

А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина, профессор Лотар Хайнрих
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: annberezza@ya.ru

OBTAINING OF POROUS COMPOSITES BASED ON HYDROXYAPATITE AND COPOLYMERS OF LACTIDE AND GLYCOLIDE

A.A. Berezovskaia, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina, Prof. Dr. Lothar Heinrich
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: annberezza@ya.ru

Abstract. *Composite materials based on biodegradable polymers and hydroxyapatite (HA) are one of the most promising materials in medical practice. Hydroxyapatite is a major mineral component of normal bone. Copolymer of lactide and glycolide (PLGA) was selected as biodegradable polymer and as a matrix of composite. Composites based on PLGA and HA with different mass ratio of components were obtained. Phase composition of obtained samples and materials during its obtaining was studied by XRD. The surface morphology of the composites was investigated by SEM. Porosity influence on the certain physical properties of the composites is shown as well.*

Введение. Костная биоткань – природный композит полимера (коллагена) и керамики (гидроксиапатита – ГА). Известно, что костный ГА формируется в виде кристаллов, размер которых 15–200 нм. Хотя гидроксиапатитная керамика используется для проектирования биоматериалов, она имеет ряд недостатков, таких как высокая микро- и мезопористость, что способствует гибели клеток. Введение полимерной матрицы необходимо для улучшения механических и поверхностных свойств. Поэтому актуальным направлением является разработка композиционных материалов, совокупность свойств которых может смоделировать параметры натуральной кости. Важными свойствами, которые следует учитывать при создании таких материалов, являются: открытая пористость, шероховатость и гидрофильность поверхности. От этих параметров напрямую зависит адгезия клеток костной ткани [1, 2].

Для разработки композиционного материала нами выбраны ГА и сополимер лактида и гликолида (СЛГ) и – применяемый в медицине биосовместимый, биодеградируемый полимер, чьи продукты распада принимаются организмом за обычные метаболиты и выводятся из организма [3]. Гидроксиапатит, являясь основной неорганической составляющей костной ткани, в пористой форме может колонизироваться костной тканью, что способствует скорейшему восстановлению кости. Целью работы являлось получение и исследование поверхностных свойств композиционных материалов на основе гидроксиапатита и сополи(лактид-гликолид)а (СЛГ).

Экспериментальная часть. Синтез гидроксиапатита осуществляли жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения при pH~11 по схеме:

$10Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O$

Исходные растворы сливали и перемешивали на магнитной мешалке, затем подвергали СВЧ-воздействию, полученную суспензию выдерживали трое суток, после чего фильтровали и сушили. Сополимер лактид-гликолид получали методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида и гликолида.

Композиционные материалы были получены в несколько этапов: из гидроксиапатита и порообразующего агента (хлорида натрия) изготавливали таблетки, которые прокаливали при температуре 700 °С, а затем вымачивали в дистиллированной воде для вымывания порообразователя. Полученные гидроксиапатитные подложки пропитывали раствором сополимера лактида и гликолида в хлороформе с обработкой ультразвуком в течение 20 мин.

Идентификацию фазового состава образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-6000 на CuKα-излучении. Химический состав и структура были определены методом ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet 5700 с приставкой НПВО с Ge-кристаллом в диапазоне 4000–500 $см^{-1}$. Морфологию поверхности композитов наблюдали с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Hitachi TM – 3000.

Для всех композитов и исходных компонентов методом лежащей капли определяли краевой угол смачивания θ двух жидкостей: воды и этиленгликоля. Шероховатость измеряли на профилометре 296 по параметру R_a.

Результаты и их обсуждение. Варьируя содержание хлорида натрия на первом этапе, получили линейку композитов с различной пористостью. Соотношение компонентов определяли гравиметрически.

Таблица 1

Соотношение компонентов в композитах

Условное обозначение композита	Соотношение ГА:NaCl, масс % в подложках	Соотношение ГА:СЛГ, масс % относительно массы конечных композитов
К1	90:10	95:5
К2	75:25	97:7
К3	50:50	83:17

Анализ полученных композитов методом ИК спектроскопии показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ГА, так и для СЛГ. Смещений полос или появления новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии химического взаимодействия между компонентами.

Результаты РФА указывают на наличие фазы ГА на протяжение всего процесса получения композитов. Фаза СЛГ не регистрируется из-за низкой кристалличности СЛГ. После прокаливания подложки ГА с NaCl образуется новая фаза хлорзамещенного ГА, которая, очевидно, является более растворимой, т.к. впоследствии полностью вымывается из подложки. Это подтверждается потерей массы гидроксиапатита на стадии вымачивания подложек.

Таблица 2

Потеря массы за счет хлорзамещенного ГА, отн %

Образец	Подложки композитов		
	К1	К2	К3
ω потерь, %	3,20±0,06	3,7±0,02	4,1±0,09

Результаты исследования смачиваемости и шероховатости представлены в таблице 3. Методом низкотемпературной адсорбции азота определены значения удельной поверхности композиционных материалов и ГА (табл. 3). Видно, что удельная поверхность в линейке композитов уменьшается от К1 к К3, что связано с более равномерным покрытием изнутри подложек и заполнением части микро- и мезопор. Все материалы и компоненты имеют гидрофильную природу, т.к. $\theta<90°$.

Измерение шероховатости поверхности контактным методом показало, что среднее арифметическое отклонение профиля R_a возрастает от К1 к К3 за счёт увеличения пористости поверхности.

Таблица 3

Некоторые характеристики поверхности композитов и исходных компонентов

Образец	$S_{уд.}$, $м^2/г$, Δ ± 10 %	θ,°	R_a, мкм
ГА	106	14,1 ± 0,8	1,25 ± 0,15
СЛГ	–	65,2 ± 1,9	7,24 ± 1,00
К1	12,7	54,0 ± 0,6	1,22 ± 0,35
К2	0,5	33,0 ± 2,3	2,16 ± 0,30
К3	0,2	85,0 ± 1,0	6,34 ± 1,20

Выводы. Таким образом получены пористые композиционные материалы на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида с различным соотношением компонентов. Методом Ик спектроскопии подтверждено отсутствие химического взаимодействия между компонентами материала. Исследован фазовый состав в процессе получения композитов, выявлено образование новой фазы хлорзамещенного гидроксиапатита и ее удаление в процессе получения композитов, что объясняет потерю массы. Установлено, что все полученные материалы являются гидрофильными, шероховатость поверхности композитов возрастает с увеличением массовой доли полимера.

Работа выполнена при поддержке Научного фонда Д.И. Менделеева Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 235 с.
2. Simske S. J. Porous materials for bone engineering // Material Science Forum. – 1997. – V. 250 – P. 151–182.
3. Bartolo P. Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes // CIRP Annals – Manufacturing Technology. – 2012. – № 61. – P. 635–655.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АКТИВАТОРА И СОАКТИВИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Т.М. Ботвина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: shaldyata@mail.ru

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ACTIVE DOPANT AND CO-DOPANT ON THE LUMINESCENT PROPERTIES OF THE PHOSPHOR BASED ON CALCIUM ALUMINATE

T.M. Botvina

Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: shaldyata@mail.ru

Abstract. *In the present study the luminescent properties of calcium aluminate activated by Eu^{3+} and Dy^{3+}ions are investigated. The phosphor on the basis of calcium aluminate was obtained via citric-nitrate sol gel method using a microwave radiation. It was determined by X-ray diffraction method and by electron microprobe analysis that rare earth elements (REE) ions incorporate into lattice of calcium aluminate and don't form own phases. Luminescent properties of calcium aluminate activated by REE ions were studied by spectrofluorimeter. Luminescent spectrum of $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$ contains five bands groups of emission between 580–710 nm which correspond to $^5D_0 - {}^7F_j$ transitions of Eu^{3+}(λ=254 nm). Present maxima lie in the red area of the spectrum and determine the obtainment of red glow phosphor. Excitation spectrum of $Ca_{0,95}Dy_{0,05}Al_2O_4$ contains two bands with maxima at 240 and 380 nm. Exciting the sample by the far ultraviolet (240 nm), two bands with maxima at 420 and 490 nm conditioning a blue glow of phosphor under overlapping of violet ($^4G_{11/2} - {}^6H_{15/2}$ transition of Dy^{3+}) and blue-green ($^4F_{9/2} - {}^6H_{15/2}$ transition of Dy^{3+}) radiations, respectively, were observed. Exciting the sample by the near ultraviolet (380 nm), one intense band at 420 nm and bright violet glowing were observed. Emission spectrum of the phosphor obtaining by co-activation of calcium aluminate by two test REE ions is identical to the emission spectrum of calcium aluminate activated by Dy^{3+} ions. Transitions of Eu^{3+} in this case are not observed. Nevertheless, the increase of band intensity conditioning more bright violet glowing was observed.*

Введение. Многообразие сфер применения люминесцентных материалов привлекает внимание исследователей-материаловедов к созданию новых неорганических систем, излучающих свет в видимом диапазоне, и поиску новых технологий получения кристаллофосфоров, улучшающих эксплуатационные характеристики и снижающих себестоимость конечного продукта.

Данная работа посвящена исследованию люминесцентных свойств кристаллофосфоров на основе алюмината кальция, активированного ионами европия(III) и диспрозия(III), а также соактивированного двумя редкоземельными ионами (РЗЭ) одновременно.

Материалы и методы исследования. Для получения крисаллофосфоров на основе алюмината кальция в качестве исходных компонентов использовали нитрат алюминия девятиводный, нитрат кальция четырехводный и лимонную кислоту, растворенные в минимальном количестве дистиллированной воды. Оксиды РЗЭ растворяли в концентрированной азотной кислоте и добавляли к ранее полученным водным растворам. Смесь перемешивали в течение 1,5 ч и подвергали микроволновой обработке при 360 Вт для удаления растворителя и увеличения скорости поликонденсации. После перехода аморфного геля в твердый порошок образец отжигали в муфельной печи при 1200 °С для получения кристаллического продукта. Идентификацию продукта проводили методом рентгенофазового анализа (Rigaku MiniFlex 600, CuKα – излучение, скорость съемки 2 °/мин.) и микрорентгеноспектрального анализа (Quantax–70). На спектрофлуориметре (Cary Eclipce) исследовали люминесцентные свойства полученных систем.

В работе [1] показано влияние количества ионов европия на интенсивность люминесценции алюминатных кристаллофосфоров. Исходя из приведенных данных, максимальную интенсивность излучения наблюдали при количестве ионов Eu^{3+}, равном 5 мол.%. В связи с этим, в настоящей работе исследовали люминесцентные свойства следующих кристаллофосфоров: $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$, $Ca_{0,95}Dy_{0,05}Al_2O_4$, $Ca_{0,95}Eu_{0,025}Dy_{0,025}Al_2O_4$.

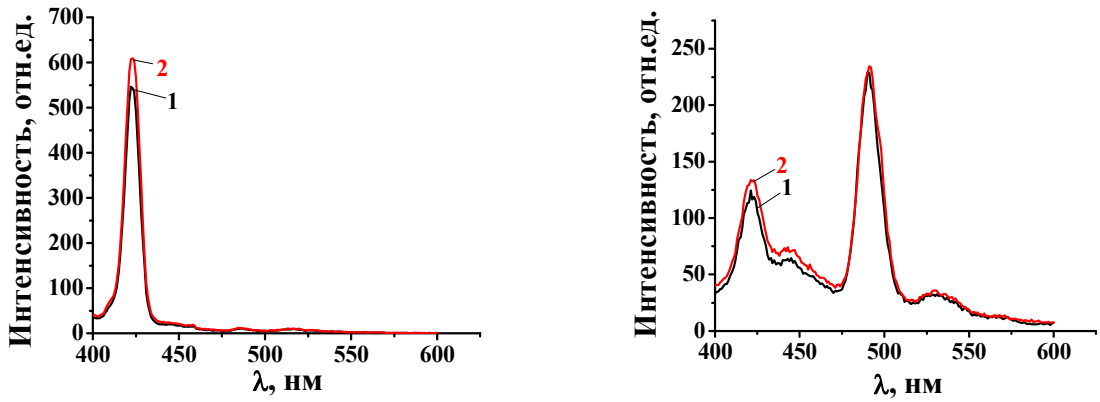
Результаты. По результатам рентгенофазового анализа установили, что ионы РЗЭ встраиваются в решетку алюмината кальция, незначительно искажая параметры решетки и не образуя собственных фаз, что позволяет говорить об образовании твердых растворов замещения. Результаты микрорентгеноспектрального анализа показали равномерное распределение ионов активаторов в матрице люминофора.

Спектр люминесценции $Ca_{0,95}Dy_{0,05}Al_2O_4$, представлен на рисунке 1. Спектр возбуждения образца содержит две полосы при 240 и 380 нм. При возбуждении образца излучением с длиной волны λ=240 нм (рис. 1а, *линия 1*) наблюдали две полосы с максимумами при 420 и 490 нм, характеризующих синее свечение люминофора, обусловленное наложением фиолетового ($^4G_{11/2}$ – $^6H_{15/2}$ переход ионов Dy^{3+}) и сине-зеленого ($^4F_{9/2}$ – $^6H_{15/2}$ переход ионов Dy^{3+}) излучения. Возбуждая образец излучением с длиной волны λ=380 нм (рис. 1б, *линия 1*), наблюдали одну интенсивную полосу при 420 нм и яркое фиолетовое свечение.

Спектр люминесценции $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$, полученный при возбуждении единственно возможной длинной волны равной 254 нм, содержит пять групп полос с максимумами излучения между 580–710 нм, которые соответствуют $^5D_0$ – ^7F_j переходам ионов Eu^{3+}. Излучение небольшой интенсивности при 580 нм обусловлено $^5D_0$ – $^7F_0$ переходами. Полоса, обладающая чуть большей интенсивностью и лежащая при 590 нм, связана с магнитно-дипольными переходами $^5D_0$ – $^7F_1$, а в диапазоне 610–621 нм наблюдается самый интенсивный переход, соответствующий электродипольным $^5D_0$ – $^7F_2$ переходам иона Eu^{3+}, которые преобладают для исследуемых люминофоров. Также интенсивные полосы наблюдаются при 698–710 нм, характеризующие $^5D_0$ – $^7F_4$ переходы. Две небольших полосы, лежащих в диапазоне 650–660 нм, соответствуют $^5D_0$ – $^7F_3$ переходам. Данные максимумы лежат в красной области спектра.

Спектр испускания люминофора $Ca_{0,95}Eu_{0,025}Dy_{0,025}Al_2O_4$ идентичен спектру испускания алюмината кальция активированного ионами диспрозия (III). Люминесценция наблюдается при возбуждении образца длиной волны 240 нм (рис.1а, *линия 2*) и 380 нм (рис.1б, *линия 2*). Переходов иона

Eu^{3+} не обнаружено. Однако при использовании соактиватора наблюдали увеличение интенсивности переходов ионов Dy^{3+}, обусловливающих более яркое фиолетовое свечение.



а) б)

Рис. 1. Спектры люминесценции $Ca_{0,95}Dy_{0,05}Al_2O_4$ (линия 1), $Ca_{0,95}Eu_{0,025}Dy_{0,025}Al_2O_4$ (линия 2), полученные при длине волны возбуждения а) 240 нм; б) 380 нм

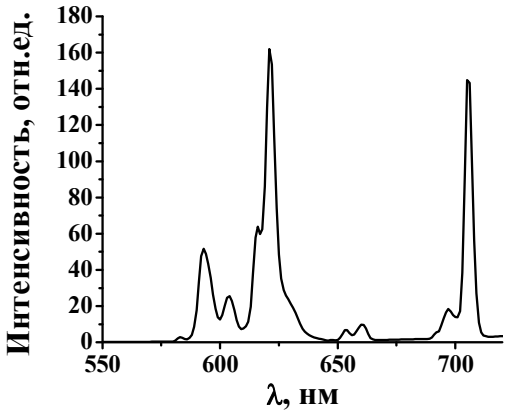


Рис. 2. Спектр люминесценции $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$ ($\lambda_{возб.}$=254 нм)

Заключение. В работе исследованы люминесцентные свойства алюмината кальция, полученного путем активации ионами европия(III) и диспрозия(III) и путем их совместного соактивирования. Получен люминофор красного свечения состава $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$ и люминофор яркого фиолетового свечения $Ca_{0,95}Dy_{0,05}Al_2O_4$. При соактивировании алюмината кальция ионами Dy^{3+} и Eu^{3+} наблюдали свечение, обусловленное переходами ионов диспрозия(III). Ионы европия(III) не проявляют собственных излучательных переходов, но влияют на интенсивность свечения кристаллофосфора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ботвина Т.М. Исследование зависимости интенсивности излучения кристаллофосфора на основе алюмината кальция от концентрации иона активатора Eu^{3+} / Т.М. Ботвина, Л.А. Селюнина // Сборник тезисов XV Конференции молодых ученых "Актуальные проблемы неорганической химии: современные материалы для фотоники и оптоэлектроники". – Москва, 2016. – с.37–38.

ИЗУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО МОНОЛИТНОГО SiO_2, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

А.А. Бузаев[1], О.Ю. Водорезова[1], А.Ф.Тайыбов[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aleksandr.buzaev92@yandex.ru

STUDY OF POROUS MONOLITHIC SiO_2 PREPEARED BY SOL-GEL METHOD

A.A. Buzaev[1], O.Yu. Vodorezova[1], A.F.Tayibov[2]

Scientific Supervisor: associate Prof., PhD in chemistry. T.I. Izaak[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aleksandr.buzaev92@yandex.ru

Abstract. *For applications as catalyst supports in flow reactors, porous silica monoliths require a combination of connected pores of micron-scale and nm-scale pores. We have synthesised a range porous silica monoliths, characterised their nm-scale pores and measured their permeability coefficients k. It can be controlled by adjustment of the polymer/silane concentration ratio, whilst maintaining the specific surface area and nm-scale porosity approximately constant.*

Введение. Пористые материалы с высокой площадью поверхности используется в разнообразных промышленных и экологических технологиях, и характеризуются различными физико-химическими и морфологическими свойствами, обусловленными целью их применения. В течение последнего десятилетия, потенциальные преимущества монолитных материалов над уплотненными слоями твердых частиц вызвали повышенный интерес к их дизайну, изготовлению и применению [1, 2]. На рынке уже представлены стационарные фазы ВЭЖХ на основе пористых монолитов, имеющие иерархически упорядоченное взаимосвязанное поровое пространство с макропорами, в которых осуществляется массоперенос, и мезопорами (часто также микропоры) обеспечивающими требуемую площадь поверхности.

Привлекательность использования монолитных стационарных фаз, характеризующихся структурированным поровым пространством, для адсорбции и катализа также очевидна. Применение гранулированных катализаторов часто приводит к серьезным эксплуатационным проблемам. Избыточное противодавление, неравномерное распределение жидкости, и как следствие, образование застойных зон и пустотных областей, в дополнение к довольно длинному пути диффузии, приводят к снижению селективности и уменьшению срока службы катализатора. Уникальная иерархическая структура монолитов имеет проточные макропоры, соединенные с обширной сетью мезо- и макропор, что, при значительной пропускной способности, обеспечивает невысокую величину перепадов давления, создаваемых непрерывными потоками жидкости, притом, что большая площадь поверхность с

необходимой концентрацией активных центров на единицу объема остается доступной.

В настоящее время разработаны методики получения большого количества оксидных материалов, обладающих пористым монолитным дизайном. Такие материалы могут найти ряд применений, например, в качестве носителей для гетерогенного катализа (особенно в качестве автомобильных катализаторов очистки выхлопных газов и в промышленной очистке газа, в тонком химическом синтезе), адсорбентов, в качестве конденсаторов, в ВЭЖХ и другие. Для использования монолитов в качестве носителей для катализаторов, материал должен отвечать следующим требованиям:

- высокая удельная площадь поверхности (увеличение активной поверхности увеличивает их каталитическую активность; достигается за счет роста фракции мезо- и микропор)

- высокая проницаемость (ускоряет массоперенос к поверхности катализатора; обеспечивается за счет увеличения фракции макропор)

- механическая прочность (позволяет выдерживать необходимое давление, создаваемое потоком жидкости).

Всем этим требованиям удовлетворяет диоксид кремния, полученный золь-гель методом. Блочные материалы на его основе обладают уникальными свойствами, такими как высокая удельная поверхность, пористость (80–99 %), относительная инертность и другие. Структура таких материалов формируется в процессе микрофазового расслоения в форме спинодального распада, а управлять ею можно изменяя состав реакционной смеси и условия синтеза монолитных блоков [3, 4].

В данной работе монолитные стержни SiO_2 диаметром 7–10 мм были синтезированы золь-гель методом с использованием в качестве источника кремния тетраэтоксисилана по модифицированному методу Наканиши [5], как описано в работе [6] с различным массовым отношением ПЭГ (ММ 35000) к SiO_2. Кроме ПЭГ в систему в качестве порообразователя вводился цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ). Термическая обработка полученных образцов проводилась при температуре 550 C в течение 12 часов.

Были изучены структурные и физико-химические характеристики полученных блоков диоксида кремния. Пористость образцов *e* измеряли по влагоёмкости. Коэффициенты гидравлической проницаемости *k* были рассчитаны по закону Дарси, в качестве подвижной фазы использовалась вода. Определение механической прочности *P* при раздавливании проводили на измерителе прочности гранул ИПГ-1М. Изучение пористой структуры и определение удельной поверхности образцов проводили по адсорбции азота при -196,15 C на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStarII (3020) производства Micromeritics (США) с использованием метода Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Изображения РЭМ получены с помощью оборудования JSM-6460 LV (Jeol) в ИК СО РАН.

Таблица 1

Влияние соотношения ПЭГ/SiO_2 на удельную площадь поверхности, диаметр мезопор и объем пор, по результатам низкотемпературной адсорбции азота

ПЭГ/SiO_2	S, $м^2/г$	d, нм	V,$см^3/г{\cdot}нм$
0,24	368	3; 19	0,9
0,29	352	3; 16	1,0
0,42	554	3; 10	1,0
0,44	379	3; 20	1,2
0,54	396	3; 20	1,0

Образцы с соотношением ПЭГ/SiO_2 = 0,24–0,42 характеризуются высокой проницаемостью и малой прочностью, а также наличием микропор и высокой пористости блоков (88-93 %). Согласно данным РЭМ, блоки диоксида кремния с отношением ПЭГ/SiO_2 = 0,29 и 0,39 имеют глобулярно-губчатую структуру. Все образцы обладают большой удельной площадью поверхности и мезопорами в области 10-40 нм. Присутствие мезопор с размером 3 нм обусловлено введением в систему ЦТАБ.

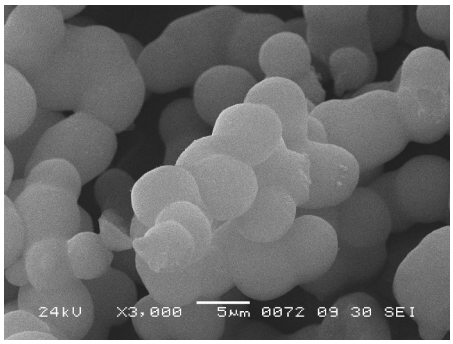


Рис. 1. Изображение РЭМ образца с ПЭГ/SiO_2 = 0,39

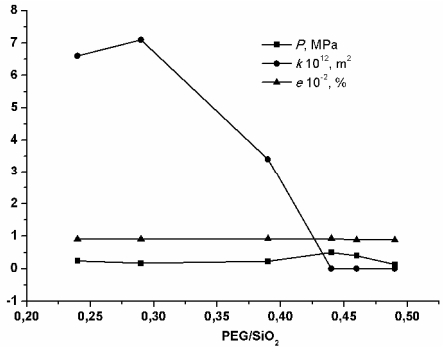


Рис. 2. Влияние отношение ПЭГ/SiO_2 в реакционной смеси на проницаемость, прочность и пористость блоков

Для образцов с ПЭГ/SiO_2 = 0,44 и выше наблюдается резкое падение проницаемости, некоторое увеличение прочности и изменение морфологии поверхности с сохранением площади поверхности и размера мезопор.

В ходе работы было показано, что величиной проницаемости можно управлять в диапазоне 10^{-12} – 10^{-16} м^2, изменяя отношения ПЭГ/SiO_2 в реакционной смеси, сохраняя при этом удельную площадь поверхности и пористость приблизительно постоянными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kato M., Sakai-Kato K., Toyo'oka T. Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications // J. Sep. Sci. – 2005. – V. 28. – P. 1893–1908.
2. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Mrowiec-Bialo J. Titania-silica monolithic multichannel microreactors. Proof of concept and fabrication/structure/catalytic properties in the oxidation of 2,3,6-trimethylphenol // Microporous and Mesoporous Materials. – 2016. –V. 229. – P. 98–105.
3. Fletcher P.D.I., Haswell S.J., He P., Kelly S.M., Mansfield A. Permeability of silica monoliths containing micro- and nano-pores // J. Porous Mater. – 2011. – № 18. – P. 501–508.
4. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 208 с.
5. Nakanishi K. Pore Structure Control of Silica Gels Based on Phase Separation // J. Porous Mater. – 1997. – V. 4. – I. 2. – P. 67–112.
6. Koreniuk A., Maresz K., Odrozek K., Jarzebski A.B., Mrowiec-Bialon J. Highly effective continuous-flow monolithic silica microreactors for acid catalyzed processes // Applied Catalysis A: General. – 2015. – V. 408. – P. 203–208.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ BaO-Fe_2O_3 ВБЛИЗИ СОСТАВА $BaFe_{12}O_{19}$

Д.А. Винник, С.А. Чернуха, В.Е. Живулин
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Г.Г. Михайлов
Южно-Уральский государственный университет (НИУ)
Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080
E-mail: vinnikda@susu.ru

INVESTIGATION OF BaO-Fe_2O_3 SYSTEM NEAR THE $BaFe_{12}O_{19}$

D.A. Vinnik, A.S. Chernukha, V.E. Zhivulin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. G.G. Mikhailov
South Ural State University, Russia, Chelyabinsk, Lenin prospect. 76, 454080
E-mail: vinnikda@susu.ru

Abstract. *This article presents an investigation on phase equilibria of barium hexaferrite and neighboring phases near its melting point and on the characteristics of the compounds in the vicinity of $BaFe_{12}O_{19}$ phase. Fe_3O_4, $BaFe_2^{2+}Fe_{16}^{3+}O_{27}$ (W type), $BaFe^{2+}Fe_{14}^{3+}O_{23}$ (X type), $BaFe_{12}O_{19}$ (M type), $Ba_2Fe_22+Fe_{12}3+O_{22}$ (Y type), $Ba_3Fe_2^{2+}Fe_{24}^{3+}O_{41}$ (Z type) and $BaFe_2O_4$ (S type) were detected in the molten and solidified stoichiometric $BaFe_{12}O_{19}$.*

Введение. Вопрос о характере плавления гексаферрита бария и вида диаграммы состояния BaO-FeO_x до настоящего времени остается дискуссионным. Несмотря на значительный период времени исследований системы BaO–Fe_2O_3 и её практическое значение до настоящего времени диаграмма состояния этой системы (включая указанный интервал) изучена недостаточно. Целью настоящего исследования является уточнение некоторых характеристик фазовой диаграммы системы BaO–FeO_x в окрестности области существования $BaFe_{12}O_{19}$.

Материалы и методы исследования. Для выяснения характера плавления $BaFe_{12}O_{19}$ был проведен высокотемпературный эксперимент по контролируемой кристаллизации расплава стехиометрического состава. В качестве исходных компонентов использовали $BaCO_3$ и Fe_2O_3. После предварительного прокаливания компонентов шихту взвешивали и перетирали в агатовой ступе. Затем проводили предварительный отжиг при температуре 1100 °C в течение 3 ч. После предварительного отжига спеченный материал перетирали повторно в агатовой ступе и помещали в платиновую лодочку. Нагрев печи до температуры 1300 °C осуществляли со скоростью 500 °C/ч. После этого скорость нагрева снижали до 50 °C/ч и нагревали образец до 1600 °C. После выдержки в течение 1 часа при максимальной температуре печь охлаждали со скоростью 50 °C/ч до температуры 1300 °C. Затем печь выключали. Полученный слиток отделяли от платиновой лодочки.

Морфологию слитка и химический состав исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F, оснащенном энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max 80 для элементного анализа.

Результаты. На поверхности слитка присутствует четыре фазы - $BaFe_2O_4$, $BaFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{18}O_{27}$ и Fe_3O_4. Основной фазой на поверхности слитка является $BaFe_{18}O_{27}$. Она представлена наиболее крупными

первичными пластинчатыми кристаллами гексагональной огранки, достигающими в длину 1,5 мм и 0,1 мм в толщину (Рис. 1, Рис. 2).

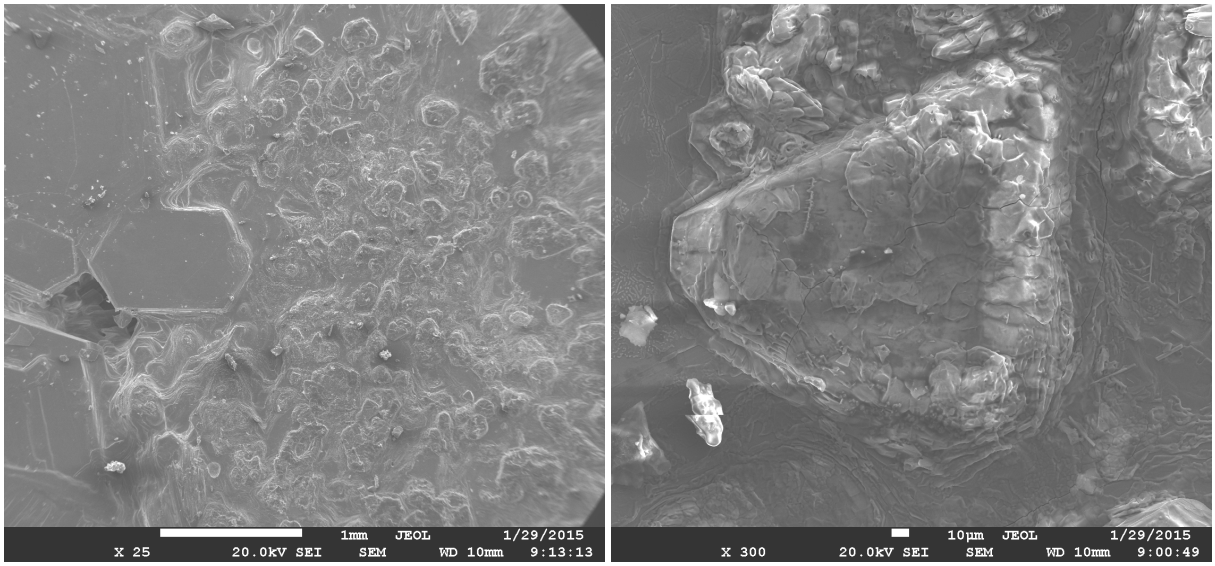


Рис. 1. Морфология областей кристаллизации фаз $BaFe_{18}O_{27}$ и Fe_3O_4 (изображения получены в режиме отраженных электронов). (а) в левой части – крупные первичные кристаллы $BaFe_{18}O_{27}$, в правой – область мелких первичных кристаллов Fe_3O_4. (б) увеличенный участок с первичными кристаллами Fe_3O_4

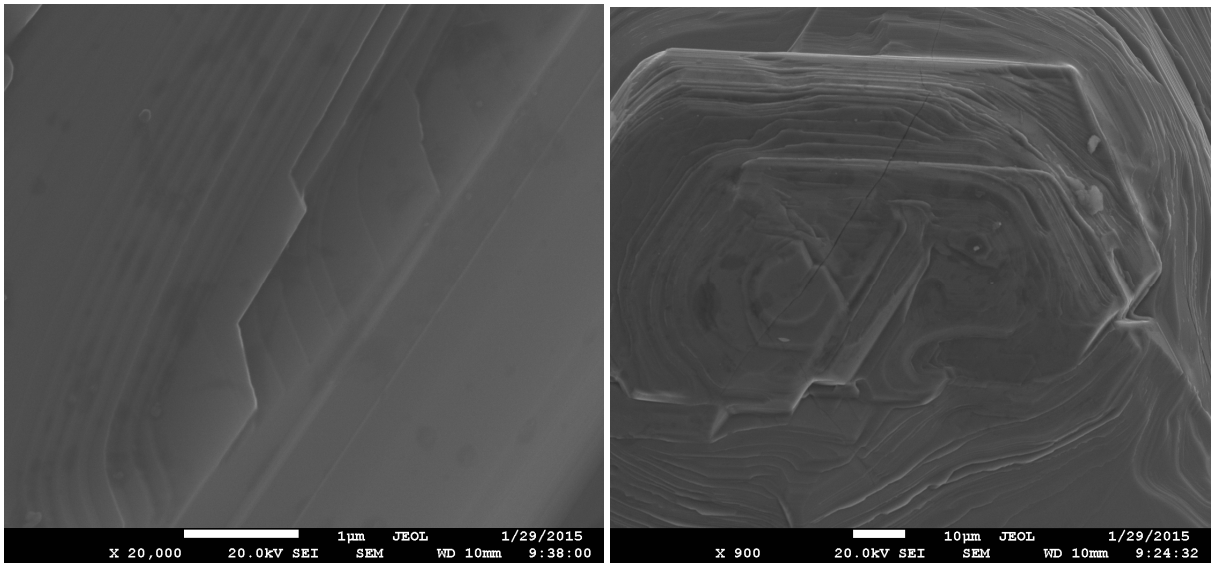


Рис. 2. Ступени роста и винтовые дислокации на поверхности монокристаллов $BaFe_{18}O_{27}$

Результаты исследования поверхности слитка приведены на Рис. 3, химического состава компонентов эвтектики**Ошибка! Источник ссылки не найден.**. Обнаружено, что малые примеси сравнительно кислых оксидов Al и Si предпочитают концентрироваться в фазе $BaFe_2O_4$ с более высоким содержанием оксида бария. Элементный состав был взят как среднее из значений, полученных по шести микроучасткам в каждой из трех колоний, расположенных в разных областях слитка, т.о. было проанализировано 18 микроучастков каждой из фаз. Составы в разных микроучастках хорошо согласуются между собой. Поскольку малые по размеру ионы алюминия и кремния замещают почти

исключительно позиции железа, то при расчете отношения числа позиций железа и бария в формуле феррита можно суммировать атомные доли алюминия, кремния и железа (Fe+Al+Si)/Ba. При этом состав $BaFe_2O_4$ оказывается практически полностью соответствующим стехиометрической формуле ((Fe+Al+Si)/Ba=2,01). Состав гексаферрита, равновесный с $BaFe_2O_4$, напротив, значительно смещен в сторону бария. Соотношение (Fe+Al+Si)/Ba равно 11,02.

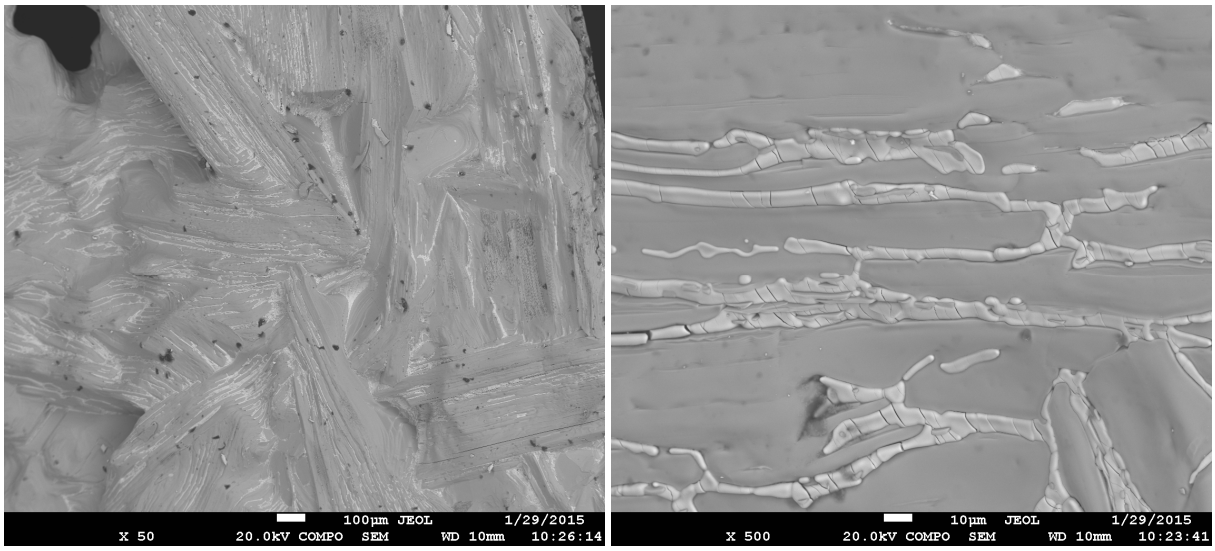


Рис. 3. Морфология пластинчатых колоний эвтектики $BaFe_{12}O_{19}$ - $BaFe_2O_4$ (изображения получены в режиме отраженных электронов)

Заключение. Сравнивая экспериментальные значения отношения концентрации железа к барию с теоретическими, следует отметить, что, с одной стороны, энергодисперсионный анализатор позволяет с достаточной точностью определять содержание химических элементов в фазах системы Ba-Fe-O.

В то же время, малый размер зерен соседствующих фаз вызывает при измерении состава вклад в рентгеновский спектр от соседних зерен, что вносит некоторую ошибку в измеряемые концентрации элементов исследуемого микроучастка. Именно этим можно объяснить сложности разделения фаз W/X и Y/Z ферритов, а также отклонения экспериментальных и теоретических данных отношения Fe/Ba.

С точки зрения анализа и совершенствования технологии выращивания кристаллов $BaFe_{12}O_{19}$ из раствора ключевыми фрагментами диаграммы является линия ликвидуса на участке $BaFe_2O_4$–Fe_2O_3. Особенный интерес представляет положение линии ликвидуса отражающей равновесие расплава с твёрдым гексаферритом. Анализ полученных данных о кристаллизации фаз из расплава стехиометрического состава $BaFe_{12}O_{19}$ свидетельствует об инконгруэнтном характере его плавления.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А.А. Гордеев

Научный руководитель: доцент, к.х.н С.А. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: onm@xf.tsu.ru

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF CERIUM DIOXIDE, OBTAINED IN THE PRESENCE OF POLYVINYL ALCOHOL

A.A. Gordeev

Scientific Supervisor: ass. Prof., S.A. Kuznetsova

Tomsk state University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

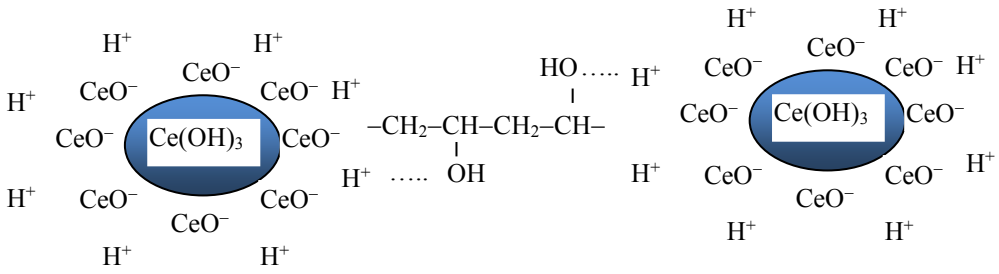
E-mail: onm@xf.tsu.ru

Abstract. *Samples of cerium dioxide that have a cubic structure with average crystallite sizes 6,2-13,6 nm were synthesized from aqueous suspensions of $Ce(OH)_3$ with addition of the polyvinyl alcohol and without it. IR spectroscopy revealed the interaction of polyvinyl alcohol with CeO_2 surface. The scheme of interaction between polyvinyl alcohol with cerium hydroxide (III) in the suspension was proposed. The influence of PVA on the size of the crystallites and agglomerates CeO_2 was found.*

Введение. В настоящее время все методики получения CeO_2 направлены на формирование оксида с высокой нестехиометрией по кислороду, когда образуются кристаллиты и агломераты CeO_2 с низкой размерностью. Высокодисперсный CeO_2 наиболее ценен в промышленности. Например, его использование в качестве добавки в некоторые катализаторы приводит к росту их каталитической активности в реакциях сгорания углеводородного топлива [1]. Также диоксид церия применяется в трехмаршрутных катализаторах дожига выхлопных газов автомобилей, проявляет антиоксидантные свойства [2], частицы CeO_2 размером от 3 нм обладают энзимальной активностью, с высокой селективностью [3] и т.д. Несмотря на то, что интерес исследователей к этому веществу и материалам на его основе проявляется более 20 лет, многие свойства нанокристаллического CeO_2 не изучены [4]. В настоящее время исследователи также уделяют внимание разработкам новых способов получения диоксида церия, которые позволяли бы получать слабоагрегированнные частицы CeO_2. Из всех известных способов получения следует выделить самый распространенный – осаждение в гидратированной форме Ce(III), Ce(IV) из растворов их солей различными основаниями. При этом могут использоваться методики в которых применяется микроволновая обработка [5], что позволяет получить частицы диоксида церия наноразмера. Кроме того, для стабилизации применяют полимеры, которые образуют адсорбционные слои на поверхности дисперсных частиц и вносят вклад Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и стерических сил в механизм их стабилизации [6] . Целью настоящей работы являлось установление влияния поливинилового спирта (ПВС) на структуру, морфологию поверхности CeO_2, полученного методом быстрого осаждения из раствора нитрата церия(III) с ПВС.

Экспериментальная часть. Для синтеза CeO_2 были использованы суспензии на основе гидроксида церия(III), полученные по методике быстрого осаждения гидроксида церия(III) в растворах $Ce(NO_3)_3$ (С = 0,1 моль/л) с NH_4OH, ПВС и без ПВС. Количество NH_4OH брали в соотношении 1 моль $Ce(NO_3)_3$:3 моль NH_4OH. Навеска ПВС составляла 1,5 г в 200 мл суспензии. Поливиниловый спирт предварительно растворяли в воде в течение ≈ 30 минут и смешивали с раствором нитрата церия(III) и раствором аммиака. Первую пробу полученной суспензии выдерживали при комнатной температуре 10 минут, фильтровали, промывали и сушили при температуре 60 °С. Вторую пробу – помещали на 10 минут в микроволновую печь, фильтровали, промывали и сушили при температуре 60 °С. Для сравнения готовили нулевую пробу суспензии $Ce(OH)_3$ без ПВС и выдерживали ее также 10 минут в микроволновой печи. Мощность излучения микроволновой печи составляла 539 Вт (2450 МГц). Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных образцов выполняли на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 (Япония) с CuKα-излучением в интервале 5–90° (2θ) с шагом 0,02° и скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов осуществляли с использованием базы данных JSPDS. Расчёт области когерентного рассеивания (ОКР), по которой оценивался размер кристаллита, проводили по уравнению Шеррера. Морфологию образцов и распределение элементов по их поверхности исследовали на растровом электронном микроскопе «HITACHI TM-3000» (Япония) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа. ИК спектры образцов снимали на спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в частотном диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ (США).

Результаты и обсуждения. Известно, что на адсорбционные взаимодействия в водном растворе между гидроксидами и органическими молекулами оказывает влияние заряд поверхности гидроксида образующийся в результате его взаимодействия с водным раствором. Учитывая, что в данной работе суспензия $Ce(OH)_3$ имеет слабощелочную среду двойной электрический слой между раствором электролита и поверхностью гидроксида образуется по реакции диссоциации: $\equiv CeOH \leftrightarrow \equiv CeO^- + H^+$. Исходя из этого, схему сорбции ПВС можно представить следующим образом:



Взаимодействие последнего с гидроксидом доказывает ИК спектр высушенной при 60 °С суспензии $Ce(OH)_3$ с ПВС в сравнении с ИК спектром ПВС. Данные спектры схожи, но в первом наблюдается изменение интенсивности полос поглощения и смещение их длин волн в низкочастотную область. В ИК спектре высушенной суспензии присутствуют валентные колебания ОН- групп при 3300 $см^{-1}$, С-Н групп при 3000 $см^{-1}$. В остальной области длин волн наблюдаются полосы поглощения (1410, 1279, 1040, 825, 714 $см^{-1}$), соответствующие деформационным колебаниям групп $–CH_2–$ различных типов, которые указывают на присутствие как изотактических, так и синдиотактических структур ПВС.

Согласно результатам РФА все полученные образцы представляют собой оксид церия(IV) кубической структуры. Однако, параметры их решеток отличаются. Увеличение параметров ячейки

диоксида церия связано с уменьшением размера частиц CeO_2, которое в этом случае достигается видимо за счет адсорбции ПВС на поверхности частиц $Ce(OH)_3$. Так, образец 0 характеризуется средним размером ОКР 13,6 нм при параметрах решетки 0,54109 нм, а образец 1 имеет средний размер ОКР 6,2 при параметрах решетки 0,54158 нм. Микроволновая обработка суспензии с ПВС приводит к росту среднего размера ОКР (образец 2 – 9,9 нм при параметрах решетки 0,54189 нм) по сравнению с образцом 1. При сравнении микрофотографий (рис.1) полученных образцов CeO_2 также наблюдается уменьшение размеров агломератов оксида при получении его из суспензии $Ce(OH)_3$ с ПВС.

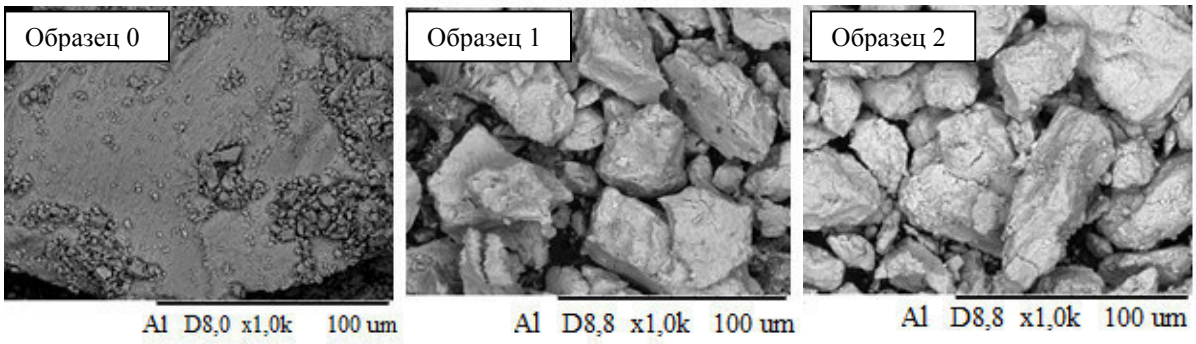


Рис. 1. Микрофотографии CeO_2

Таким образом, в работе показано, что за счет взаимодействия ПВС с $Ce(OH)_3$ в суспензии возможно получение CeO_2 с меньшим размером кристаллита и большим значением параметра решетки при прочих равных условиях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, SB. Role of CeO_2 in Ni/CeO_2-Al_2O_3 catalysts for carbon dioxide reforming of methane // Applied Catalysis B: Environmental. – 1998. – V. 19. – № 3–4. – P. 267–277.
2. Zhai, Yanwu. An electrochemical DNA biosensor for evaluating the effect of mix anion in cellular fluid on the antioxidant activity of CeO_2 nanoparticles // Biosensors and bioelectronics. – 2015. – V. 70. – P. 130–136.
3. Mohanty, Smita. Nano-CeO_2 decorated graphene based chitosan nanocomposites as enzymatic biosensing platform: fabrication and cellular biocompatibility assessment // Bioprocess and biosystems engineering. – 2015. – V. 38. – № 9. – P. 1671–1683.
4. Щербаков А.Б., Иванова О.С., Спивак Е.Я и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. – Изд-во Издательский дом ТГУ, 2016. – 473 с.
5. Andrea Gojova, Jun-Tae Lee, Heejung S. Jung, Bing Guo, Abdul I. Barakat, and Ian M. Kennedy. Preparation of ultrafine CeO_2 powders by microwave-induced combustion and precipitation. // Journal of alloys and compounds. – 2005. – V. 391. – № 1–2. – P. 110–114.
6. Барань Ш. Стабилизация дисперсных систем/наночастиц полимерами // Вторая конференция стран СНГ Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем. – Севастополь, 2012. – С. 32.

БЫСТРОГОРЯЩИЕ СОСТАВЫ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ Ti – B – Al

Я.А. Дубкова, В.В. Промахов, И.А. Жуков

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. А.С. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: y.a.dubkova@niipmm.tsu.ru

FAST-BURNING MIXTURE ON THE BASIS OF POWDER COMPOSITIONS OF Ti – B – Al

Y.A. Dubkova, V.V. Promakhov, I.A. Zhukov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.S. Zhukov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: y.a.dubkova@niipmm.tsu.ru

Abstract. *Results of the experemental research of burning rate of high-energy materials are presented. It is shown that burning rate of the received exemplars of combustion cells for system of 69% Ti – 31% of B makes 70–80 mm/s. It is shown that addition 2,5 mass.% the aluminum powder with average particle size ~ 100 microns to system of 69% Ti – 31 % B, burning rate of system makes ~ 120 mm / with at external pressure to 6 MPas. Strength characteristics of the experimental exemplars are received.*

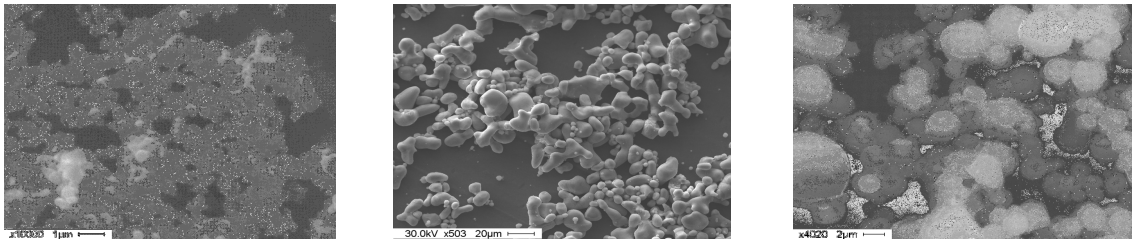
Введение. Создание перспективных ракетных комплексов различного назначения требует повышения внутрибаллистических и эксплуатационных характеристик применяемых двигательных установок. Что, в свою очередь, ведет к необходимости повышения уровня энергетических и эксплуатационных свойств применяемых твердотопливных зарядов. Скорость горения наряду с теплотой сгорания, теплоемкостью и теплопроводностью является важнейшей характеристикой топлив. Скорость горения зависит от многих факторов, в том числе, от внешних условий – давления, начальной температуры топливного элемента, перегрузок, напряженно-деформированного состояния и др.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований скорости горения высокоэнергетических материалов (ВЭМ) на основе боросодержащих порошковых смесей в зависимости от внешних условий. Изучены прочностные характеристики разработанной порошковой системы (Ti+B+Al) с учетом влияния выбора горючего связующего и режимов изготовления образцов.

Материалы и методы исследования. Исследования проводились на образцах ВЭМ цилиндрической формы, изготовленных путем прессования порошковых смесей в стальной пресс-форме. Для исследований были выбраны смесевые композиции, состоящие из порошков аморфного бора, титана и алюминия в различном массовом соотношении. Изображения исходных порошков, полученные с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ-изображения), приведены на рис. 1. Состав порошковой смеси был выбран исходя из результатов исследований, проведенных ранее [1–2].

Прессование порошковой смеси без введения связующего неэффективно, поскольку полученные образцы обладают недостаточной прочностью и не сохраняют форму. Поэтому был осуществлен подбор горючего связующего (ГСВ) для обеспечения достаточной прочности, позволяющей спрессованной порошковой смеси сохранять форму в процессе эксплуатации. В качестве ГСВ был выбран

сверхвысокомолекулярный полиэтилен СВМПЭ в гранулах размером от 40 до 80 мкм, а также 3-х и 6-ти % водный раствор поливинилового спирта (ПВС) $(C_2H_4O)_x$.



а б в

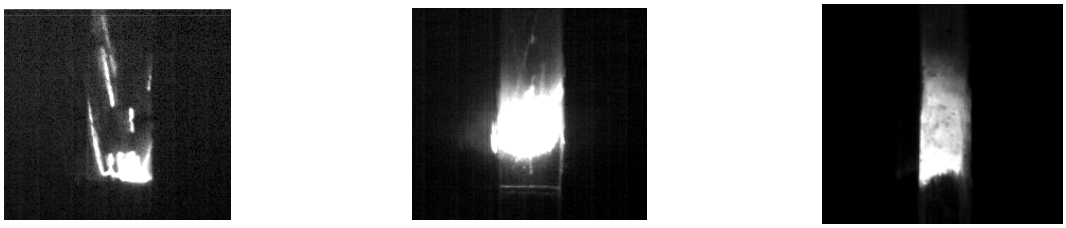
Рис. 1. РЭМ-изображения исходных порошков: аморфный бор (а); титан марки ПТОМ (б);алюминий марки АСД (в)

Было изготовлено две группы образцов с указанным далее набором компонентов: базовая смесь – (69 масс. %Ti+31 масс. % B)+2,5 масс. % Al; ГСВ – СВМПЭ от 0 до 10 масс. %; связующее – 3% водный раствор ПВС для первой группы образцов и 6% водный раствор ПВС для второй группы образцов.

Термообработка полученных прессовок осуществлялась при режиме, подобранном с учетом анализа данных литературы [3–4]. Нагрев проводили в муфельной печи в воздушной среде до температуры 180 °С с изотермической выдержкой в течение 2 ч. При указанной температуре, согласно данным [4], происходит плавление СВМПЭ и полимеризация ПВС. При этом указанной выдержки было достаточно для полного испарения водной группы.

Механические испытания полученных образцов на сжатие осуществлялось на испытательной машине Instron 3369.

Скорость горения определялась экспериментально при различных внешних условиях: при атмосферном давлении в воздушной среде, а также в среде инертного газа (аргон/азот) в диапазонах изменения давления (0,1 ÷ 6) МПа. Процесс горения фиксировался с помощью высокоскоростной цифровой видеокамеры Citius Centurio C100 High Speed Camera. Съемка производилась при следующих параметрах: время экспозиции $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ с; разрешение 448×442 пикс; скорость съемки 424 1/с; диафрагма 16 (короткофокусный объектив); светофильтр УФС-6. После чего полученные видеофайлы обрабатывались с применением специальных программ для обработки видеофайлов с разбивкой в покадровом режиме «TimeLapse» (рис. 2).



t = 0,010 с *t = 0,055 с* *t = 0,108 с*

Рис. 2. Типичные кадры видеосъемки процесса горения образца (система (69 масс. % Ti + 31 масс. % B) + 2,5 масс. % Al)

Результаты. Экспериментально установлено, что для обеспечения скорости горения образцов (100 ÷ 120) мм/с в диапазоне давления (0,1÷6) МПа минимально необходимое количество добавленного мелкодисперсного порошка алюминия составляет 2,5 масс. % сверх массы стехиометрической смеси

Ti+B. Типичные полученные диаграммы нагружения вида «деформация-напряжение» представлены на рис. 3.

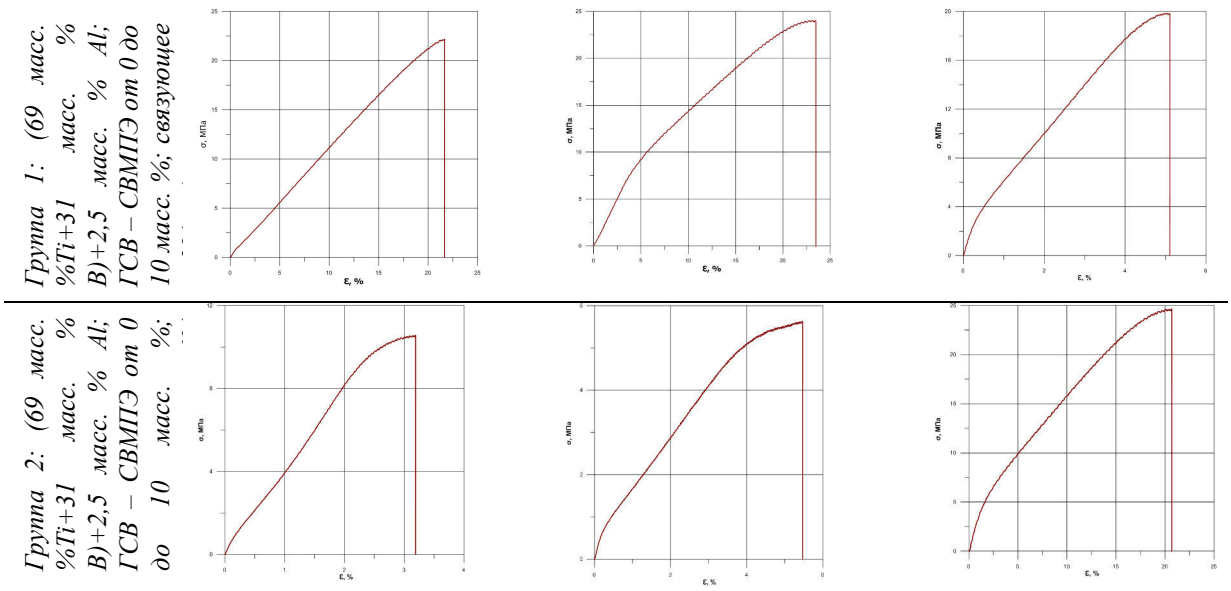


Рис. 3. Типичные диаграммы нагружения экспериментальных образцов

Заключение. Установлено, что большей прочностью на сжатие обладают образцы, содержащие в качестве связующего 4 масс. % СВМПЭ и 1 масс. % ПВС. Прочность образцов составила ~ 38 МПа. Обнаружено, что прочность образцов, полученных из порошковой смеси (69 % Ti + 31 % B) + 2,5 масс. % Al с добавлением 1 об. % связующего ПВС составляет ~ 40 МПа. По-видимому, это связано с наличием пористости в образцах, содержащих большое количество связующих (СВМПЭ и ПВС). Анализ результатов измерений скорости горения образцов показал следующее. Скорость горения образцов в рассматриваемом диапазоне давлений (0,1 ÷ 6) МПа не зависит от давления. Скорость горения образцов составляла (100 ÷ 120) мм/с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60028 мол_а_дк и при финансовой поддержке гранта Президента МК-837.2017.8 договор № 14.Y30.17.837-МК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. I.Zhukov, V.Promakhov, M. Ziatdinov, A. Zhukov, Y. Dubkova. Development of powder HEM compositions with high burning rate. // High energy materials: demilitarization, antiterrorism and civil application» XII International Workshop HEMs-2016. September 7–9, 2016. – Tomsk. – P. 141.
2. Новиков Н.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Зависимость состава продуктов и скорости горения в системах металл-бор от соотношения реагентов // ФГВ. – 1974. – №2. – С. 201–206.
3. Распопов Л.Н., Белов Г.П. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен. Синтез и свойства // Пластические массы. – 2008. – №. 5. – С. 13–19.
4. Скороход В.В., Олевский Е.А., Штерн М.Б. Континуальная теория спекания. Феноменологическая модель. Анализ влияния внешних силовых воздействий на кинетику спекания // Порошковая металлургия. – 1993. – №. 1. – С. 22–27.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ ОКСИДОВ-ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ФОРМИРУЮЩИХСЯ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКЕ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ

А.И. Золотухина[1], А.П. Зыкова[2]

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: tatarkina.nastya@mail.ru

INFLUENCE OF SYNTHESIS CONDITION ON STRUCTURE OF OXIDE-HYDROXIDES OF ALUMINIUM, FORMED BY HYDROTHERMAL TREATMENT OF ALUMINIUM NANOPOWDER

A.I. Zolotukhina[1], A.P. Zykova[2],

Scientific supervizer, PhD G.V. Mamontov[1]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin av. 36, 634050

[2]Nataonal Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin av. 30, 634050

E-mail: tatarkina.nastya@mail.ru

Abstract. *Materials based on alumina have high importance for sorption, ceramics and catalysis. The control of porous structure and phase composition of alumina during synthesis is actual problem for investigators and industry. The aim of this work is to study influence of synthesis condition of the properties of alumina prepared by hydrothermal treatment from aluminum nanopowder. It was shown that highly porous aluminum-alumina composite may be prepared from aluminum nanopowder in mild conditions: temperature below 100 °C and atmospheric pressure. Control of pH of solution during hydrothermal treatment led to changing of phase composition and textural characteristics. Synthesis at pH=9 led to formation of gibbsite phase and decreased specific surface area.*

Введение. Оксиды алюминия находят широкое применение в производстве керамических материалов, для приготовления катализаторов, являются распространенными адсорбентами и т.д**.** Большой интерес представляет поиск новых способов получения высокопористых оксидов алюминия высокой химической и фазовой чистоты. Получение оксидов-гидроксидов алюминия в мягких условиях (температура ниже 100 °С и атмосферное давление) при гидротермальной обработке нанопорошка алюминия представляется перспективным из низких энергетических затрат и высокой доступности нанопорошков алюминия [1, 2]. Главным преимуществом получаемых в таких условиях оксидов-гидроксидов алюминия являются высокая удельная поверхность, развитая пористость, узкое распределение пор по размерам, преимущественное наличие кислотных центров на поверхности, возможность варьирования фазового состава, а также наличие остаточного металлического алюминия в структуре [3]. Свойства оксидов-гидроксидов алюминия зависят от многих параметров, в том числе от характеристик исходных порошков алюминия, условий гидротермальной обработки, реакционной способности ультра- и нанодисперсных порошков алюминия, режимов термообработки и т.д.

Целью данной работы, является изучение влияния условий синтеза, в первую очередь pH реакционного раствора, на структуру оксидов-гидроксидов алюминия, формирующихся при гидротермальной обработке нанопорошка алюминия в мягких условиях (температура < 100 ºС, 1 атм.).

Материалы и методы исследования. Оксиды-гидроксиды алюминия получали гидротермальным синтезом из нанопорошка алюминия (ЗАО «Новосибирские наноматериалы», г. Новосибирск) в нейтральной, щелочной и кислой средах. Реакцию нанопорошка алюминия с водой проводили в мягких условиях: при предварительном разогреве реакционной смеси до 60 ºС при атмосферном давлении. Структуру формирующихся композитных материалов $Al/Al_2O_3 \cdot nH_2O$ исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе высокого разрешения JEM-2100F (НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ, г. Томск). Удельную поверхность (S_{BET}) и пористость ОГА определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе Tristar 3020 (ЦКП ТГУ, г. Томск). Анализ фазового состава проводили методом РФА с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku Miniflex 600 с использованием CuK_α-излучения.

Результаты и их обсуждение. Проведение гидротермального синтеза заключается в приготовлении суспензии нанопорошка алюминия в предварительно подогретом растворе до 60–65 °С при непрерывном перемешивании. После определенного индукционного периода (3–5 мин.) происходило его окисление, сопровождающееся самопроизвольным разогревом суспензии до Т=92–97 °С и интенсивным выделением водорода. Далее, полученная суспензия сушится при температуре 95 °С и подвергается термической обработке при температуре 400 и 700 °С.

Согласно данным РФА (рис. 1а), продукты гидротермального синтеза характеризуются следующими фазами: γ-AlOOH (бемит), $Al(OH)_3$ (гиббсит) и остаточный металлический Al. После термической обработки при 400 и 700 ºС образцы представлены фазой γ-Al_2O_3 с примесью остаточного металлического алюминия. По данным ПЭМ частицы исходного нанопорошка алюминия имеют сферическую форму и представляют собой металлический Al, покрытый оксидной оболочкой толщиной 7-15 нм. Оксиды-гидроксиды алюминия, полученные гидротермальным синтезом, представляют собой рыхлые, различный по размеру агрегаты ($d_{ср}$~3,5 мкм), состоящие из более мелких по размеру волокон ($d_{ср}$~1 мкм) (рис. 1б). Из ПЭМ изображения видно, что более крупные частицы после гидротермальной обработки образуют core-shell структуры, что может объяснять высокую стабильность остаточного металлического алюминия к окислению за счёт его пассивации слоем оксида алюминия.

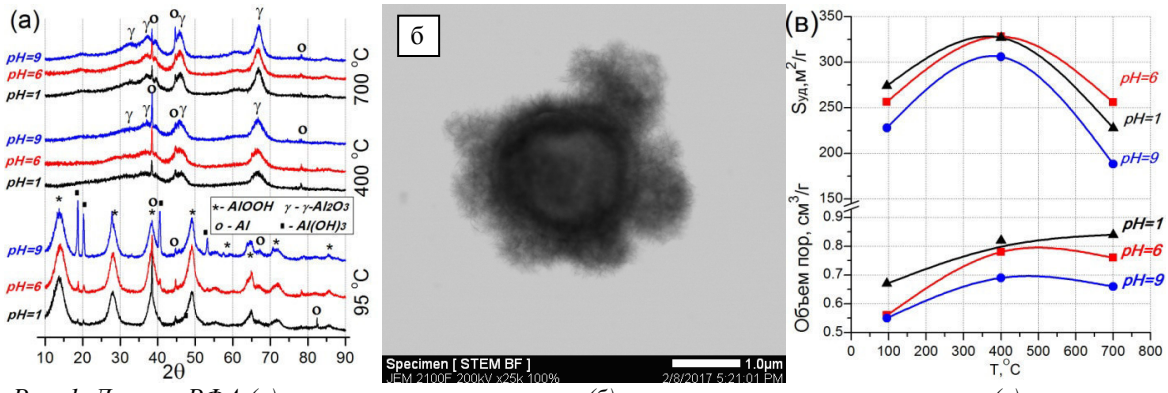


Рис. 1. Данные РФА (а), микроструктура частиц (б) и текстурные характеристики (в) полученных окидов-гидроксидов алюминия

По данным метода низкотемпературной адсорбции азота (табл.1, рис. 1в) оксиды-гидроксиды алюминия имеют удельную поверхность 228–328 м^2/г, объем пор составляет 0,55–0,84 см^3/г·нм, при этом средний размер пор изменяется от 8,8 до 14,8 нм в зависимости от температуры обработки. Для всех образцов наблюдается закономерность увеличения объема пор и удельной поверхности при повышении температуры термообработки оксидов-гидроксидов алюминия (рис. 1в) до 400 °С.Таким образом, максимальная удельная поверхность при температуре 400 °С составляет 328 м^2/г с объемом пор 0,78 см^3/г для оксдов-гидроксидов алюминия синтезированных в нейтральной среде. При дальнейшем повышении температуры термообработки образцов до 700 °С наблюдается резкое снижение значений удельной поверхности (с 327,0 м^2/г до 188,2 м^2/г). Образцы, полученные в щелочной среде характеризуются меньшими значениями величины удельной поверхности, что может быть связано с присутствием в этих образцах большего количества $Al(OH)_3$ (гиббсит) (рис. 1а).

Таблица 1

Текстурные характеристики оксидов-гидроксидов алюминия до и после термической обработки

pH	$T_{обр}$ = 95 °С			$T_{обр}$ = 400 °С			$T_{обр}$ = 700 °С		
	S_{BET}, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	Размер пор, нм	S_{BET}, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	Размер пор, нм	S_{BET}, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г	Размер пор, нм
1	274	0,67	9,8	327	0,82	10	228	0,84	14,8
6	257	0,56	8,8	328	0,78	9,4	256	0,76	11,8
9	228	0,55	9,73	306	0,69	9,0	188	0,66	14,0

Таким образом, в результате проведения гидротермального синтеза с использованием нанопорошка алюминия были получены оксиды-гидроксиды алюминия с разными текстурными характеристиками. Установлено, что изменение pH реакционного раствора, незначительно влияет на характеристики продуктов. Образцы, полученные в щелочной среде, характеризуются примесями гиббсита и меньшими значениями удельной поверхности и объёма пор. Гидротермальный синтез можно проводить в нейтральной среде. Наибольшие значения удельной поверхности зафиксированы при температуре термообработки 400 °С, средний размер пор при данной температуре составляет 9,5 нм. Оптимальными характеристиками обладают образцы, полученные при термообработке 400 °С, в условиях нейтральной среды. Данные оксиды-гидроксиды алюминия представляют наибольший интерес для использования их в качестве сорбентов и носителей для катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванова А.С. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях. Калвис. М.: – 2009. – № 8. – С. 7–9.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига» – 2004.
3. A. Zykova, A. Livanova, N. Kosova, A. Godymchuk, G. Mamontov. Aluminium oxide-hydroxides obtained by hydrothermal synthesis: influence of thermal treatment on phase composition and textural characteristics // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 98.– P. 012032.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO

Е.А.Изосимова, Е.С.Лютова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П.Борило
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050
E-mail: izosimovaelenaa@gmail.com

SYNTHESIS AND RESEARCH OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON THE SYSTEM SiO_2– P_2O_5–CaO–MgO

E.A.Izosimova, E.S.Lyutova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P.Borilo
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: izosimovaelenaa@gmail.com

Abstract. *Materials syntethis based on oxide system SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO was conducted by the sol-gel method. Tetraethyl orthosilicate (TEOS), phosphoric acid (H_3PO_4), calcium nitrate ($Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) and magnesium nitrate ($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) in ethanol (C_2H_5OH) were used for preparation of solution. Viscosity of the solutions was 1,6–1,8 mm^2/s on the first day. On the second day a precipitate was formed in solution. Chemical bonds in the solutions were identified by IR spectroscopy. Powder X-ray diffraction showed at 800°C in the samples fixed phases quartz SiO_2, whitlockite ($Ca_{2,589}Mg_{0,411}$)$(PO_4)_2$, β-cristobalite high SiO_2, stanfieldite $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$. Chemical bonds in the powders were identified by IR spectroscopy. The surface of the powders and chemical composition was investigated by SEM and EPMA.*

Введение. Многие виды биоактивных неорганических материалов были разработаны в течение последних десятилетий и в настоящее время находят применение для восстановления костей и регенерации тканей в организме [1]. Особо важную роль имеют кальцийфосфатные материалы. Это связано с тем, что биоактивное поведение этих материалов определяется способностью к костному срастанию. Оно в свою очередь обусловлено образованием апатитоподобного слоя, состав и структура которого эквивалентны минеральной фазе в кости. Также необходимо, что бы материал был биохимически совместим с тканями организма, а в идеале он должен стимулировать процессы естественного восстановления.

Ранее было доказано, что высокой биоактивностью обладает стеклокерамика на основе системы SiO_2–P_2O_5–CaO [2]. Повышение биоактивности данной системы может быть достигнуто введением MgO [3]. Магний входит в первую четверку минералов в организме, а по содержанию в клетке занимает второе место. Кроме того, магний играет важную роль в развитии и восстановлении костной ткани человека за счет стимуляции пролиферации остеобластов.

Экспериментальная часть. Объектами исследования являются растворы и порошки, приготовленные на основе системы SiO_2–P_2O_5–CaO–MgO со следующим содержанием оксидов:

1 состав: 52–18–25–5; 2 состав: 52–18–10–20 масс.%, соответственно.

На начальных этапах исследования была определена вязкость растворов при комнатной температуре. В первые сутки вязкость имеет значение 1,6 мм^2/с и 1,8 мм^2/с. На вторые сутки в растворах наблюдалось выпадение белого мелкодисперсного осадка.

По данным ИК-спектроскопии в растворах были идентифицированы связи, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Отнесение полос ИК-спектров растворов

Области, см$^{-1}$		Группы
Состав 1	Состав 2	
1653	1654	Деформационные колебания H_2O
1379, 801	1379, 803	Колебания NO_3^- группы
1323	1326	Деформационные колебания -CH_2-, -CH_3
1274	1272	Деформационные колебания -OH в первичных спиртах
1086 1043	1086 1045	Валентные колебания P=O, -PO_4^{3-} группа; Валентные колебания Si-O-Si
879	879	Валентные колебания Si-O-H; колебания Mg-O-Mg
594	603	Деформационные Si-O- колебания
430	428	Деформационные Ca-O- колебания

Наличие валентных колебаний Si-O-Si в областях 1086, 1043–1045 см$^{-1}$ и деформационных колебаний Si-O- в области 594–601 см$^{-1}$ свидетельствуют о наличии кремнийкислородного каркаса. Пик при 879 см$^{-1}$ показывающий наличие связей Mg-O-Mg, а также наличие деформационных колебаний Ca-O- в области 428–430 см$^{-1}$ свидетельствуют о том, что кальций и магний способны встраиваться в кремнийкислородный каркас, с последующей полимеризацией.

Данные ИК-спектроскопии порошков, отожженных при 800 °С представлены в таблице 2.

Таблица 2

Отнесение полос ИК-спектров порошков

Области, см$^{-1}$		Группы
Состав 1	Состав 2	
1075, 963	1067, 928	Валентные колебания P=O, -PO_4^{3-} группа
792	790, 721	Деформационные колебания Si-O-Si
566	560	Деформационные Si-O- колебания
460	443	Деформационные Ca-O- колебания

Отсутствие характерных полос в области 1600-1200 см$^{-1}$ свидетельствует о полном удалении воды и органических соединений из порошков при 800°С.

При 800°С в порошках были обнаружены фазы следующего состава:

Состав 1: кварц SiO_2, витлокит $(Ca_{2,589}\,Mg_{0,411})(PO_4)_2$

Состав 2: β-кристобалит SiO_2, стенфилдит $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$

Полученные данные РФА подтверждают ИК-спектроскопические исследования о встраивании кальция и магния в кремнийкислородный каркас, что положительно влияет на биоактивность материалов.

На рисунке 1 изображены микрофотографии порошков, полученных при 800°С. Порошки обладают однородной поверхностью с равномерным распределением элементов. Частицы порошков являются пористыми, что связано с удалением газообразных веществ при термообработке. Для образцов с увеличением содержания магния в системе характерно уменьшение пористости.

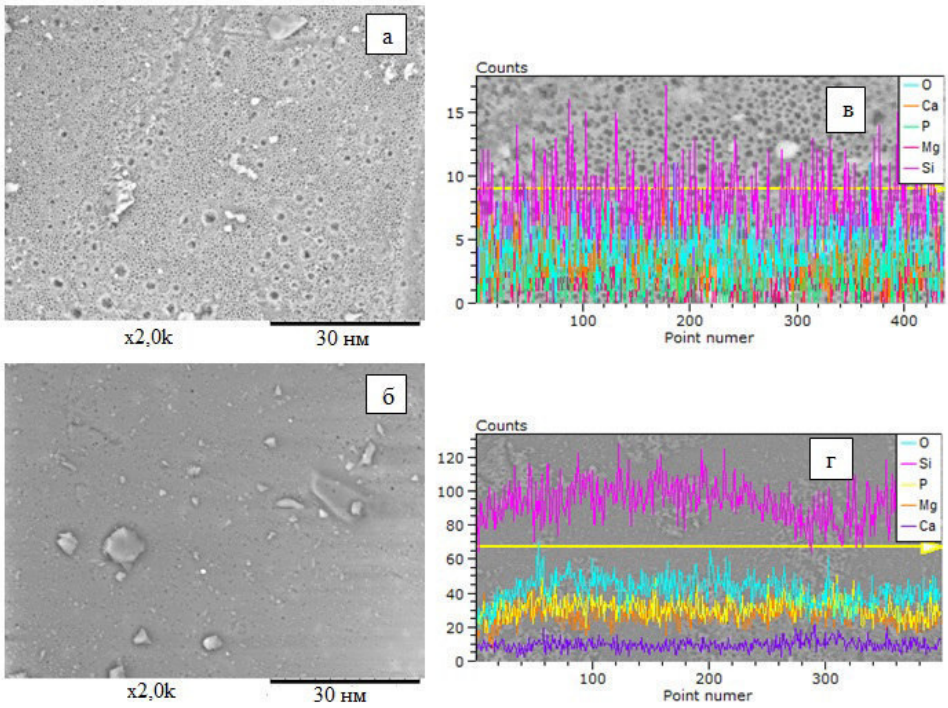


Рис. 1. Микрофотографии поверхности порошков и профиль линейного распределения элементов для системы SiO_2– P_2O_5–CaO–MgO, где а, в) 52-18-25-5; б, г) 52-18-10-20 (масс.% соответственно)

Заключение. Результаты ИК-спектроскопических исследований и РФА показали, что кальций и магний встраиваются в кремнийкислородный каркас с образованием фаз кварца SiO_2, витлокита $(Ca_{2,589}Mg_{0,411})(PO_4)_2$, β-кристобалита SiO_2, стенфилдита $Mg_3Ca_3(PO_4)_4$, с характерными полосами поглощения в области 1000–400 $см^{-1}$. Методом рентгеноспектрального микроанализа установлено равномерное распределение элементов по поверхности порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Surmenev R.A., Surmeneva M.A., Ivanova A.A. Significance of calcium phosphate coatings for the enhancement of new bone osteogenesis – A review // Acta Biomaterialia. – 2014. – Vol.10. – P. 557 – 559.
2. Borilo L.P., Lyutova E.S., Spivakova L.N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the SiO_2–P_2O_5–CaO system // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 427–432.
3. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashaee D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – № 6. – P. 7241 – 7251.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИЛАКТИДА И КОМПОЗИТА НА ЕГО ОСНОВЕ

С.А. Карасева, Е. Шаповалова, В.А. Сюсюкина

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: svetlana_karasyova_1997@mail.ru

RESEARCH OF FORMATION PROCESS OF CALCIUM-PHOSPHATE LAYER ON SUFFER OF POLILACTYD AND COMPOSITE BASED ON ITS

S.A. Karaseva, Ye. Shapovalova, V.A. Syusyukina

Scientific Supervisor: Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: svetlana_karasyova_1997@mail.ru

Abstract. *In this investigation we researched process of formation of calcium-phosphate layer on surface of polylactide and composite materials. We investigate samples in SBF-solution which imitate biological environment conditions. Analysis shown that there is an active forming of new calcium-phosphate layer on the surface by chemical adsorption.*

Введение. Одним из ключевых направлений современной медицины является создание материалов, способных заменять поврежденные органы и ткани человека на временный или длительный период. К таким материалам выдвигается ряд требований, среди которых наиболее важным является биосовместимость. Разработка биосовместимых материалов особенно актуальна для ортопедии, занимающейся изучением различных заболеваний и видов травм элементов опорно-двигательного аппарата человека. В настоящее время особую популярность приобретают композиционные материалы, состоящие из двух и более компонентов или фаз. Это, прежде всего, полимерные композиты на основе мелкодисперсных фосфатов кальция. В качестве полимерной матрицы используются биополимеры, а гидроксиапатит (ГА) и трикальцийфосфат выступают в роли мелкодисперсных кальций-фосфатных наполнителей. Материалы, предназначенные для медицинского использования, проходят ряд лабораторных и клинических исследований. Согласно частям 9 и 13 ГОСТ ISO 10993-1-2011 «Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий», одним из рекомендуемых методов исследования является тест на влияние биологических сред организма на биосовместимость и биодеградацию тестируемого материала. Для изучения биологического разрушения испытуемого материала в лабораторных условиях используются модельные биологические среды. Среди них наиболее известная - SBF-раствор (simulated body fluid). Это насыщенный раствор неорганических солей, близкий по составу к плазме крови человека. Состав раствора и методика его приготовления описаны в [1].

Цель исследования – изучить процесс и скорость формирования кальций-фосфатного слоя на поверхности полилактида (ПЛ) и композита на основе полилактида и гидроксиапатита в соотношении 70/30 ($К_3$) в модельной биологической среде (SBF-раствор). Выбор объекта исследований обусловлен

тем, что данное соотношение компонентов наиболее оптимальное для проведения исследований. При большем содержании ГА наполнитель не удерживается в полимерной матрице, и такой материал легко разрушается. Нами было установлено, что композит такого состава обладает улучшенными механическими свойствами и физико-химическими характеристиками [2].

Материалы и методы исследования. Гидроксиапатит был получен жидкофазным методом при pH ~ 11 с использованием СВЧ-излучения по следующей методике [3]. Полученный ГА измельчали в фарфоровой ступке и просеивали через сито с размером ячеек 0,04 мм. Гидроксиапатит хранили в темной стеклянной посуде в сухом месте. Полилактид с молекулярной массой 100 000 получали в Лаборатории полимеров и композиционных материалов ТГУ. Композиционный материал заданного состава был получен смешением раствора ПЛ в хлороформе (с = 0,1 г/мл) и порошка ГА по методике, приведенной в статье [4]. Полилактид и композит подвергали механическому измельчению в мельнице IKA C-MAG HS 4, затем формовали на гидравлическом прессе ПГР-10 в виде таблеток (m=0,1500±0,0001 г, d=15 мм) под давлением 50 Бар.

Исследование процесса образования нового кальций-фосфатного слоя на поверхности образцов проводили в стационарных условиях, моделирующих среду организма человека. Базовой модельной биологической жидкостью для изучения биодеградации матриксов служил SBF-раствор с pH=7,40 [1]. В качестве контроля применяли SBF-раствор без добавления тестируемых образцов. Каждый образец помещали в закрытую коническую пластиковую пробирку с SBF-раствором и выдерживали в термостате при температуре 37 °C с ежедневным обновлением среды. В ежедневно отбираемых пробах определяли суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+}, так как селективное определение Ca^{2+} в присутствии Mg^{2+} затруднительно из-за близости значений констант устойчивости комплексов кальция и магния с ЭДТА. Скорость формирования кальций-фосфатного слоя на поверхности подложек оценивали по значению суммарной концентрации ионов кальция и магния ($\Delta C_{(Ca2+ \text{ и } Mg2+)}$, моль/л) в SBF-растворе. По результатам измерений суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в SBF-растворе строили кинетические кривые ($\Delta C_{(Ca2+ \text{ и } Mg2+)}$, моль/л – τ, сутки) их накопления на поверхностях образцов.

Результаты и обсуждения. Анализ кинетических кривых показал, что процесс образования кальций-фосфатной оболочки на поверхностях ПЛ и $К_3$ характеризуется почти линейной зависимостью на всем протяжении эксперимента (рисунок 1).

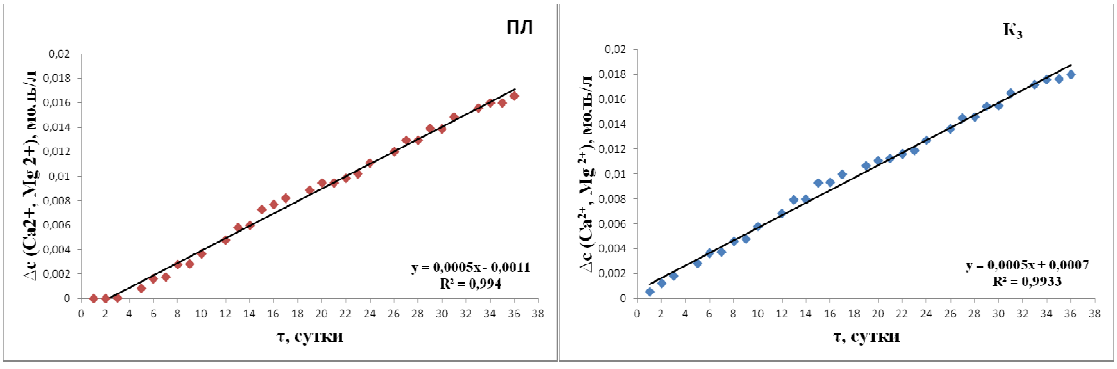


Рис. 1. Кинетические кривые накопления ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхностях ПЛ и композита

Скорость формирования этого слоя практически одинакова для ПЛ и композита. Однако из кинетических кривых следует, что для ПЛ рост нового слоя начинается на более поздних этапах, в отличие от $К_3$, у которого этот слой формируется уже с первых дней. Это связано с тем, что поверхность композитов несет отрицательно заряженные гидроксид-ионы (OH^-), притягивающие к себе из модельного раствора ионы кальция (Ca^{2+}), с последующей их адсорбцией на поверхности. Частичная смена заряда поверхности на положительный приводит к тому, что фосфат-ионы (PO_4^{3-}) оседают на поверхности, завершая образование кальций-фосфатного слоя. Такой механизм роста пленок близок к послойному механизму Франка-ван-дер-Мерве.

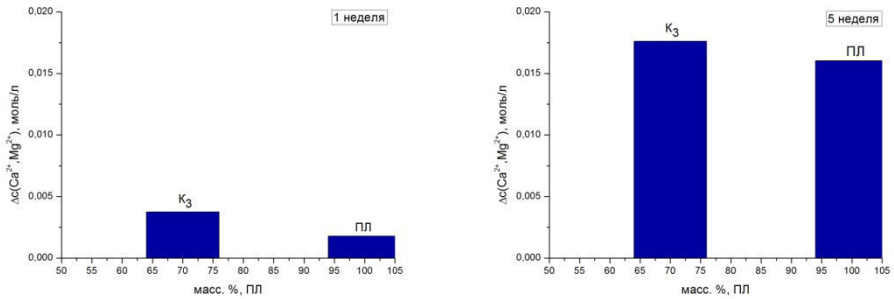


Рис. 2. Накопление ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на поверхности материалов после 1-ой и 5-ой недели выдерживания в SBF – растворе

Прирост массы за весь период эксперимента для $К_3$ составил 0,0056 ± 0,0001 г., для ПЛ 0,0049 ± 0,0001 г.

Заключение. В ходе работы был получен композит на основе полилактида и гидроксиапатита с массовым соотношением компонентов 70/30. Исследование процесса формирования кальций-фосфатного слоя на поверхностях ПЛ и композита показало, что при выдерживании образцов в SBF - растворе в условиях, имитирующих биологическую среду, в течение 36 суток происходит образование нового слоя за счет адсорбции ионов кальция, магния и фосфат-ионов на поверхности исследуемых образцов. Этот процесс носит линейный характер, скорость роста нового слоя практически одинакова для чистого ПЛ и композита на его основе.

Данное научное исследование выполнено при финансовой поддержке научного фонда имени Д.И. Менделеева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Apatite-forming ability of sodium-containing titania gels in a simulated body fluid / Uchida M. [et al] // J. Am Ceram Soc. – 2001. – № 84. – P. 2969–2974.
2. Сюсюкина В.А. Особенности структурно-фазового состояния и поверхностных свойств композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – Вып. 1.
3. Rasskazova L. Microwave synthesis of hydroxyapatite and physicochemical study of its properties // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – V. 86. – № 5. – P. 691–695.
4. Рассказова Л. А. Полученные in situ биоактивные композиты на основе фосфатов кальция и олигомеров молочной кислоты // Журнал прикладной химии. – 2015. – Т. 88. – Вып. 4.

ДИФЕНИЛОВЫЙ ЭФИР КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ПРЕДШЕСТВЕННИК СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ ИНТЕРЛЕЙКИНА-4

В.А. Катаева, К.С. Станкевич
Научный руководитель: профессор, д.х.н. В.Д. Филимонов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vak38@tpu.ru

DIPHENYL ETHER AS PROSPECTIVE INTERLEUKIN-4 SYNTHETIC ANALOGS' PRECURSOR

V.A. Kataeva, K.S. Stankevich
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.D. Filimonov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vak38@tpu.ru

Abstract. *Interleukin-4 (IL-4) is a multifunctional cytokine secreted by a number of cells. IL-4 drives Th2-mediated allergy response; its overproduction leads to the development of atopic diseases. On the other hand, M2-like macrophages generated in the presence of IL-4 are responsible for the anti-inflammatory response and wound healing. Thus, both inhibition and stimulation of IL-4 secretion could be promising in the disease therapy. As a result of in silico similar analogs design, we found lead compounds that interact efficiently with the main amino acids on the surface of the IL-4 α-subunit (according to the calculations). The designed compounds have a potential to be applied as IL-4 inhibitors for treatment of diseases or IL-4 stimulators for immunoinformative smart biomaterials production. It was shown that asymmetrically substituted diphenyl ether is one of the promising scaffolds for the functionalization.*

Введение. Интерлейкин-4 (IL-4) известен как плейотропный (многофункциональный) цитокин, т.к. он взаимодействует с различными типами клеток [1]. С одной стороны, IL-4 связан с неблагоприятными процессами в организме человека. В частности, он является главным цитокином, участвующем в Th2-опосредованном клеточном иммунном ответе, связанным с аллергией и астмой [2]. Выработка IL-4 раковыми клетками стимулирует расширение ассоциированных с опухолью макрофагов, которые тесно связаны с ростом опухоли и метастазированием [1]. С другой стороны, макрофаги фенотипа М2, генерирующиеся в присутствии IL-4, участвуют в противовоспалительном ответе и заживлении ран. Управляемое высвобождение IL-4 из поверхности биоматериала может помочь избежать фиброз и отторжение имплантатов [3, 4]. Кроме того, IL-4 показал усовершенствование функционального восстановления и долгосрочные результаты после инсульта [5]. Таким образом, создание малых синтетических аналогов IL-4 открывает перспективу для терапии целого ряда заболеваний. В результате in silico дизайна подобных аналогов нами были найдены соединения-лиды, эффективно взаимодействующие с ключевыми аминокислотами на поверхности α-субъединицы IL-4 (согласно проведенным расчетам). Было показано, что одним из перспективных для функционализации скаффолдов является несимметрично замещенный дифениловый эфир.

Целью данной работы является получение ряда предшественников синтетических аналогов IL-4 с общим скаффолдом – дифениловым эфиром. Для разработки подходов к получению несимметрично-замещенного дифенилового эфира использовали симметричное ядро – п-дитолиловый эфир, которое может быть подвергнуто радикальному монобромированию с последующей ступенчатой функционализацией.

Материалы и методы исследования. Для получения 4-бромометил-4'-метилдифенилового эфира п-дитолиловый эфир (10 ммоль, 1,9826 г) растворяли в осушенном оксидом фосфора (V) хлороформе (20 мл), добавляли прокаленный гидрокарбонат натрия (30 ммоль, 2,52 г), затем порционно прибавляли бром (15 ммоль, 0,773 мл) под действием УФ-излучения и постоянном перемешивании [6]. За протеканием реакции следили с помощью ТСХ в системе этилацетат/н-гексан в соотношении 1/1 и раствором хлорида железа (III), при нанесении и нагревании которого бромпроизводные окрашиваются в красно-оранжевый цвет. После завершения реакции (≈1 ч) отфильтровывали гидрокарбонат натрия и отгоняли растворитель, в результате получали маслянистую жидкость желтоватого оттенка.

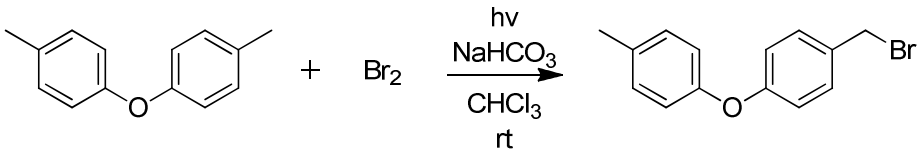


Рис. 1. Синтез 4-бромометил-4'-метилдифениловый эфира

На следующем этапе (рис. 2) полученное монобромпроизводное использовали для алкилирования гуанидина [7]. Для получения 1-(4-(п-толилокси)бензил)гуанидина растворяли 4-бромометил-4'-метилдифениловый эфир (1 ммоль, 0,2772 г) в осушенном метаноле (10 мл), добавляли триэтиламин (3 ммоль, 0,417 мл), затем добавляли ди-Boc-гуанидин (1 ммоль, 0,0955 г) и кипятили реакционную смесь при постоянном перемешивании в течение 4 часов. За протеканием реакции следили с помощью ТСХ в системе этилацетат/н-гексан в соотношении 1/1. После завершения реакции отгоняли растворитель, в результате получали прозрачную маслянистую жидкость.

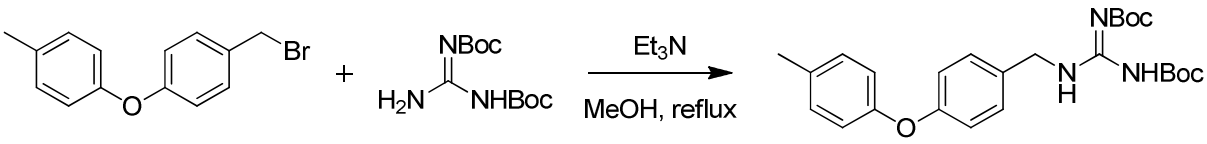


Рис. 2. Синтез 1-(4-(п-толилокси)бензил)гуанидина

Результаты. На первой стадии синтеза получили 4-бромометил-4'-метилдифениловый эфир с незначительными примесями ди- и трибромпроизводных и выходом 86%. Доказательство структуры полученного продукта было проведено с помощью ЯМР: спектры ЯМР ^{1}H и ЯМР ^{13}C снимали на приборе Bruker AVANCE III HD (Швейцария) с рабочей частотой 400 МГц, внутренний стандарт – ГМДС.

4-бромометил-4'-метилдифениловый эфир: ЯМР ^{1}H ($CDCl_3$, δ, ppm, J, Гц): 2,37 с (3H, CH_3), 4,53 с (2H, CH_2), 6,92 д (2H, 9 Гц, H-2, H-6, п-толил), 7,19 д (2H, 8 Гц, H-3, H-5, $C_6H_4CH_2Br$), 7,36 д (2H, 8 Гц, H-

2, H-6, $C_6H_4CH_2Br$), 7,44 д (2H, 9 Гц, H-3, H-5, п-толил); ЯМР ^{13}C ($CDCl_3$, δ, ppm): 20,69 (CH_3), 33,21 (CH_2), 117,35 (H-2, H-6, п-толил), 119,56 (H-2, H-6, $C_6H_4CH_2Br$), 130,37 (H-3, H-5, п-толил), 130,57 (H-3, H-5, $C_6H_4CH_2Br$), 132,95 (CCH_3), 133,49 (CCH_2Br), 155,30 (OC, п-толил), 158,19 (OC, $C_6H_4CH_2Br$).

На второй стадии синтеза целевой продукт – 1-(4-(п-толилокси)бензил)гуанидин был зафиксирован с помощью ЯМР, а так же ИК спектроскопии. По сравнению с ИК спектром исходного соединения в ИК спектре продукта были зафиксированы полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям связи N-H первичной амино группы (3349 $см^{-1}$) и валентные колебания связи C=N (1658 $см^{-1}$).

Заключение. В связи с трудностями выделения целевого продукта на второй стадии синтеза, нами был предложен альтернативный способ поблочного синтеза 1-(4-(п-толилокси)бензил)гуанидина (рис. 3). В дальнейшем планируется синтез 1-(4-(п-толилокси)бензил)гуанидина с помощью предложенного альтернативного метода, а так же разработка методов введения карбоксил содержащего фрагмента (в том числе аминокислот).

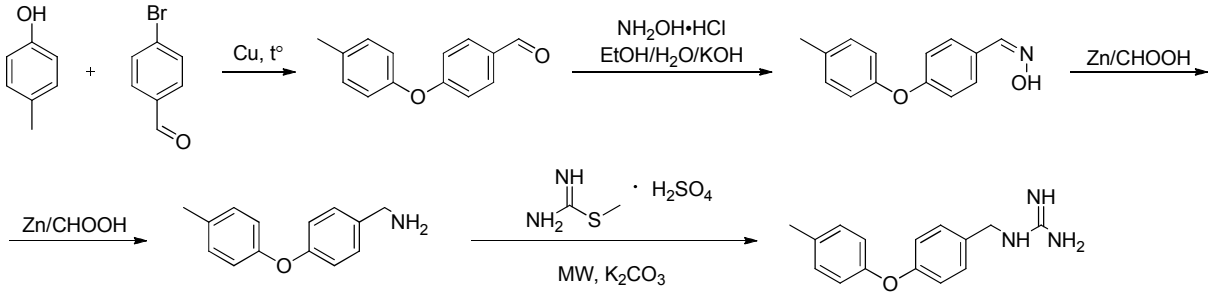


Рис. 3. Альтернативный способ получения 1-(4-(п-толилокси)бензил)гуанидина

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. May R.D., Fung M. Strategies targeting the IL-4/IL-13 axes in disease // Cytokine. Elsevier Ltd. – 2015. – Vol. 75, № 1. – P. 89–116.
2. Fahy J. V. Type 2 inflammation in asthma--present in most, absent in many. // Nat. Rev. Immunol. Nature Publishing Group. – 2015. – Vol. 15, № 1. – P. 57–65.
3. Spiller K.L. et al. Sequential delivery of immunomodulatory cytokines to facilitate the M1-to-M2 transition of macrophages and enhance vascularization of bone scaffolds // Biomaterials. Elsevier Ltd. – 2015. – Vol. 37. – P. 194–207.
4. Paul W.E. History of interleukin-4 // Cytokine. Elsevier Ltd. – 2015. – Vol. 75, № 1. – P. 3–7.
5. Liu X. et al. Interleukin-4 Is Essential for Microglia/Macrophage M2 Polarization and Long-Term Recovery After Cerebral Ischemia // Stroke. –2016.
6. Venkatachalapathy C., Pitchumani K. Selectivity in bromination of alkylbenzenes in the presence of montmorillonite clay // Tetrahedron. –1997. – Vol. 53, № 7. – P. 2581–2584.
7. Larinova I. et al. Guanidine alkylation // Russ. J. Org. Chem. – 2006. – Vol. 42, № 5. – P. 766–767.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДВОЙНЫХ СУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА(IV) И РЕНИЯ(IV)

М.Р. Кобрин

Научный руководитель: проф., д.х.н. В.В. Фомичев

Московский Технологический Университет,

Россия, Москва, Проспект Вернадского, 86, 119571

E-mail: kobrin92@ya.ru

SPECTROSCOPIC STUDY OF DOUBLE SULPHIDES OF MOLYBDENUM(IV) AND RHENIUM(IV)

M.R. Kobrin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Fomichev

Moscow Technological University,

Russia, Moscow, Vernadsky avenue, 86, 119571

E-mail: kobrin92@ya.ru

Abstract. *Dichalcogenides of transition metals are especially interesting. Majority of chalcoginides are semiconductors and some of them show interesting properties in certain regions of optical spectrum. Such properties allow application of these compounds in optico-electronics, radio-photonics, laser physics etc. Direct synthesis one of simple chalcogenides - rhenium disulphide – has been carried out from source components: metallic rhenium and elemental sulfur. In this research we used high temperature annealing at 1000 ^{0}C and the pressure of 10-5 atm in 24 hours. The synthesis was carried out in a sealed quartz ampoule. Photoelectron spectra and IR absorption spectra of molybdenum disulfide (IV) and rhenium disulfide (IV) were measured during the research. We shows that rhenium disulfide (IV) crystallize in CdI_2 structural type. S^{2p} sulfur bond energy for molybdenum disulfide (IV) and rhenium disulfide (IV) are at almost identical values. IR spectrum analysis shows that rhenium disulfide (IV) structure compared with molybdenum disulfide (IV).*

Введение. Халькогениды переходных металлов в низших степенях окисления представляют большой в плане возможности их практического использования в качестве функциональных материалов электронной техники. [1-3]. Основными методами синтеза простых халькогенидов переходных элементов в низших степенях окисления являются спекание металлов с серой [2,4], гидротермальный метод [5], осаждение тонких пленок [3], газотранспортная реакция [6–8]. Подавляющее большинство халькогенидов было синтезировано именно с помощью спекания простых веществ. Целью настоящей работы было провести твердофазный синтез из исходных элементов сульфида рения и выполнить исследование фоторентгеноэлектронных и колебательных (ИК поглощения) спектров изоструктурных дисульфидов молибдена и рения.

Эксперимент. Синтез дисульфида рения проводили в запаянной кварцевой трубке под давлением 10^{-5} атмосфер. Трубка была помещена в муфельную печь. Спекание проводилось в следующем режиме: в течении 5 часов смесь доводилась до температуры 1000°C и далее выдерживалась при этой температуре в течении 20 часов. После спекания смесь охлаждалась в печи 24 часа. После окончания синтеза из ампулы извлекался порошок серого цвета.

Результаты и обсуждения. Рентгенограмма полученного образца соответствует опубликованной в работе [9] рентгенограмме дисульфида рения и полученная фаза кристаллизуется изоструктурной дисульфиду молибдена (структурный тип CdI_2), с параметрами элементарной ячейки: a = 5,645; b = 12,107; c = 11,797.

Таблица 1

Энергии связей и % соотношения элементов в исследованных образцах

Соединение	Элемент	Атомарный процент (по разложению на компоненты) %	Положение линий, эВ
ReS_2	Re	39,4	42,2
	S	60,6	162,6
MoS_2	Mo	59,98	229,5
	S	40,02	162,3

В ходе прямого высокотемпературного синтеза с использованием в качестве исходных компонентов металлического рения и элементарной серы получен дисульфид рения (IV) с энергиями связи рений – сера близкими энергиям связи молибден - сера в аналогичном дисульфиде молибдена. Теоретико-групповой анализ колебаний кристалла дает следующее распределение колебательных мод по неприводимым представления фактор-группы пространственной группы кристалла: $\Gamma_{кол.} = A_{1g} + 2B_{1g} + E_{1g} + 2E_{2g} + A_{2u} + B_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$, из которых в ИК спектре поглощения должны быть активны 3 моды, отвечающие неприводимым представлениям типа $A_{2u} + E_{1u} + E_{2u}$. В измеренных спектрах (рис. 1) наблюдается до тридцати полос поглощения в интервале 700–50 $см^{-1}$. Такое поведение предусматривает кратное увеличение объема примитивной ячейки.

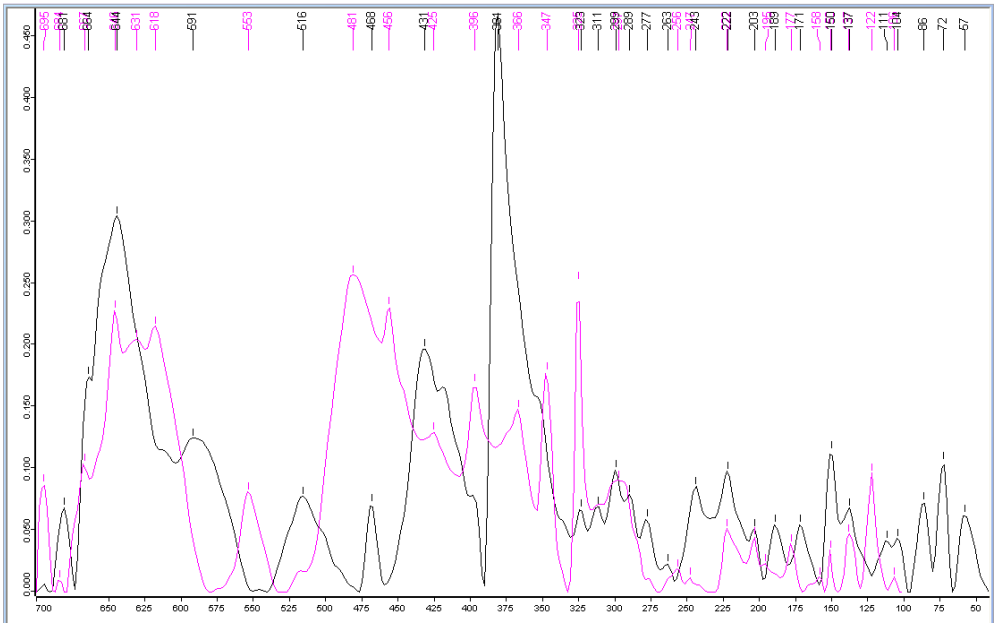


Рис. 1. ИК-спектр дисульфида рения (розовый) и дисульфида молибдена (черный)

Анализ полученных спектров свидетельствует, что определенные группы полос меняют свое положение при переходе от MoS_2 к ReS_2. Так, если высокочастотные полосы поглощения сохраняют свое положение в области 700–600 $см^{-1}$, то заметно растут частоты группы полос в области 575 – 400 $см^{-1}$. В длинноволновой области (ниже 400 $см^{-1}$) также наблюдается сдвиг ряда полос в область более низких частот. Это позволяет предположить, что при переходе от дисульфида молибдена к рению происходит уменьшение валентных углов при мостиковых атомах серы и сжатие, «гофрирование» слоистой структуры CdI_2. Последнее может сопровождаться понижением симметрии позиций всех атомов структуры. На основании выполненного исследования можно заключить, что прямым высокотемпературным синтезом исходных элементов получен дисульфид рения(IV), отличающийся большей по сравнению с диоксидом молибдена(IV) деформацией слоев, формирующих кристаллическую структуру.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsubakava, I. One the magnetic properties of vanadium sulfide and selenide / I. Tsubakava // J. of the Phys. Soc. – 1959. – N. 2. – P. 196–198.
2. Szuszkiewicz W. Spin-wave measurements on hexagonal MnTe of NiAs -type structure by inelastic neutron scattering / W. Szuszkiewicz, E. Dynowska, B. Witkowska // PHYSICAL REVIEW B. – 2006. – V. 73. – P. 1–7.
3. NarayanP. B. V. Superconducrivity in the niobium and scandium monosulfide systems at pressureup to 20 kbar / NarayanP. B. V., Finnore D. K. // J. of the Less-Common Metals. – 1978. – V. 61. – P. 231–235.
4. Sathe D.J. Properties of chemically-deposited nanocrystalline MoS_2 thin films / D.J. Sathe, P.A. Chate, S.B. Sargar // J. Mater Sci: Mater Electron. – 2015.
5. Yao X. Structurerefinement and chromium solubility for Zr2S / X. Yao, H. F. Franzen // J. of the Less-Common Metals. – 1988. – V. 142. – P. 27–29.
6. Cao S. Synthesis and characterization of chrysanthemum-like tungsten disulfide (WS2) nanostructure: structure, growth and optical absorption property / S. Cao //J. Mater Sci: Mater Electron. – 2015. – V. 26. – P. 809–814.
7. Pajaczkowska A. Chemical transport of MnS and MnSe using HCl as a transporting agent / A. Pajaczkowska //Mat. Res. Bull. – 1983. – V. 18. – P. 397–403.
8. Rashid M. H. Electronic properties and phase transitions in the Mo-chain compounds Mo_2S_3 / M. H. Rashid // Solid State Communications. 1982. – V. 43. – N. 9. – P .675–678.

   Shi S.L. Broadband second harmonic generation from Zn-nano-tetrapods / S.L. Shi // Chemical Physics Letters. – 2011. – V. – 506. – Is. 4–6 .- P. 226–229.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОФОСФОРА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА БАРИЯ

Е.Е. Кузнецова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

INFLUENCE OF SYNTHESIS PARAMETERS ON PROPERTIES OF CRYSTAL PHOSPHORS BASED ON BARIUM ALUMINATE

E.E. Kuznetsova
Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor L.N. Mishenina
National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: katerina94_nsk@mail.ru

Abstract. *We got luminescent materials based on barium aluminate with different amounts of ion-activator by sol-gel method. We used the microwave radiation and heat treatment in the step of forming a gel. We found that the method of producing the precursor affects the crystalline structure, surface morphology and luminescent properties of the final product.*

Введение. За последние несколько лет возросла интенсивность исследований, направленных на создание люминесцентных материалов широкого спектра действия. Люминофоры на основе алюмината бария, активированные ионами редкоземельных элементов, обладающие значительной яркостью излучения и длительностью послесвечения, находят практическое применение в различных сферах жизни человека.

Цель данной работы заключалась в получении люминесцентных материалов с различным содержанием иона-активатора на основе алюмината бария при помощи СВЧ-излучения и термической обработки на стадии формирования геля, исследовании и сравнении люминесцентных свойств полученных образцов.

Материалы и методы исследования. Для золь-гель синтеза люминофоров использовали в качестве источников катионов карбонат бария и свежеосажденный гидроксид алюминия, в роли хелатообразующего и полимеризующего агента – лимонную кислоту, ион-активатор вводили в виде оксида европия(III), растворенного в концентрированной азотной кислоте [1]. Соотношения исходных компонентов приведены в таблице 1. Полученные прозрачные растворы смешивали в течение 1,5 часов для завершения реакций комплексообразования. Затем их высушивали, используя термическую обработку (температура 130 ºС) и микроволновое воздействие (частота излучения 2450 ± 49 МГц, мощность 360 Вт). С целью формирования кристаллической структуры, синтезированные прекурсоры отжигали в муфельной печи при температуре 1000 ºС. Рентгенофазовый анализ (РФА) конечных продуктов выполняли на дифрактометре «Rigaku MiniFlex 600» (CuKα-излучение, диапазон углов 2θ 3–100º, скорость съемки 2°/мин). Идентификацию продуктов синтеза осуществляли с использованием базы данных PDF-2.

Таблица 1

Мольное соотношение исходных компонентов при синтезе люминофоров

№ образца	Количество исходных реагентов, *n*, моль			
	Eu_2O_3	$BaCO_3$	$Al(OH)_3$	$C_6H_8O_7$
1	0,010	0,990	2	9
2	0,025	0,975	2	9
3	0,050	0,950	2	9
4	0,075	0,925	2	9
5	0,100	0,900	2	9

Морфологию поверхности изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) «Hitachi TM-3000» (ускоряющее напряжение 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па). Характер распределения элементов на поверхности кристаллофосфора исследовали на приставке для энергодисперсионного микроанализа «Quantax 70». Люминесцентные характеристики полученных люминофоров оценивали по спектрам возбуждения и люминесценции, полученных на спектрофлуориметре Agilent Cary Eclipse (импульсная Xe–лампа).

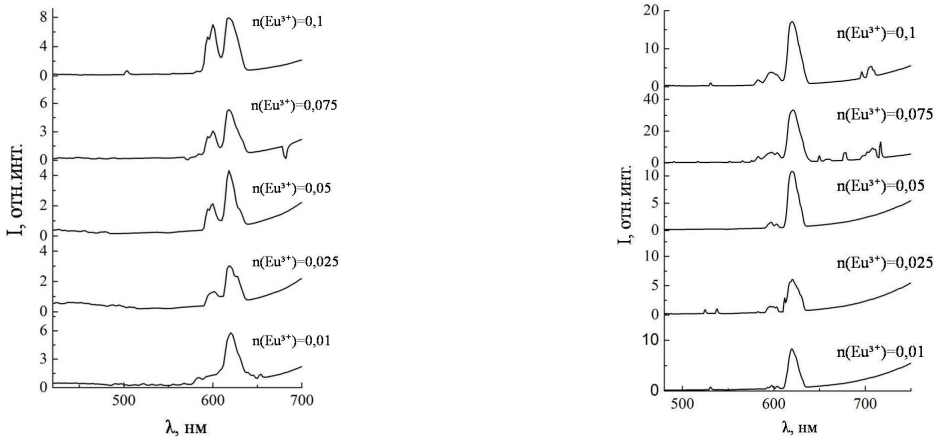
Результаты. По данным РФА продукты синтеза представляют собой гексагональный алюминат бария, различных полиморфных модификаций. Образцы, полученные при использовании термической обработки прекурсора, относятся в пространственной группе $P6_3$ (библиотека PDF-2 карточка 01-082-1349) и имеют параметры элементарной ячейки равные: a = 10,45 Å, c = 8,79 Å, а соединения, синтезированные с использованием микроволнового излучения – к пространственной группе $P6_322$ (библиотека PDF-2, карточка 01-073-02020) с параметрами: a = 5,22 Å, c = 8,80 Å. Кроме того, наблюдается незначительное изменение параметров элементарной ячейки вследствие увеличения количества активатора.

Микроскопические исследования показали, что способ обработки геля оказывает влияние на морфологию поверхности и размер частиц образцов. Продукт, полученный при термической обработке геля, представляет собой мелкокристаллический порошок, из которого состоят крупные агломераты частиц. Использование СВЧ-излучения приводит к разрушению агломератов и укрупнению частиц до 350–550 нм. По данным микрорентгеноспектрального анализа установлено равномерное распределение всех элементов, в том числе и активатора, по поверхности образца. Количественное содержание элементов соответствует составу моноалюмината бария, содержанием европия, равному введенному.

При исследовании люминесцентных характеристик установлено, что в коротковолновой области спектра возбуждения люминесценции образцов наблюдается интенсивная полоса (λ_{max} = 250–260 нм), указывающая на передачу энергии возбуждения от иона O^{2-} на ион Eu^{3+} (O2p → Eu5d). Кроме того, в спектрах возбуждения присутствует ряд узких, меньших по интенсивности полос в области 350–500 нм, относящихся к внутриконфигурационным 4f – 4f – переходам европия $^7F_0 – {}^5D_4$, $^7F_0 – {}^5G_2$, $^7F_0 – {}^5L_6$, $^7F_0 – {}^5D_3$, $^7F_0 – {}^5D_2$, на длинах волн 362, 382, 396, 412 и 466 нм соответственно.

Спектр люминесценции (рис. 1) состоит из характеристических узких линий эмиссии иона Eu^{3+}, соответствующих переходам электронов внутри 4f-оболочки. Известно [2], что $^5D_0 – {}^7F_2$ – вынужденный электрический дипольный переход, а $^5D_0 – {}^7F_1$ – магнитный дипольный переход. Интенсивность

магнитного дипольного перехода в значительной степени зависит от окружения иона Eu^{3+}, переход $^5D_0$ – $^7F_1$ непосредственно отражает расщепление под влиянием кристаллического поля решетки уровня $^7F_1$. Переход $^5D_0$ – $^7F_2$ представляет собой «гиперчувствительной переход», что означает, что его интенсивность много больше изменяется под влиянием локальной симметрии иона Eu^{3+} чем интенсивности других переходов. Использование СВЧ-излучения и увеличение содержания ионов европия приводит к росту симметрии окружения Eu^{3+} и более интенсивным переходом становится магнитный дипольный переход $^5D_0$ – $^7F_1$ при λ_{max} = 595 нм, то есть решетка становится более симметричной, при этом увеличение интенсивности происходит до содержания Eu^{3+} равного 0,75 моль, при дальнейшем повышении концентрации начинают развиваться эффекты концентрационного тушения, которые приводят к уменьшению квантового выхода люминесценции вследствие усиления безызлучательных процессов. В случае термической обработки геля максимальная люминесценция наблюдается при содержании Eu^{3+} 0,1 моль и λ_{max} = 620 нм, что соответствует переходу $^5D_0$ – $^7F_2$.



а б

Рис. 1. Фотолюминесценция алюмината бария, активированного ионами европия(III) ($\lambda_{возб}$ = 254 нм), полученных: а – при использовании СВЧ воздействия; б –высушенных при 130 ºС

Выводы. Люминофор, полученный при помощи СВЧ воздействия, имеет меньшую интенсивность излучения по сравнению с образцом, полученным с использованием термической сушки геля, следовательно. При СВЧ воздействии на спектре люминесценции полосы, которые соответствуют $^5D_0$ – $^7F_1$ (λ_{max} = 595 нм) переходам, увеличиваются по значениям интенсивности при увеличении концентрации активатора, в отличие от образцов, полученных при термической обработке на стадии высушивания геля, что свидетельствует о структурных различиях в синтезированных кристаллофосфорах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selyunina L., Mishenina L., Kuznetsova E., Belyaninova T. Sol-Gel Synthesis of Fluorescent Materials Based on Barium Aluminate // AIP Conference Proceedings – 2016 – 1772- P. 020008-1–020008-8.
2. Marcoc. V. dos S. Rezende, Paulo J. Montes, Mario E.G. Valerio, Robert A. Jackson The optical properties of Eu^{3+} doped $BaAlO_4$: A computational and spectroscopic study // Optical Materials – 2012 – V.34. – P. 1434–1439.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ НА АЛЮМООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

А.В. Ливанова

Научные руководители: к.х.н. Е.П. Мещеряков, профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: truelivanova@mail.ru

INVESTIGATION OF THE ADSORPTION OF WATER VAPOR ON THE ALUMINA MATERIALS

A.V. Livanova

Scientific Supervisor's: Ph.D. E.P. Mescheryakov, Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: truelivanova@mail.ru

Abstract. *In the present study has been investigated kinetic of the process of adsorption-desorption of water vapor on the surface of samples obtained on the basis of alumina. As a result of the evaluation of the adsorption capacity of the test samples, it was established that the adsorption capacity of the modified samples is higher by ~ 30 %. It was found that with increasing temperature the adsorption capacity for all samples with a stabilized surface decreases.*

Введение. Адсорбция паров воды из газовых потоков является важным технологическим процессом в нефтехимической промышленности, поскольку наличие влаги при низкой температуре приводит к образованию гидратов углеводородов, которые скапливаются в газопроводах и могут вызвать частичную или полную их закупорку [1]. На сегодняшний день существуют различные технологические приемы для предупреждения гидратных пробок, исходя из причин их возникновения. Экономически выгодным осушителем может послужить оксид алюминия, полученный центробежно-термической активацией гидраргиллита с последующим щелочным модифицированием ионами натрия и калия [2].

Подавляющее большинство процессов очистки осуществляется в слое адсорбента. Однако насыщение адсорбатом каждой частицы адсорбента, находящегося в адсорбере, зависит от скорости диффузии поглощаемых молекул внутри гранулы, которая в конечном итоге при определенном гидродинамическом режиме определяет интенсивность массообмена. Поэтому актуальность исследования заключается в изучении процесса адсорбции на гранулах оксида алюминия. Целью данной работы являлось изучение кинетики процессов взаимодействия паров воды с поверхностью многофазных образцов на основе оксида алюминия.

Материалы и методы исследования. В настоящей работе были использованы четыре типа материалов на основе оксида алюминия, полученных центробежно-термической активацией гидраргиллита, с последующим щелочным модифицированием (таблица 1). Величину адсорбционной емкости алюмооксидных осушителей по отношению к парам воды оценивали с помощью адсорбционной установки с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра. Кинетику адсорбции паров воды на алюмооксидных осушителях и скорость отработки адсорбционной емкости этих гранул изучали,

используя единичные гранулы адсорбента и слой, толщиной в одну гранулу (фракция 1–0,5 мм). Для описания кинетики поглощения вещества использовали формулу Глюкауфа [3]:

$$da/dt = \beta(a^* - a) \quad (1)$$

с начальными условиями:

$$t=0: a = 0.$$

где a^* - величина поглощения, равновесная с текущей концентрации вещества в потоке на внешней поверхности гранул; a – текущая величина адсорбируемого вещества, β – кинетический коэффициент, выражающий константу скорости адсорбции, $с^{-1}$; t – время, с.

Данное уравнение является эмпирическим приближением уравнения внутридиффузионной кинетики, описывающее диффузию вещества в порах отдельной гранулы адсорбента:

$$da/dt = div(D_e \, grad \, C),$$

где D_e – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий массообмен в зерне; C – концентрация адсорбируемого вещества.

Уравнение Глюкауфа используется в том числе и для расчета кинетики адсорбции воды гидрофильными сорбентами в случае, когда процесс лимитируется внутренней диффузией [4]. Сравнение результатов расчета по уравнению (1) с экспериментальными данными представлены на рисунке 1, а, параметры уравнения приведены в таблице 1. Из экспериментальных данных видно, что адсорбционная емкость выше у модифицированных образцов (А-3-Na, А-4-К), чем у исходного образца А-2 и образца сравнения А-1.

Таблица 1

Величина параметров уравнения Глюкауфа для образцов сорбентов А-1…А-4-К

Образец	Фазовый состав	Содержание модифиц. добавок (ИСП), % масс.	$S_{уд}$, $м^2/г$	a_m, г/г адсорбента	β, $с^{-1}$
А-1	(γ+η)-Al_2O_3, χ-Al_2O_3, бемит	0,98 Na; 0,04 К	295±29	0,177	0,057
А-2	(γ+η)-Al_2O_3 χ-Al_2O_3	0,12 Na; 0,02 К	258±25	0,197	0,055
А-3-Na		2,1 Na; 0,03 К	272±27	0,278	0,029
А-4-К		0,11 Na; 2,2 К	249±24	0,285	0,033

Для исследуемых образцов установлена высокая стабильность в многократных циклах адсорбции-десорбции при повышенном давлении на пилотной адсорбционной установке в условиях, моделирующих промышленные, и возможность достижения в процессе сушки минимальной температуры точки росы, равной –80 °С. На рис 1, б представлен график зависимости адсорбционной емкости образцов со стабилизированной поверхностью после многоцикловых испытаний адсорбция-десорбция паров воды [5] от температуры при максимальной влажности потока газа. Из данного графика видно, что с ростом температуры способность к адсорбции паров воды исследуемыми образцами падает. Важно отметить, что значения адсорбционной емкости модифицированных образцов (А-3-Na, А-4-К) выше по сравнению с исходным образцом А-2.

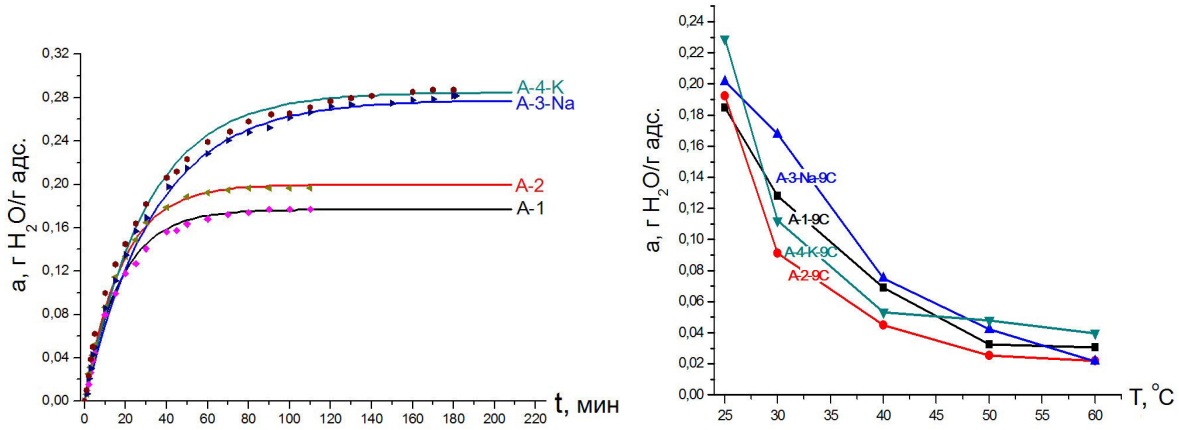


Рис. 1. а) сравнение результатов расчета по уравнению Глюкауфа (линии) с экспериментальными данными (точки); б) зависимость адсорбционной ёмкости образцов со стабилизированной поверхностью (после многоцикловых испытаний адсорбции-десорбции паров воды) от температуры.

Заключение. В результате исследований была проведена математическая обработка экспериментальных кинетических данных по кинетике адсорбции паров воды на поверхности исследуемых образцов. Выявлено, что наибольшей относительной скоростью адсорбции (~0,06 $с^{-1}$) обладают исходный образец (А-2) и образец сравнения (А-1). Скорость адсорбции модифицированных сорбентов приблизительно на 40% ниже скорости образцов А-1 и А-2. Однако, ёмкость сорбентов А-1 и А-2 составляет 0,18–0,20 г/г, а емкость образцов, модифицированных натрием и калием, выше на ~ 30%. Следовательно, щелочное модифицирование приводит к увеличению эффективности алюмооксидных осушителей. Многофазные образцы, подвергнутые щелочному модифицированию, могут быть перспективными для использования в качестве промышленных адсорбентов на нефтегазодобывающих месторождениях и нефтегазоперерабатывающих предприятиях.

Авторы выражают благодарность д.х.н. Сергею Ивановичу Решетникову за помощь в разработке математической модели.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бык С. Ш., Макогон Ю.Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты – М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П., Харина И.В., Зюзин Д.А., Носков А.С. // Кинетика и катализ. – 2012. – Т.53 – №5. – С.673.
3. Н.В. Кельцев. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1978. – 511 с.
4. Конанов А.В., Стерлин В.Н., Евдокимова Л.И. Основы технологии комплексных удобрений. – М. 319 с.
5. Зотов Р.А., Исупова Л.А., Данилевич В.В., Бабина А.А., Синельников А.Н., Мещеряков Е.П., Курзина И.А. Динамическая емкость при повышенном давлении осушителей на основе модифицированного оксида алюминия. Катализ в промышленности. 2016;16(5):6-13. DOI:10.18412/1816-0387-2016-5-6-13.

РАЗРАБОТКА БИОСОВСЕСТИМОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

И.Н. Лыткин, А.С. Буяков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lytkin.1994@gmail.com

DEVELOPMENT OF BIOCOMPATIBLE MATERIAL BASED ON ZIRCONIUM OXIDE

I.N. Lytkin, A.S. Buyakov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A.Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lytkin.1994@gmail.com

Abstract. *Composite materials based on polymers and ceramics are one of the most promising materials in medical application. Special properties of porous materials allow solving the most complicated problems in various fields of biomedicine. Physical-chemical properties of the composites depend on the porosity of materials. Synthesis of the porous materials based on zirconium oxide and polylactide is the aim of this work.*

Введение. Ежегодно в России происходит в среднем около 95 переломов на 1000 человек, из которых 35 особо сложные и требуют установки имплантатов [1]. Получение имплантатов с заданным комплексом физико-химических свойств и обладающих высокой степенью биосовместимости к биологической средой является актуальной задачей. Наиболее перспективным являются материалы на керамической основе, в частности на основе оксида циркония, который характеризуется высоким сродством к костной ткани, высокой прочностью. Обогащение оксида циркония полимерными материалом, в частности полилактидом позволит существенно увеличить биосовместимость. Использование оксида циркония и полилактида в составе композиционного материала оправдано тем, что оксид циркония зарекомендовал себя как биосовместимый материал и имеет широкое применение в медицине, а особенно в стоматологии, так же оксид циркония стимулирует остеосинтез. Полилактид же способствует уменьшению воспалительных реакций в месте внедрения имплантата [2]. Цель работы заключалась в получении нового материала для имплантатов на основе пористого биосовместимого оксида циркония и полилактида [3].

Отличие данного композита от композитов на основе гидроксиапатитов принципиально разное. Суть заключается в том, что данный вид композитного материала после внедрения в биологическое тело остается там навсегда, встраиваясь в структуру кости, в то время как композит из гидроксиапатита с ростом кости рассасывается [4]. Такие материалы гарантируют надежность скрепления фрагментов костей, риск разрушения имплантата минимален.

Результаты и обсуждение. Пропитка оксида циркония полилактидом существенно зависит от пористости материалов. Зависимость доли полилактида от времени выдерживания показана на рис.1. Можно заметить, что максимальная доля полилактида провзаимодействующего с материалом наблюдается для образцов с пористостью в интервале 50–100 мкм и достигается при 6 часовом контакте,

в то время как для образцов с пористостью 100–200 мкм достигается за сутки.

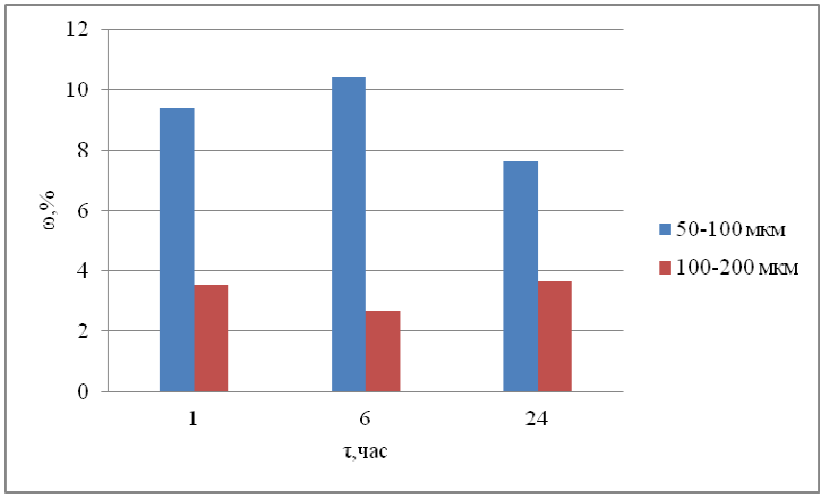


Рис. 1. Массовая доля полилактида в материале от времени выдерживания

Суммарный объем макропор измеряли по изменению массы через погружение предварительно взвешенных образцов материалов в дистиллированную воду и выдерживанием их в течение 15 минут (до постоянной массы). По разнице определяли суммарный объем пор. Объем образцов рассчитывали по формуле определения объема цилиндра:

$$V_{об} = \pi \times R^2_{об} \times h_{об}$$

Объем образцов составил 1,0647 см^3.

На основании полученных результатов рассчитана объемная доля пор для композитов и исходных непропитанных подложек (рис.2). Полученные данные показывают, что при пропитке уменьшается суммарная пористость. (Таблица 1).

Таблица 1

Измерение пористости образцов

Пористость	50–100 мкм				100–200 мкм			
№ положения	1	2	3	4	1	2	3	4
Время пропитки	0	1 ч	6 ч	24 ч	0	1 ч	6 ч	24 ч
m $_{до\ пропитки}$, г	0,9818	1,0816	1,0892	1,2214	0,9185	0,933	0,9724	0,9927
m $_{после\ пропитки}$, г	1,129	1,1768	1,1674	1,2848	1,159	1,142	1,167	1,126
$V_{воды}$, см^3	0,1472	0,0952	0,0782	0,0634	0,2405	0,209	0,1946	0,1333
ϕ, %	13,8255	8,9415	7,3448	5,9547	22,5885	19,6299	18,2774	12,5199

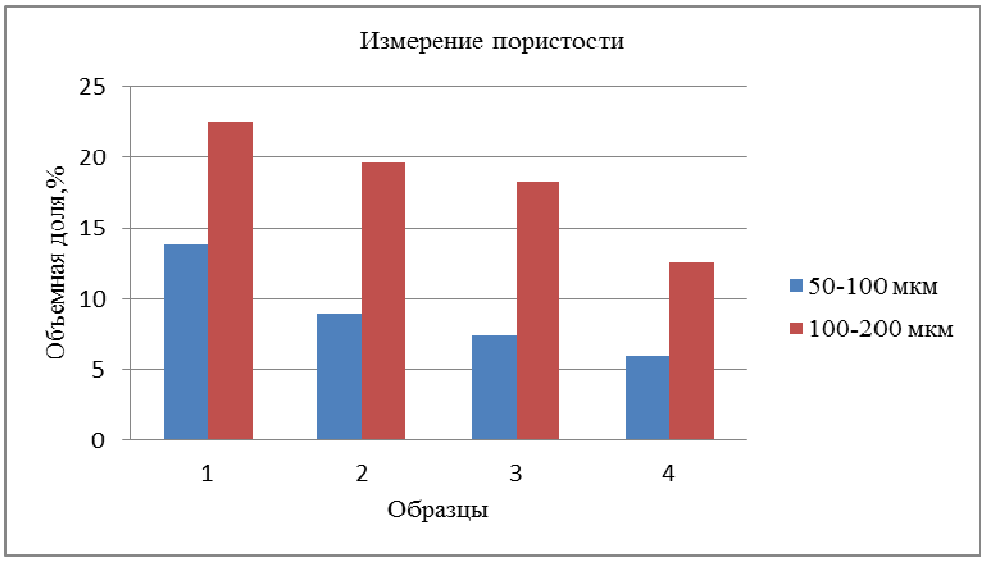


Рис. 2 Объемная доля пор композитов и исходных подложек.

(указание пористости см.табл.1)

Выводы. На основании полученных результатов сделаны следующие выводы:

1. Получены материалы на основе оксида циркония и полилактида.
2. Установлена роль пористости и длительности взаимодействия с раствором полимера на количество полимерного материала адсорбированного в пористом пространстве керамического материала.
3. С увеличением времени контакта с раствором полимера пропорционально уменьшается пористость 2 раза с исходной пористотью 50–100 мкм и на 30% для материалов с пористостью 100–200 мкм.
4. Максимальное количество введённого полилактида наблюдается на образцах с исходной пористостью до 100 мкм.

Работа выполнена при поддержке научного фонда Д. И. Менделеева Томского Государственного Университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каркищенко Н.Н. Концептуальное пространство и топологические структуры биомедицины // Биомедицина. – 2013. – № 1. – С. 5–17.
2. Кеннет Е. Г. Наноструктуры в биомедицине // Биомедицина. – 2014. – С.7–23.
3. D. Jhansi Rani, A. Guru Sampath Kumar, T. Subba Raoa. Optimization of post deposition annealing temperature of direct current magnetron reactive sputtered zirconium titanate thin films for refractory oxide applications // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 694. –P. 694–702.
4. Хенч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 235 с.

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ТИТАНА НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2

Е.С.Лютова, Л.Н.Спивакова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.П.Борило

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр.Ленина, 36, 634050

E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

EFFECT OF TITANIUM OXIDE ON PROPERTIES OF MATERIALS, FILM-FORMING SOLUTION OBTAINED FROM THE SYSTEM ON THE BASIS OF SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2

E.S.Lyutova, L.N.Spivakova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P.Borilo

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Annotation. *The sol-gel derived film-forming solutions (ERP) system based on SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2. After cooking the solution viscosity has a value of 2,65–2,7 mm ^{2}/s. In the first two days of maturation ERP test solutions pH values vary between 7,8–7,7, and is positively charged colloidal particle according electrophoretic studies. Upon reaching values of solution viscosity of 3,8 mm^2 /s pH in the system is reduced to 4. A colloidal particle has a negative charge during this period. After five days, the solutions are no longer suitable for the preparation of these high-quality films. Thin films obtained from the film forming solutions (ERP) on a substrate of monocrystalline silicon (substrate model) by centrifugation with a centrifuge speed of 3000 rev/min, followed by heat treatment at 60–80 °C for 20 minutes and at 800 °C for 1 hour. With hydrodynamic traced main stages of oxide systems. For homogeneous material requires heat treatment at 800 °C. Biological activity was studied in vitro in the SBF medium. Increasing the titanium oxide in the system to 10 wt.%. Of the material is increased bioactivity.*

Введение. В последние годы ведутся активные исследования в области синтеза биоматериалов [1]. Это обусловлено широким спектром физико-химических и целевых свойств таких материалов, а так же увеличением потребностей современного рынка в новых материалах. Золь-гель метод синтеза является актуальным, т.к. обеспечивает высокую степень гомонизации исходных компонентов, чистоту продуктов на всех стадиях синтеза и позволяет снизить энергозатраты. Фосфатные материалы, как бинарные, так и поликомпонентные в последние десятилетия широкое применение находят в медицине, в качестве биоактивных материалов. Использование именно золь-гель методов при синтезе, в частности, биоматериалов, наряду с технологическими преимуществами оказывает значительное позитивное влияние на биоактивные свойства получаемых материалов. Известно, что материалы системы CaO–P_2O_5–SiO_2, используемые для замены поврежденной костной ткани, характеризуются высокой биосовместимостью и биоактивностью. Было доказано, что формирование кальций-фосфатного слоя на поверхности материала является необходимым условием для регенерации костной ткани [2].

Введение диоксида титана в систему SiO_2–CaO–P_2O_5 увеличивает биоактивность материала, т.к. на поверхности материала возникают помимо связей Si – OH связи Ti – OH. В связи с этим актуальным является создание тонкопленочных материалов на основе системы SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2.

Экспериментальная часть. Для создания биоматериалов необходимо учитывать химический состав костной ткани. Известно, что биологическая совместимость имплантата тем выше, чем ближе химический состав его поверхности к составу минеральной составляющей костной ткани. Поэтому состав материалов для системы SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 выбран при соотношением Ca/P = 1,6, что соответствует следующему содержанию оксидов в системе: SiO_2 – 52; P_2O_5 – 17 и 14; CaO – 29 и 24; TiO_2 – 10 и 2 мас.%.

Пленкообразующие растворы выдерживали в термостате при температуре 25 °C. Пленки получали на подложках из монокристаллического кремния (модельная подложка) методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 3000 об/мин , с последующей термообработкой при 60 °C в течении 20 мин и при 600 °C в течении 1 ч. Для изучения пленкообразующей способности растворов измеряли их вязкость с помощью стеклянного вискозиметра (с диаметром капилляра 0,99 мм, при температуре 25 °C). При помощи pH-метра типа 673М измеряли pH растворов. Знак заряда коллоидных частиц золей определяли методом электрофореза.

Так как для практики важна стабильность пленкообразующих растворов (ПОР) во времени. В качестве критерия пленкообразующей способности растворов была взята их вязкость.

После приготовления растворов вязкость имеет значение 2,65–2,7 мм^2/с. По истечению суток в растворе с большим содержанием оксида титана в системе наблюдается резкий скачок вязкости до 3,8 мм^2/с, в отличии от раствора с меньшим содержанием оксида титана где вязкость увеличилась до 2,9 мм^2/с. Несмотря на разный ход кривых на первом этапе на третьи сутки вязкость стабилизируется и достигает значения на 3,6–3,9 мм^2/с. При достижении значения вязкости 3,7 мм^2/с происходит формирование пленок при нанесении ПОР на поверхность подложки.. На седьмые сутки созревания ПОР для первого состава достигает значения 4,3 мм^2/с, для второго состава стабилизация растворов начинается на 4 сутки при значении вязкости 3,8 мм^2/с. Это связано с большим количеством оксида титана в системе, который ускоряет процесс поликонденсации, формируя молекулярную сетку.

В первые двое суток созревания ПОР значения pH исследуемых растворов находятся в слабощелочной области и изменяются в диапазоне 7,8–7,7, а коллоидная частица по данным электрофоретических исследований имеет положительный заряд. Согласно работам Айлера [3], полимеризация растворов при pH ~7 в присутствии солей при комнатной температуре содержит несконденсированные OH^- группы.

При достижении значений вязкости растворов 3,8 мм^2/с pH в системе уменьшается до 4. Это обусловлено тем, что в кислых растворах рост частиц замедляется и начинается процесс образованием цепочек, а затем и сеток геля [3]. Коллоидная частица в этот период имеет отрицательный заряд. После пяти суток растворы уже становятся не пригодными для получения из них качественных пленок.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что в сформированных образцах (60 °C) присутствуют адсорбированная вода и органический растворитель. Фиксируются химические связи, характеризующиеся валентными колебаниями P=O, PO_4^{3-} групп, цепочек силоксанов δ (Si–O–Si), и валентными колебаниями связей кальция с кислородом. Колебания связи титан с кислородом при 601

$см^{-1}$ фиксируются только при 800°С. Характер ИК-спектров иллюстрирует процесс последовательного структурирования пленок в результате термообработки при температурах от 150 до 800 °С. При этом по данным ДТА в порошке кристаллизационных процессов не происходит до 700 °С.

Для изучения биоактивных свойств, образцы были погружены в раствор SBF на 14 суток. На рисунке 1 изображены микрофотографии поверхности образцов до и после погружения в раствор SBF.

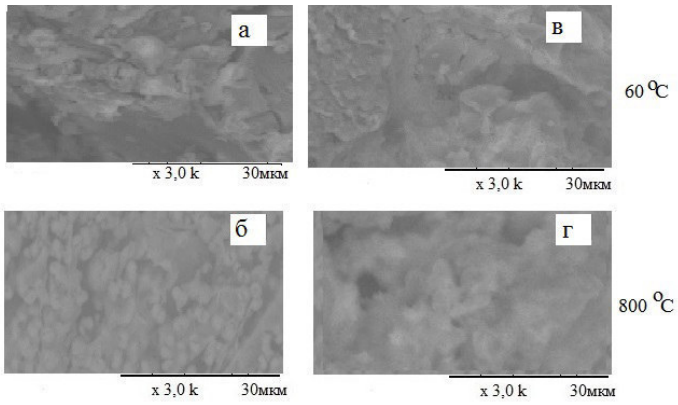


Рис. 1. Микрофотографии поверхности пленок для системы SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2, где: а, б) 52–17–29–2; в, г) 52–14–24–10 (мас.% соответственно) до и после погружения в раствор SBF

Для образцов с большим содержанием оксида титана в системе на поверхности после погружения в раствор SBF образуются большие, рыхлые частицы с большим содержанием Са и Р на поверхности Кальций и фосфор входят в состав костной ткани, приводит к высокой биологической активности, что способствует регенерации. Наличие магния и натрия на поверхности образцов после погружения в раствор SBF свидетельствует об осаждении компонентов раствора SBF на поверхность пленки, вследствие чего увеличивается масса образцов, и тем больше, чем длительнее время выдержки образца в растворе. Ион Na способствует ускорению процесса восстановления костной ткани. Ионы кремния улучшают процесс восстановления кости, так как кислородные мостики кремния помогают встраиваться ионам с поверхности материалам в межклеточную жидкость, способствуя сцеплению с костной тканью.

Заключение. Таким образом, золь-гель методом из ПОР синтезированы тонкопленочные материалы на основе системы SiO_2–CaO–P_2O_5–TiO_2. Установлено, что растворы пригодны для получения пленок до 5 суток. Для получения однородного материала необходима температурная обработка при 800°С. При увеличении оксида титана в системе до 10 мас.% происходит увеличение биоактивности материала.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Castro Y., Mosa J., Aparicio M. Sol-gel hybrid membranes loaded with meso/macroporous SiO_2, TiO_2–P_2O_5 and SiO_2–TiO_2–P_2O_5 materials with high proton conductivity. // Materials Chemistry and Physics. – 2015. – № 149–150. P. 686–694.
2. Borilo L. P., Lyutova E. S., Spivakova L. N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the SiO_2–P_2O_5–CaO system. Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 427–432.

Айлер Р.К. Химия кремнезема. М. Мир. 1982. – 416с.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СВС-ЛИГАТУР СИСТЕМЫ Al-Ti-B И ИХ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

А.Е. Матвеев[1], И.А. Жуков[1,2], В.В.Промахов[1,2]

Научный руководитель: к.т.н. И. А. Жуков

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институт проблем химических и энергетических технологий СО РАН, Россия, Алтайский край,

Бийск, Социалистическая, 1, 659322

E-mail: cool.mr.c@mail.ru

PHASE COMPOSITION OF SHS-LIGATURES OF Al-Ti-B SYSTEM AND THEIR IMPACT ON MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS

A.E. Matveev[1], I.A. Zhukov[1,2], V.V.Promakhov[1,2]

Scientific Supervisor: Ph.D. I.A. Zhukov

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Institute for Problems of Chemical & Energetic Technologies SB RAS, Russia, Altai region,

Biysk, Socialisticheskaya str., 1, 659322

E-mail: cool.mr.c@mail.ru

***Abstract**. In the paper studied the structural-phase state of the Ti-B-Al powder composite materials obtained via SHS process. The resulting composite materials were used as master alloy for wrought aluminum alloy 6082. The introduction of 1 wt.% of the titanium diboride particles into aluminum melt leads to increase the strength of the alloy in the cast state from 100 MPa to 160 MPa and accompanied with increasing of elongation.*

Введение. С развитием автомобильной и авиакосмической промышленности возрастает интерес к алюминиевым материалам повышенной прочности.. Добиться таких параметров можно контролируя химический состав и размер зерна в алюминиевом сплаве за счет введения в него нано-, микроразмерных частиц тугоплавких соединений. [1, 2] Однако непосредственное введение частиц и равномерное распределение их по расплаву невозможно, так как присутствует эффект агломерации этих частиц. Решить данную проблему возможно используя предварительно подготовленные лигатуры. В данном случае большое значение имеет способ синтеза лигатуры, обеспечивающий оптимальное содержание упрочняющих частиц, их морфологию и фазовый состав [1, 3]. Одним из таких методов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), с использованием которого возможно получение различных соединений (бориды карбиды, нитриды и т.п). Данный метод отличается от остальных своей простотой, скоростями синтеза и минимальными затратами энергии. [3] Таким образом, цель работы – изучение влияния структуры и свойств СВС-материалов на основе системы Al-Ti-B на механические свойства алюминиевых сплавов.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных компонентов порошковой шихты для получения композитов использовались порошки Ti марки ПТОМ-1, Al марки АСД-0 и B марки Б-99. Порошковая смесь готовилась следующим образом: 1) смешивание порошка титана и бора в

стехиометрическом соотношении (69 % Ti+31 % B) 2) добавка к полученной смеси порошка порошок алюминия от 10 масс. % до 55 масс. %. Из полученной порошковой смеси изготавливались прессовки диаметром 23 мм и высотой 25 мм, прессование осуществлялось в стальной пресс-форме, усилие прессования составляло ~ 1,5 т. Синтез образцов производился в СВС-реакторе объем 3 л. Полученные продукты реакции исследовались с использованием растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Введение СВС-материалов в расплав алюминия осуществлялось с использованием механического смесителя. В качестве матричного сплава использовался алюминий 6082.

Результаты. Установлено, что в структуре полученных СВС-материалов наблюдались зерна диборида титана (TiB_2) формой близкой к сферической. Согласно данным элементного анализа, частицы диборида титана разделены интерметаллидной матрицей типа Ti-Al. При этом, с использованием рентгенофазового анализа обнаружено, что независимо от содержания алюминия в исходной шихте Ti-B-Al, фазовый состав продуктов реакции практически не изменялся (таблица1). Кроме того, выявлено, что увеличение содержания алюминия от 10 до 60 масс % в шихте приводит к уменьшению среднего размера зерна диборида титана в получаемых композитах от 3,7 мкм до 0,7 мкм. По-видимому, такая закономерность обусловлена термодинамической природой реакций. Литературные данные свидетельствуют о том, что при изменении стехиометрии в системе Ti-B можно контролировать фазовый состав конечных продуктов реакции и получать интерметаллидную матрицу из фаз Al_3Ti, Ti_3Al и др. [4]. Это может быть весьма актуальным направлением при контролируемом синтезе композитов и лигатур. В случае использования полученных материалов в качестве лигатур, наличие фазы AlTi является положительным фактором, поскольку литературные данные свидетельствуют о том, что лигатуры AlTi используются, как отдельный класс лигатур в цветной металлургии [3].

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа СВС-материалов, полученных из различных порошковых смесей Al-Ti-B

Состав исходной порошковой шихты	Фазовый состав	Содержание фаз, %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d*10^{-3}$
90 % (Ti + 2B) + 10 % Al	TiB_2	71	a = 3,0335 c= 3,2313	91	0,8
	TiAl	29	a = 4,0564 c = 4,0563	88	0,7
80 % (Ti + 2B) + 20 % Al	TiB_2	78	a = 3,0327 c= 3,2319	99	1,1
	TiAl	22	a = 4,0541 c = 4,0543	72	0,9
70 % (Ti + 2B) + 30 % Al	TiB_2	85	a = 3,0324 c= 3,2327	130	0,5
	TiAl	15	a = 4,0555 c = 4,0612	78	0,7
60 % (Ti + 2B) + 40 % Al	TiB_2	66	a = 3,0338 c = 3,2320	123	0,1
	TiAl	40	a = 4,0536 c = 4,0511	101	0,3
50 % (Ti + 2B) + 50 % Al	TiB_2	63	a = 3,0312 c = 3,2309	129	0,2
	TiAl	37	a = 4,0524 c = 4,0572	108	0,2

Полученные СВС-материалы из порошковой шихты 50 % (Ti+2B) + 50 % Al были использованы в качестве лигатуры для алюминиевого сплава 6082. Методика эксперимента соответствовала методике, приведенной в работе [3]. Испытание сплавов на растяжении производилось в литом состоянии. Количество вводимых частиц TiB_2 составляло 0,05 % и 1 %. На рисунке 1 представлены кривые растяжения полученных сплавов. Обнаружено, что при введении частиц диборида титана в сплав алюминия происходит увеличение пластичности по сравнению с исходных сплавом, при это предел прочности при растяжении для сплавов, содержащих 1 масс. % частиц диборида титана составил ~160МПа, в то время как у исходного сплава предел прочности при растяжении составлял ~100 МПа. Данный факт объясняется следующим. При кристаллизации жидкого металла частицы диборида титана являются центрами зародышеобразования, что приводит к измельчению зерна сплава более чем в 2 раза по сравнению с исходным (без частиц) сплавом. [3].

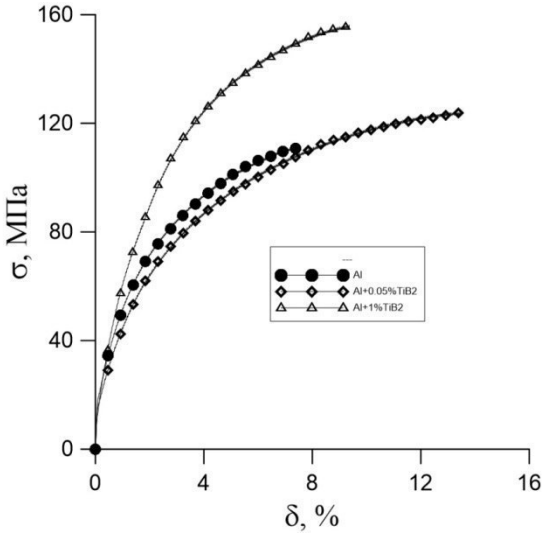


Рис. 1. Кривые растяжения алюминиевых сплавов

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60028 мол_а_дк и при финансовой поддержке гранта Президента МК-837.2017.8 договор № 14.Y30.17.837-МК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vorozhtsov S. et al. The Influence of ScF3 Nanoparticles on the Physical and Mechanical Properties of New Metal Matrix Composites Based on A356 Aluminum Alloy //JOM. – 2016. – Т. 68. – №. 12. – С. 3101–3106.
2. S. Vorozhtsov, I. Zhukov, A. Vorozhtsov et al.. Synthesis of Micro- and Nanoparticles of Metal Oxides and Their Application for Reinforcement of Al-Based Alloys// Advances in Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 2015. – P. 6.
3. Жуков И.А.,.// Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов Al и Ti // Зиатдинов М.Х., Ворожцов А.Б., Жуков А.С., Ворожцов С.А., Промахов В.В //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – №. 8. – С. 177–178.
4. Vicario I. et al. Effect of Material and Process Atmosphere in the Preparation of Al-Ti-B Grain Refiner by SHS //Metals. – 2015. – Т. 5. – №. 3. – С. 1387–1396.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ КОЛВИЦКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Р.О. Медведев, Р.А. Нефедов, В.В. Орлов
Научный руководитель: д.х.н. В.И. Сачков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

METHOD FOR PROCESSING OF TITANOMAGNETITE ORE OF KOLVITSKOY DEPOSIT

R.O. Medvedev, R.A. Nefedov, V.V. Orlov
Scientific Supervisor: Dr. V.I. Sachkov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: rodionmedvedev7@gmail.com

Abstract. *The research results of hydrometallurgical processing of titanomagnetite ore of the Kolvitsky deposit of Kola region have been presented. The method is based on selective extraction of titanium from ore by solution, which contains ammonium and fluorine ions. The most promising results were obtained utilizing solution with fluorine ions concentration of 0,95 mol/L and ammonium ions concentration of 0,5 mol/L. Under these conditions the Fe/Ti ratio in ferreous concentrate was increased 3 times in comparison with original ore. Concentration of fluorine ions in ammonium fluoride solution affects selectivity of titanomagnetite ores processing and shows principal possibility to control process using this parameter*

Введение. В связи с истощением запасов богатых магнетитовых руд, титаномагнетитовые руды считаются одним из наиболее перспективных видов железных руд этого типа [1]. Поэтому в настоящее время актуальна проблема вовлечения титаномагнетитового сырья в металлургический процесс и комплексности его использования. Всего на территории России выявлено более 40 месторождений титаномагнетитов [2]. Одним из перспективных промышленных объектов является Колвицкое титаномагнетитовое месторождение. В составе титаномагнетитовых руд Колвицкого месторождения 53,96–75,76% общего железа (Fe_2O_3+FeO), 8,83–12,97% TiO_2 и 0,34–0,60% V_2O_5 [3]. Содержание компонентов достаточно для их промышленного извлечения. На сегодняшний день актуальна проблема поиска новых решений по переработке титаномагнетитовых руд с целью наиболее рационального использования всех компонентов сырья. Целью работы является изучение фторидного выщелачивания титаномагнетитовой руды Колвицкого месторождения.

Материалы и методы исследования. Метод основывается на выщелачивании соединениями, содержащими ионы аммония ($(NH_4)^+$) и фтора (F^-). В данной работе в качестве источника ионов аммония и фтора были использованы фторид аммония (NH_4F), фтористоводородная кислота (HF) и гидрат аммиака (NH_4OH). Концентрацию ионов аммония и фтора варьировали в широком диапазоне от 0,05 до 3 моль/л. Массы исследуемых образцов составляли 100г. Соотношение Т:Ж=1:3. Процесс осуществляли в агитаторах из полиэтилена объемом 1000 мл при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Разделение фаз проводилось на нутч-фильтре.

Исследования фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 на CuKα-излучении. Анализ фазового состава проведен с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23. Содержание элементов в растворе определяли методом атомно–эмиссионной спектрометрии с индуктивно–связанной плазмой на спектрометре ICAP 6200 Duo.

Результаты. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в титаномагнетитовой руде Колвицкого месторождения Кольского региона содержание железа составило 55,48 % масс., содержание титана - 7,78 % масс. Отношение Fe/Ti составило 7,13. Результаты экспериментов представлены в виде графика зависимости содержания железа и титана в твердой фазе от концентрации фторида аммония (рис. 1). и от концентрации ионов фтора (рис. 2).

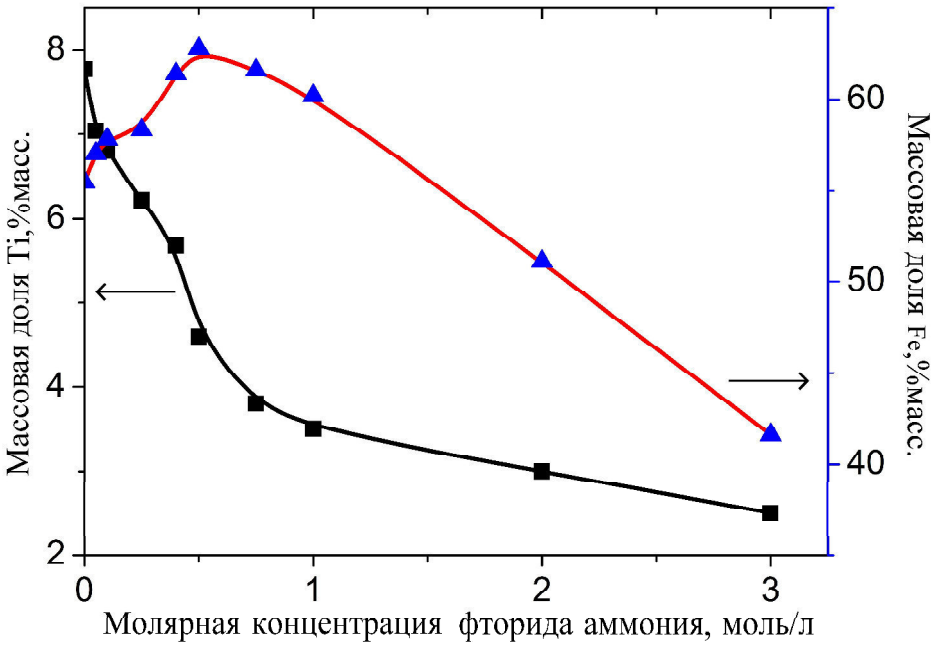


Рис. 1. Содержание железа и титана в твердой фазе в зависимости от концентрации фторида аммония

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением концентрации фторида аммония в выщелачивающем растворе возрастает степень извлечения титана из твердой фазы в раствор. Наименьшее содержание титана в твердой фазе достигнуто в образцах руды, обработанных раствором фторида аммония с концентрацией 3 моль/л и составляет 2,5 % масс. Содержание железа в твердой фазе увеличивается при концентрации фторида аммония до 0,4 моль⁄л (рис.1). При концентрациях фторида аммония в выщелачивающем растворе выше 0,5 моль⁄л, железо в большей степени переходит в жидкую фазу, а его массовая доля в твердой фазе снижается. Это связанно с образованием гексафтороферрата (III) аммония, в котором массовая доля железа составляет 25 %. Таким образом, наиболее селективное извлечение титана и получение железного концентрата с содержанием Fe – 62,8 % масс. и Ti – 4,6% масс. наблюдается при концентрациях фторида аммония до 0,5 моль⁄л.

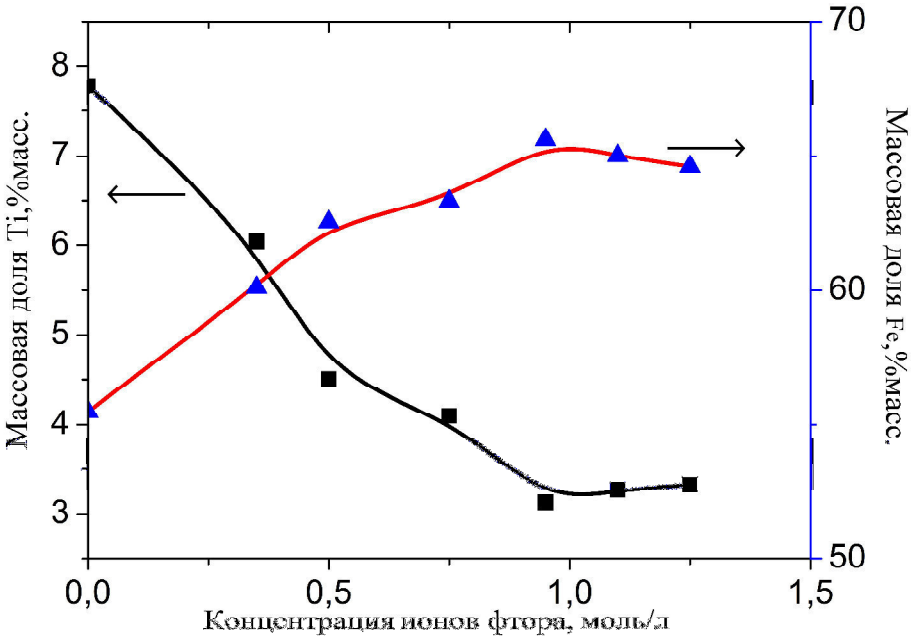


Рис. 2. Содержание железа и титана в твердой фазе в зависимости от концентрации ионов фтора

Нами было проверено, как изменение концентрации ионов фтора в растворе фторида аммония влияет на процесс переработки исходной руды. Концентрация ионов фтора варьировалась от 0,35 до 1,25 моль⁄л в растворе фторида аммония с концентрацией 0,5 моль/л. Было обнаружено, что при увеличении концентрации ионов фтора, содержание титана снижается при одновременном увеличении содержания железа в твердой фазе (рис. 2.). При использовании раствора с концентрацией ионов фтора 0,95 моль⁄л мы смогли снизить содержание титана в твердой фазе с 7,13до 3,13 % и увеличить содержание железа с 55,48 до 65,67 %. Интенсификация процесса может быть обусловлена тем, что увеличение концентрации ионов F- в растворе ведет к увеличению выхода продуктов реакции.

Заключение. Титаномагнетитовая руда Колвицкого месторождения Кольского региона с содержанием Fe – 55,48 % масс., Ti – 7,78 % масс. является перспективным сырьем для получения железного и титанового концентратов. Руда может быть эффективно обогащена способом, основанным на взаимодействии титаномагнетита с раствором, содержащим ионы аммония и фтора, с получением железного концентрата с содержанием Fe – 65,67% масс., Ti – 3,13 % масс., отношение Fe/Ti в котором составляет 21.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быховский Л.З. и др. Минерально сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008 – Выпуск 1 – С. 209–215.
2. Резниченко В.А., Шабалин Л.И., Титаномагнетиты: месторождения, металлургия, химическая технология, М.:Наука, 1986 – 295 с.
3. Войтеховский Ю.Л. и др. Колвицкое месторождение (геология, вещественный состав руды) // Вестник МГТУ. – 2014 – Т.17. – № 2. – С. 271–278.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДГЕЗИИ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ К ИМПЛАНТАТУ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПОДГОТОВКИ ПОВЕРХНОСТИ

М.А.Мещерякова, Е.А.Харапудченко, Е.Н.Больбасов
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. С.И.Твердохлебов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: mariameseryakova@gmail.com

STUDY OF ADHESION OF COMPOSITE COATINGS TO THE IMPLANT DEPENDING ON THE METHOD OF SURFACE PREPARATION

M.A. Meshcheryakova, E.A.Kharapudchenko, E.N.Bol'basov
Scientific Supervisor: Associate Professor S.I.Tverdokhlebov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: mariameseryakova@gmail.com

Abstract. *In the study the coatings were obtained on titanium substrates using four different methods: etching of substrates in an aqueous solution of nitric and hydrofluoric acids; forming of the oxide layer on the surface using electrochemical oxidation of the surface; forming of the calcium phosphate coating on the surface using micro-arc oxidation; forming of the titanium layer on the surface using arc evaporation of titanium target. The polymer layer was formed from a 1% solution of polylactic acid (PURASORB PL 38) and trichloromethane. The study of adhesion was carried out in accordance with the requirements of GOST R 52641-2006 "Implants for surgery. Standard test method for shear testing of calcium phosphate coatings and metallic coatings." The study of morphology of coatings was performed using scanning electron microscopy.*

Введение. В современной медицине широко используются металлы и сплавы в качестве материала для изготовления имплантатов в травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии и т.д. Самыми популярным и применяемым в медицине металлическим материалом является титан и его сплавы. Несмотря на то, что титан относительно давно нашёл применение в имплантологии, он нуждается в улучшении своих механических, химических и биологических свойств. С целью сокращения сроков лечения, на поверхности титановых имплантатов формируют различные биопокрытия, которые должны сочетать биологическую активность и высокую механическую прочность.

Адгезионная прочность покрытий к металлической поверхности имплантата - один из важнейших параметров биопокрытий. Это определяющий фактор, от которого зависит долговечность имплантата и эффективность лечения в целом. Разработка эффективных имплантатов для регенерации костной ткани, содержащих металлический каркас, интегрированный с биорезорбируемым полимерным композитным материалом, невозможна без создания хорошего адгезионного слоя между металлической подложкой и композитным материалом. Кроме этого, успех имплантата определятся прочностью адгезионных соединений между биорезорбируемым композитом и неорганическим биологически активным наполнителем, распределённым в полимерной матрице. Удельная работа разрушения адгезионной связи

является количественной характеристикой соединения. Таким образом, количественно об адгезии судят по работе, затраченной на разрушение адгезионного соединения.

Материалы и методы исследования. Для исследования были использованы образцы, из титанового сплава марки ВТ1-0 размерами 40×20×3 мм.

Поверхности модельных имплантатов были подготовлены четырьмя различными способами: травлением заготовки в водном растворе азотной и плавиковой кислот; формированием на поверхности оксидного слоя, методом электрохимического оксидирования поверхности в 10% растворе H_3PO_4; формированием на поверхности кальций фосфатного покрытия методом микродугового оксидирования в растворе электролит на основе ортофосфорной кислоты (H_3PO_4); формированием на поверхности титанового слоя методом дугового испарения титановой мишени.

Исследование морфологии материалов проводили с использованием электронного микроскопа JCM-6000 (JEOL, Japan).

Шероховатость поверхности исследовали с применением контактного профилометра Talysurf 5-120 (Tailor-Hobson, Англия) в двух перпендикулярных направлениях.

Полимерный слой покрытия сформирован из 1 % раствора полимолочной кислоты марки PURASORB PL 38 в трихлорметане.

Результаты. Результаты измерения шероховатости покрытий полученными различными методами представлены в таблице 1. Значение показателей прочности и относительного удлинения композитных покрытий к поверхности к поверхности модельных имплантатов представлены в таблице 2. Изображения поверхностей модельных имплантатов, полученные методом электронной микроскопии представлены на рисунке 1.

Таблица 1

Шероховатость поверхности имплантатов полученными различными методами.

Тип поверхности	Травление	Электрохимическое оксидирование	Микродуговое оксидирование	Дуговое испарение
Ra, мкм	0,98	1,08	1,37	1,48

Таблица 2

Зависимость адгезионной прочности композитного покрытия к модельному имплантату в зависимости от типа покрытия

Тип поверхности	Адгезионная прочность композитного покрытия, МПа
Травление	16,2 ± 2,4
Электрохимическое оксидирование	22,3 ± 1,8
Микродуговое оксидирование	15,2 ± 2,2
Дуговое испарение	18,4 ± 3,2

Проведённые исследования показывают, что наибольшими значениями адгезионной прочности композитного материала наблюдается к поверхности модельного имплантата полученного

методом электрохимического оксидирования. Это, с одной стороны, связано с развитой структурой поверхности, а, с другой стороны, объясняется высокими значениями показателей адгезионной и когезионной прочности тонкой плёнки диоксида титана сформированной на поверхности.

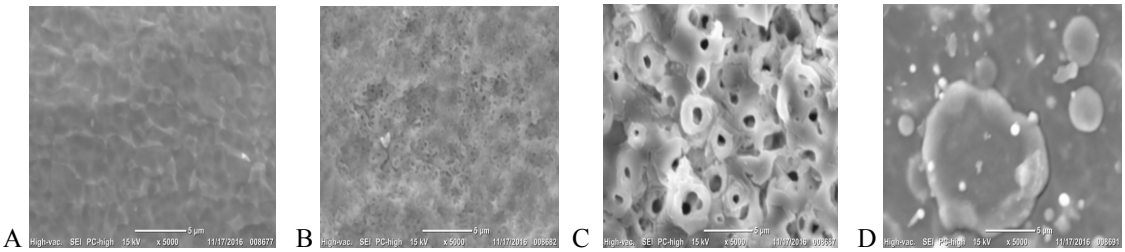


Рис. 1. Поверхность модельных титановых имплантатов подготовленных для изучения влияния типа покрытия на адгезию композитного покрытия. A – поверхность полученная травлением, B – поверхность полученная электрохимическим оксидированием, C – поверхность полученная микродуговым оксидированием, D – поверхность полученная методом дугового испарения титановой мишени

Развитый рельеф поверхности покрытия, полученного методом микродугового оксидирования, в меньшей степени стимулирует адгезию полимерного композита к своей поверхности. Вероятно, это обусловлено особенностями их внутренней структуры. Так как оксидирование в микродуговом режиме связано с процессом резкого охлаждения высокотемпературной плазмы водным электролитом, то это приводит к формированию керамических структур с высокими внутренними напряжениями и высокой дефектностью, что существенно снижает их способность противостоять растягивающим деформациям в тесте измерения адгезии. Таким образом, адгезия полимерных композитов с таким покрытием ограничена низкой когезионной прочность последних.

Сопоставимые параметры адгезионной прочности, наблюдаемые к имплантатам, поверхность которых получена травлением в растворе минеральных кислот и дуговым испарением титановой мишени обусловлены схожестью химического состава их поверхности. При этом большие значения этого параметра у покрытий, полученных методом дугового испарения, связаны с более высокими значениями параметра шероховатости этих покрытий.

Авторы выражают признательность заведующему лаборатории Кафедры технологии силикатов и наноматериалов Игнатову В.П. за помощь в получении покрытий методами электрохического оксидирования и микродугового оксидирования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаджанян В.В., Твердохлебов С.И, Больбасов Е.Н, Игнатов В.П, Шестериков Е.В. Остеоиндуктивные покрытия на основе фосфатов кальция и перспективы их применения при лечении политравм // Политравма. – 2011 – №. 3 – С. 5–13.
2. ГОСТ Р 52641-2006 Имплантаты для хирургии. Стандартный метод испытаний для проверки на сдвиг фосфатно-кальциевых и металлических покрытий – Москва: Стандартформ, 2007.
3. ГОСТ 2789-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики – Москва: Стандартформ, 2006.

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КАЧЕСТВО ОТЛИТОЙ ЛЕНТЫ МЕТОДОМ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ НА ОСНОВУ

Е.С. Нерушкина

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.А. Дитц

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: eliz.ner@mail.ru

INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON QUALITY OF THE TAPE CASTING

E.S. Nerushkina

Scientific Supervisor: Associate Prof., Candidate of Engineering Sciences A.A. Ditts

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: eliz.ner@mail.ru

Abstract. *The work presents the results of influence of various factors on the quality of cast ceramic tape made of industrial powders of aluminum nitride by method of shliker casting on a base. In work we varied materials, modes of mixing and technological modes of shliker casting. The factors influencing quality of the cast tape are defined. Using a microscope, quality of the cast tape is estimated and the defect type is established. The explanation and mechanism of emergence of these cast type defects is offered.*

Введение. Объем мирового рынка керамики в 2013 году составил – 46 млрд. $. Объем российского рынка керамики в 2013 году составил – 0,5 млрд. $. Среднегодовые темпы роста мирового рынка функциональной керамики, составляют 38% в год, темпы роста российского рынка – порядка 20 % в год. Одним из востребованных сегментов рынка в соответствии с мировыми тенденциями развития является электроника и электротехника (керамические элементы для электронной промышленности, для теплонагруженных элементов полупроводниковых приборов, светодиодов; изоляторы) [1]. Одним из самых производительных и современных способов производства объемных изделий из керамики для теплонагруженных элементов в микроэлектронике является метод шликерного литья на основу, который позволяет получать многослойные изделия. Сущность способа заключается в приготовлении шликера при смешении исходных керамических порошков с компонентами органической связки и пластификатора. Затем происходит отливка приготовленного шликера на литьевой машине, в виде «сырых» керамических лент [2,3]. Затем лента нарезается на заготовки, в ней пробиваются необходимые отверстия, наносятся слои металлизации с заданной топологией и происходит набор нужного количества слоев для создания изделия [4]. Качество получаемого изделия в значительной мере зависит от качества отлитой керамической ленты. Целью исследовательской работы является изучение влияния различных факторов на качество отлитой керамической ленты методом шликерного литья на основу.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных реагентов применяли: порошок нитрида алюминия производитель Starck (Германия) марка B; органическая связка поливинилбутираль (ПВБ) производитель Kuraray (Германия) марка B-98; пластификатор дибутилфталат (ДБФ); растворители толуол, этанол, ПАВ олеиновая кислота техническая по ГОСТ 7580-91. Основные

характеристики применяемого сырья описаны в предыдущих публикациях [5]. Качество отлитой керамической ленты определяли на оптическом поляризационном микроскопе ПОЛАМ РП-1 снабженного цифровой видеокамерой и программой обработки изображения Микро-Анализ Pro ТСА МС. Так же для уточнения состава отлитой пленки проверяли содержание основных составляющих (количество твердого, органики и растворителя) методом потери массы в двух температурных интервалах 110 °С и 500 °С, что соответствует потери растворителя и окисление органической составляющей. Количество твердого определяли вычитанием определенных потерь из 100.

Методика эксперимента. Литьевой шликер готовили следующим образом: все компоненты дозировались на весах согласно заданному составу; затем поочередно через некоторый промежуток времени загружались в барабан для смешивания и получения однородной смеси - шликера. Для этого использовали шаровую барабанную мельницу с мелющими телами из корунда. Литье приготовленного шликера производилось в литьевой машине CAM-L252TB. Во время приготовления и литья шликера варьировали разные параметры: соотношение компонентов, применяли разные системы растворителей и связок; последовательность введения компонентов; режимы отливки и сушки.

Результаты. В таблице 1 представлены составы приготовленного шликера. На рис. 1 изображена диаграмма состава приготовленных и отлитых шликеров. Отлитые составы отличались друг от друга разным соотношением компонентов твердое : органика : растворитель.

Таблица 1

Составы приготовленного шликера

№ состава	Соотношение компонентов в шликере			Сумма, мас.%
	Количество твердого, мас.%	Количество растворителя, мас.%	Количество органики, мас.%	
1.	63,42	7,53	28,45	100
2.	64,38	7,76	27,86	100
3.	61,71	4,55	33,74	100
4.	63,20	7,31	29,49	100

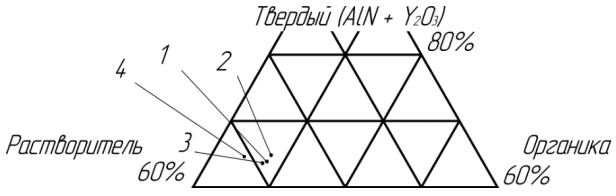


Рис. 1. Диаграмма составов приготовленногоb отлитого шликера

На рис. 2 представлены микрофотографии поверхности отлитой ленты. Состав №1 представлен на рисунке 2а, лента имела ровную, гладкую поверхность, без дефектов. Данный состав шликера хорошо перемешался, при деаэрации полностью освободился от газовых включений. Поверхность отлитой ленты состава №2 была гладкой, не имела кусочков материала, что свидетельствует о хорошо проведенной стадии смешения. На нижней поверхности отлитой ленты присутствуют мелкие дефекты в виде раковин

– это воздушные пузыри. Стадия деаэрации для данного состава прошла не полностью, в связи с более высокой вязкостью по сравнению с составом №1.

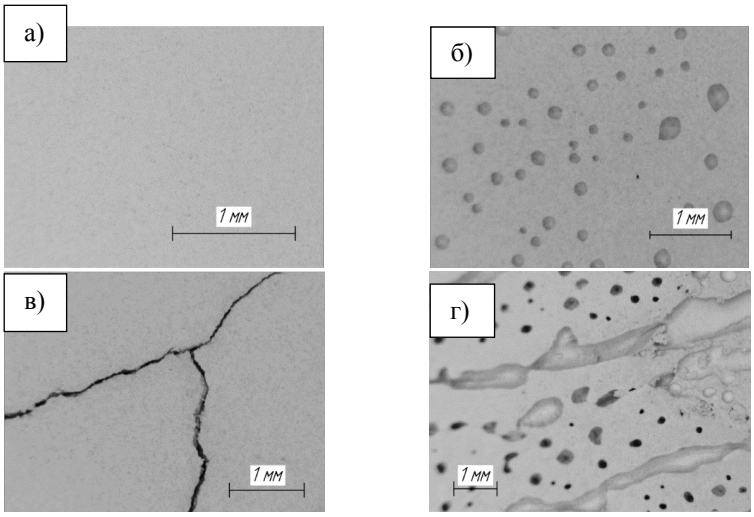


Рис.2. Микрофотографии отлитой керамической ленты при различном увеличении.
а - состав №1, б - состав №2, в - состав №3, г - состав №4

Микрофотографии поверхности керамической ленты состава №3 представлена на рисунке 2в. На поверхности и в объеме отлитой пленки отсутствуют включения, комки, дефекты, связанных с неполным удалением газовых включений. Во всем объеме керамической ленты присутствуют глубокие или сквозные трещины. Появление этого дефекта связано с нехваткой органической связки в составе шликера, вследствие этого происходит преобладание сил адгезии отлитой пленки к транспортерной ленте перед силами когезии в керамической ленте. Состав №4 представлен на рисунке 2г. В образце была заменена часть инертного растворителя, где растворитель толуол заменен на бензин. Такая замена привела к увеличению вязкости, появлению большого количества дефектов в керамической ленте.

Заключение. В работе проведен эксперимент, подтверждающий значительное влияние правильного и обоснованного подбора компонентов шликера, при производстве изделий данным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обзор рынка Dedalus Consulting, отчет «Ceramics and Superabrasives Dominate the Global Market From 2008 to 2013».
2. Richard E. Mister and Eric R. Twiname (2000). Tape Casting theory and practice, p. 298.
3. Дитц А. А., Погребенков В. М., Гришко Н. Е. Получение высокотеплопроводных материалов методом шликерного литья на основу [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://elibrary.ru/item.asp?id=25722858
4. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем / Под ред. д-ра физ.-мат. Наук Т.Д. Шермергора. - М.: «Мир», 1975. – 496 с.
5. Ларина К. В., Дитц А. А. Разработка составов и исследование свойств шликерных композиций, пленочных материалов и керамики на основе AlN // Иновационные материалы и технологии: Сборник докладов международной научно-практической конференции. – Белгород, 2011. –Т. 3. – С. 79–84.

СИНТЕЗ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДА КАРАГАНДИНСКОГО КРЕМНИЕВОГО ЗАВОДА

А.С.Олжабаева

Научный руководитель: к.х.н. А.В. Омашева

Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

Казахстан, г Караганда, Университетская 28, 100028

E-mail: olzhabaeva.1995@mail.ru

SYNTHESIS OF SILICEOUS FILLERS BASED ON WASTE OF SILICON PLANT IN KARAGANDA

A.S.Olzhabaeva.

Scientific supervisor: A.V.Omacheva.

Karaganda state University named Buketova

Kazakhstan, c. Karaganda, Universitetskaya 28, 100028

E-mail: olzhabaeva.1995@mail.ru

Abstract. *This work is devoted to the synthesis of the silica filler- fumed silica based on various liquid glass (sodium and potassium) for further out of the use in the rubber industry. We obtained water glass was heated to 70 degrees with constant stirring. Selection by us revealed that for every 50 ml needed water glass 5 ml of hydrochloric acid to precipitate a white termination loss – white carbon. The hallmark of this study is that the raw material for fumed silica is a waste of Karaganda silicon plant – microsilica does not require energy – costs compared to analogical ways.*

Введение. Широкое использование высокодисперсных осажденных кремнекислотных наполнителей (ОКН) и силановых агентов сочетания (САС) типа продукта и его аналогов в протекторных резинах легковых шин на основе сополимеров диена и стирола растворной полимеризации началось вслед за получением компанией «Michelin» патента в 90-х годах 20 века. [1]. Соответствующие шины получили название «зеленых», так как имели пониженные потери на качение, обеспечивая топливную экономичность автомобилей и уменьшение объема вредных выбросов, загрязняющих природную среду.

С расширением использования осажденных кремнекислотных наполнителей рецептуростроение резин, наполненных белой сажей, постоянно совершенствуется в направлении улучшения выходных характеристик резины, повышения технологической безопасности производства и снижения затрат. Так, если в протекторные резины для первых вариантов «зеленых шин» входило 35-40 массовых частей белой сажи на 100 массовых частей каучука, то в современных протекторных резинах их содержание доходит до 80 массовых частей и более [2].

Применение белой сажи в качестве наполнителя основано на ее свойстве образовывать непрерывную сеточную структуру вследствие взаимодействия между частицами диоксида кремния и полимеров, что приводит к качественному изменению состояния макромолекул полимера, снижению растворимости полимер и тенденции к кристаллизации, повышению их прочности и модуля

эластичности. Введение белой сажи в полимер приводит также к повышению предела прочности получаемых материалов [3].

Целью данного исследования является непосредственный синтез кремнеземного наполнителя – белой сажи на основе различных жидких стекол (натриевое и калиевое) для дальнейшего применения в резинотехнической промышленности.

Структура вулканизационной сетки, получающейся при сшивании с помощью активных кремнеземных наполнителей, коренным образом отличается от структуры, которая образуется при применении обычных вулканизующих агентов (сера с ускорителем, перекиси, тиурамы). При вулканизации обычными вулканизующими агентами химические связи между макромолекулами каучука образуются преимущественно внутри эластомерной матрицы. При применении силановых сшивающих агентов имеет место не сшивание «каучук-каучук» в среде эластомерной матрицы, а взаимодействие «каучук-наполнитель» [4].

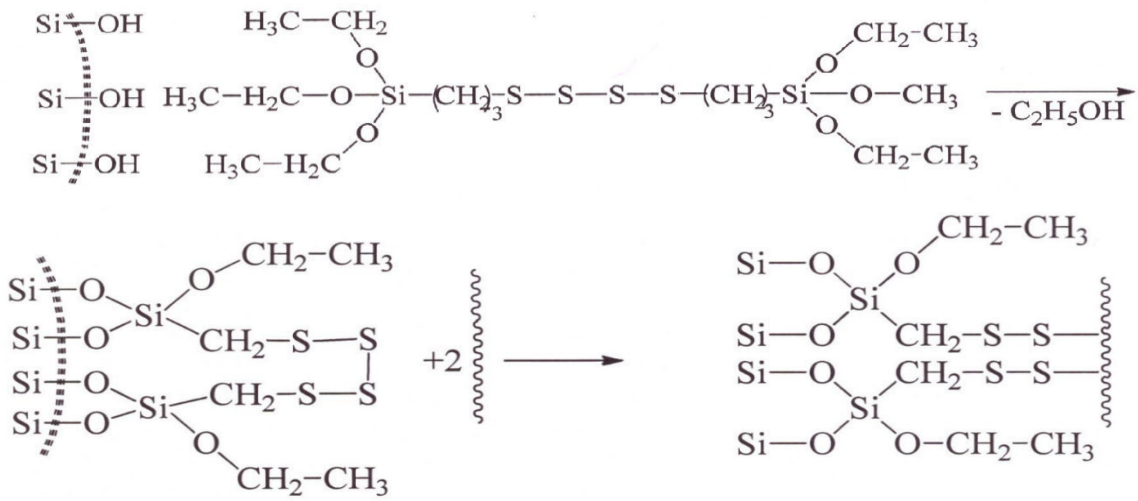


Рис.1. Схема модификации белой сажи органосиланом и реакция совулканизации модифицированной частицы кремнезема с каучуком

Экспериментальная часть. Настоящее время для получения кремнеземных наполнителей применяется технология, основанная на взаимодействии силиката натрия с раствором хлористого кальция и кислотами. В данном исследовании сырьем для получения белой сажи послужил отход Карагандинского кремниевого завода – микросилика. Анализ исходного сырья приведен в таблице:

Таблица 1

Количественный анализ микросилики

Наименование	Массовая доля, %							
Показатели		Ств	Влага	Fe	Al	CaO	pH	ρ,г/см³
Микросилика	95,4	3,3	0,3	0,09	0,64	0,59	8	0,61

Промежуточным продуктом при синтезе конечного продукта является жидкое стекло, которое было получено двух различных видов по щелочному катиону: натриевое и калиевое. Получение жидкого стекла производилось в автоклаве-нагревателе, изготовленном из листовой стали толщиной 10

мм. Реакционное пространство в виде цилиндра, гермитически закрытого крышкой, имеет объем 0,001м³. Ко дну реакционного пространства подведены труба для выпуска пара и труба для выпуска готового продукта. Вокруг цилиндра устроен нагревательный кожух, к которому через трубу подводится пар. Давление в реакционном пространстве и кожухе измеряется манометрами. Полученное жидкое стекло мы нагревали до 70 °С при постоянном помешивании. Путем подбора нами было выявлено, что на каждые 50 мл жидкого стекла необходимо 5 мл соляной кислоты до прекращения выпадения белого осадка – белой сажи. Затем под вакуумом через воронку Бюхнера осадок мы промывали до нейтральной горячей водой. Промывать необходимо 5–6 раз. Далее влажный белый осадок сушили в сушильном шкафу при 100 °С несколько часов до полной осушки. Полученный белый мелкодисперсный порошок является белой сажей.

Изначально готовили раствор щелочи. При постоянном помешивании в 328 г воды добавили 61,28 г едкого натра. Массы добавляемых веществ рассчитывали исходя из следующих пропорций: 59,35% воды; 32,25% микросилики; 8,3871% едкого натра (сухого). Далее при постоянном перемешивании добавляли 110 г микросилики – в данном случае носителя диоксида кремния. Полученный раствор загружали в автоклав. Обработка массы производили под давлением 5Мпа в течении 90 мин. Об окончании реакции свидетельствует прекращение выделения водорода. Осадки гидроокисей металлов отстаивались в течении 2–3 дней, стекло промывали 3 раза артезианской водой. Осадок гидроокисей металлов массой 9,5 г был высушен и имел черный цвет.

Анализ полученных кремнеземных наполнителей показал, что по содержанию влаги, pH, потери в массе при накаливании и внешнему виду продукт вполне соответствует ГОСТу 18307-78.

Вывод. На основе данного исследования можно сделать вывод о том, что одним из направлений утилизации отхода – микросилики Карагандинского кремниевого завода возможно осуществить производство натриевого жидкого стекла, из которого в дальнейшем синтез кремнеземного наполнителя для производства резинотехнических изделий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pat. US5227425 A C08J 5/10. Copolymer rubber composition with silica filler, tires having a base of said composition and method of preparing same / R. Rauline. Filing date 20 Feb 1992, Publication date 13 Jul 1993 – 9 p.
2. Куперман Ф.Е. Новые каучуки для шин. Растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс- полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. М.: ООО НТЦ «НИИШП», 2011, – 367 С.
3. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.) Большой справочник резинщика. Том 1. Резины и резинотехнические изделия, М,: ООО «Издательский центр «Техноформ» МАИ», – 2012.
4. Резниченко С.В., Морозов Ю.Л. (ред.) Большой справочник резинщика. Том 2. Резины и резинотехнические изделия, М.: ООО «Издательский центр «Техинформ» МАИ», 2012. – 648 С.

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СМЕШАННЫХ ГИДРОКСИДОВ ИНДИЯ И ДИСПРОЗИЯ

В.В. Орлов, В.В. Жек

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Т.Д. Малиновская

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zhek_v@sibmail.com

PECULIARITIES OF THERMAL DECOMPOSITION OF MIXED HYDROXIDES OF INDIA AND DYSPROSIUM

V.V. Orlov, V.V. Zhek

Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.D. Malinovskaya

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zhek_v@sibmail.com

Annotation. *The thermal decomposition of mixed indium and dysprosium hydroxides was studied using derivatographic and X-ray diffraction methods. It is shown that when the content of In-Dy-O is 10 at. % Dy at temperatures above 260 °C there is a crystallization of the phase of indium oxide doped with dysprosium. At 1000 °C a two-phase system is formed, consisting of indium oxide and hexagonal dysprosium indate.*

Введение. В современной микро- и наноэлектронике одним из перспективных методов нанесения тонких пленок на заданные подложки является магнетронное напыление, в котором в качестве источника материала пленки используются керамические мишени, изготовленные из дисперсных оксидов металлов. Наиболее эффективным способом получения нанокристаллических порошков смешанных оксидов, содержащих несколько катионов, является химический метод, основанный на соосаждении смеси солей этих металлов путем нейтрализации щелочным агентом, фильтрации и промывке полученного осадка смешанного гидроксида, его сушке и дальнейшем прокаливании до соответствующего оксида [1]. Однако этот метод практически не изучен для получения порошков смешанных оксидов индия и диспрозия, в то время как известно эффективное использование пленок оксида индия, легированных диспрозием до 10 ат. %, в газовых датчиках [2] и, следовательно, существует потребность в создании соответствующих мишеней. Таким образом, актуальность изучения процесса термического разложения смешанных гидроксидов индия и диспрозия, лежащего в основе вышеописанного химического метода и являющегося целью настоящей работы, не вызывает сомнений.

Материалы и методы исследования. Химическое соосаждение гидроксидов диспрозия и индия осуществляли из их нитратных растворов при pH 7, так как ранее нами было установлено, что наиболее полное совместное осаждения диспрозия и индия из указанных растворов осуществляется в области значений pH 6–10 [3]. В качестве осадителя применялся 25 % водный раствор аммиака. После фильтрации и промывки полученного осадка смешанных гидроксидов дистиллированной водой и его сушки при 24 ºС в течение 24 часов проводился термический анализ процесса разложения гидроксидов

на дериватографе NETZSCH STA 409 PC/PG при нагревании образцов до 1000 ºС со скоростью 10 ºС / мин. Фазовый состав порошков определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku Miniflex 600 с использованием CuKα-излучения в интервале 10 º – 90 º (2θ) с шагом сканирования 0,02 º и скоростью съемки 2 град/мин. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с помощью базы данных JSPDS.

Результаты эксперимента. На рис.1, 2 и 3 представлены дериватогрммы образцов, полученных при осаждении гидроксида индия, гидроксида диспрозия и совместном осаждении гидроксидов индия и диспрозия, соответственно.

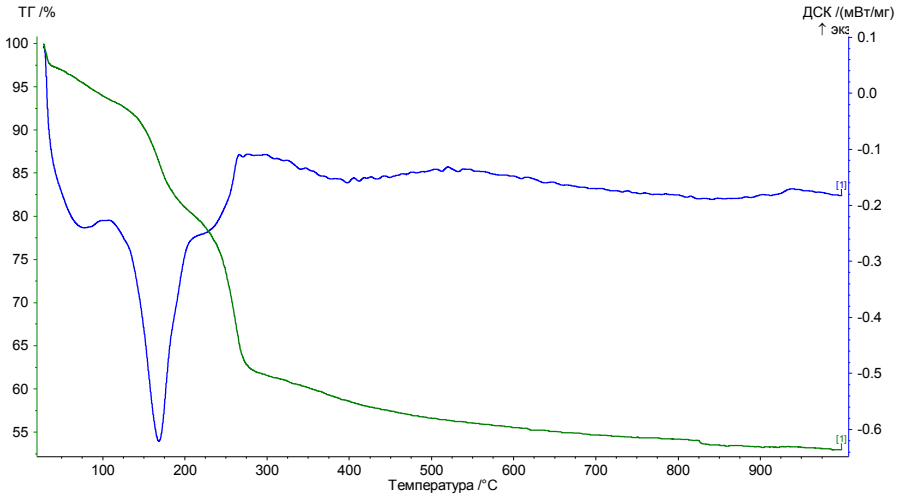


Рис. 1. Термо- и гравитограммы разложения гидроксида индия

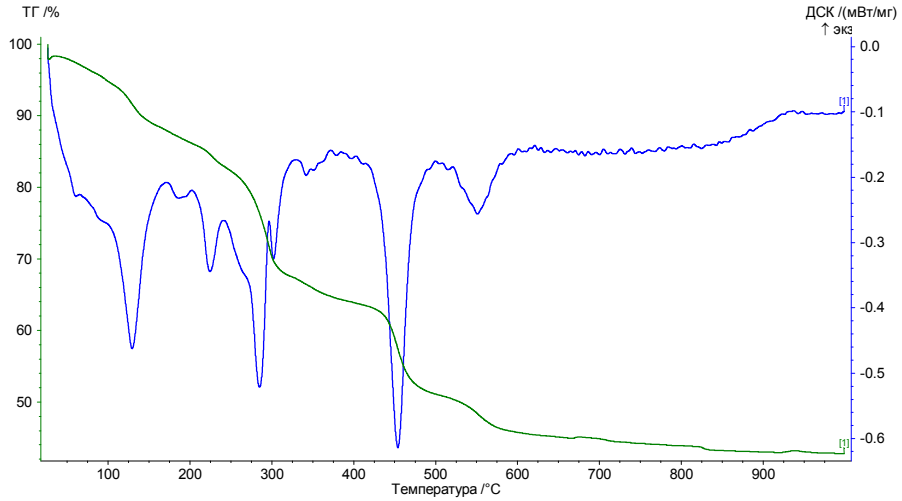


Рис. 2. Термо- и гравитограммы разложения гидроксида диспрозия

Термический анализ разложения гидроксида индия показал, что нагрев его осадка сопровождается удалением гидроксильных групп (эндотермический эффект при 169 ºС) и процессом кристаллизации оксида индия (экзотермические эффекты в области 200–280 ºС). Дифрактограммы порошков, полученных при отжиге гидроксида индия при температуре 260 ºС, показали присутствие только одной кристаллической фазы – In_2O_3 кубической модификации. При термическом разложении гидроксида диспрпозия на первом этапе наблюдается удаление молекулярной воды (эндоэффект при 130 ºС), а затем гидроксильных групп (эндоэффекты при 187, 225, 285, 454, 551 ºС). Дифрактограммы порошков,

полученных при отжиге гидроксида диспрозия при температуре 600 ºС, показали присутствие только одной кристаллической фазы – Dy_2O_3 кубической модификации.

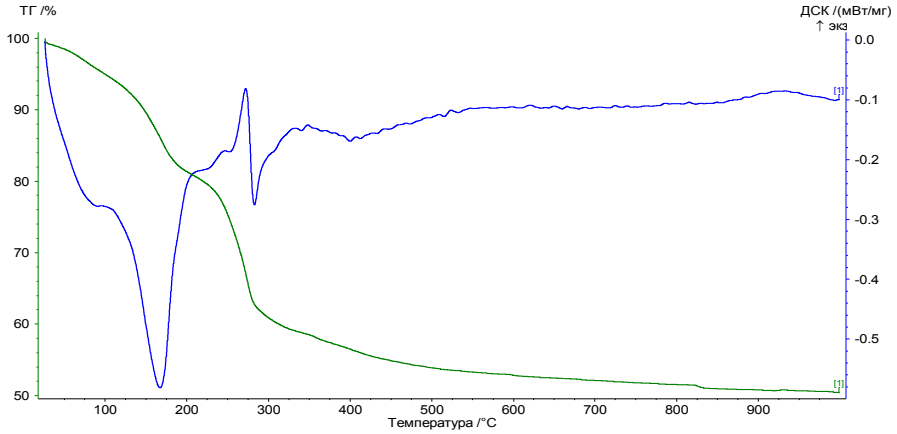


Рис. 3. Термо- и гравитограммы разложения соосажденных гидроксидов индия и олова. [Dy]=10 ат.%

При термическом разложении соосажденных гидроксидов индия и диспрозия (рис. 3) наблюдаются эндотермические эффекты при 169 ºС и 283 ºС, связанные с удалением гидроксильных групп индия и диспрозия, и экзотермические - в области 263 – 279 ºС, обусловленные процессом кристаллизации оксида индия. Дифрактограммы порошков, полученных при отжиге соосажденных гидроксидов индия и диспрозия при температурах от 260 ºС до 900 ºС, показали присутствие только одной кристаллической фазы – In_2O_3 кубической модификации, но с увеличенными по сравнению со стандартным (10,1194 Å) значениями постоянной решетки: от 10,1622 Å при 310º С до 10,1741 Å при 900 ºС. Это свидетельствует не только о замещения ионов индия In^{3+}в решетке его оксида ионами диспрозия Dy^{3+}, но и об увеличении степени такого замещения при увеличении температуры до 1000 ºС, когда наряду с присутствием In_2O_3 с на дифрактограммах наблюдалось появление фазы $DyInO_3$.

Выводы. На основании проведенных исследований с привлечением методов термического и рентгенофазового анализов были установлены особенности термического разложения смешанных гидроксидов индия и диспрозия. Показано, что при содержании в системе In-Dy-O 10 ат. % Dy при температурах выше 260 ºС наблюдается кристаллизация фазы оксида индия, легированного диспрозием. При 1000 ºС формируется двухфазная система, состоящая из оксида индия и индата диспрозия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
2. Kanica Anand, R. Thangaraj, Nipin Kohli, and Ravi Chand Singh Structural, optical and ethanol gas sensing properties of In_2O_3 and Dy^{3+} : In_2O_3 nanoparticles // AIP Conference Proceedings. – 2014. – Vol. 1591. – P. 477.
3. Malinovskaya T.D., Suslyaev V.I., Zhek V.V., Lysak I.A., Melentyev S.V, Dorozhkin K.V., Korovin E.Y., Pavlov S.V. Properties of polydisperse tin-doped dysprosium and indium oxides // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 96. P. 00010.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПОЛИУРЕТАНОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ РЕЗИСТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ

С.В. Павлов

Научный руководитель: к.т.н. С.В. Мелентьев

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

Россия, г. Томск, пл. Соляная, 2, 634003

E-mail: sergey_pavlov1994@mail.ru

INVESTIGATION WETTABILITY OF CARBON COMPONENTS WITH THE POLYURETHANE BINDER OF RESISTIVE COMPOSITES

S.V. Pavlov

Scientific Supervisor: cand. of technical sc. S.V. Melentyev

Tomsk state university of architecture and building, Russia, Tomsk, Solyanaya sq., 2, 634003

E-mail: sergey_pavlov1994@mail.ru

Abstract. *The research paper deals with influence wettability of carbon components with the polyurethane binder of resistive composites. We have revealed that the polyurethane lacquer wets up to 25 wt. % of C-1 and GE-3 particles, which results in their uniform distribution over the entire volume of the binder and homogeneity of RCMs. Zero wetting of the same weight percentage is observed in the case of K-163 carbon black, which gives rise to caking and distortion of homogeneity of the composite coating after its formation and its further cracking after heat treatment. The wetting capacity of K-163 carbon black in the polyurethane lacquer is improved using a DISPERBYK-2155 dispersing agent in the amount of 10 wt. % with respect to the binder. The resulting experimental data indicate that C-1 particles exhibit the best wettability, hence their adhesion strength with the binder would be higher than that of GE-3 graphite element and K-163 carbon black.*

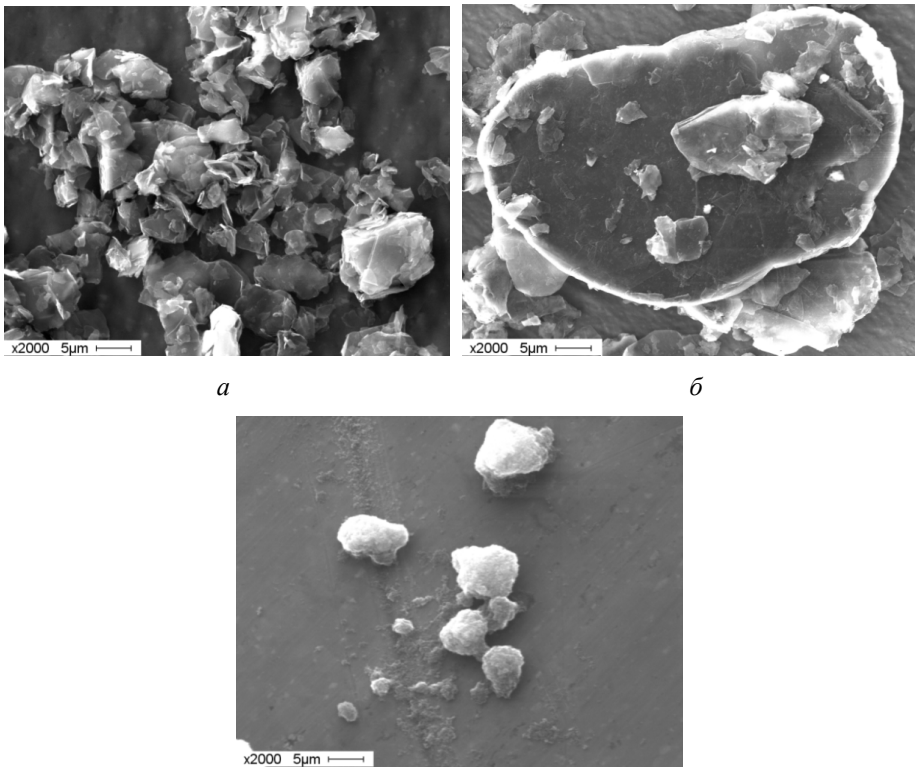
Введение. Развитие машиностроения неразрывно связано с разработкой новых функциональных композитов, в частности, композиционных резистивных материалов (КРМ) на основе полиуретана и углеродного наполнителя, используемые в виде термоактивных покрытий технологического оборудования. Разработка оптимального состава КРМ требует проведения экспериментальных исследований его основных свойств. Природа и распределение частиц активного компонента в КРМ оказывает существенное влияние на его свойства, в частности, механические. На выбор функционального наполнителя для использования в КРМ важную роль оказывает его смачиваемость связующим [1]. Исследование смачиваемости наполнителей полиуретановым связующим необходимо для определения возможности их комкования и гранулирования.

В связи с вышесказанным, целью данной работы является исследование смачиваемости частиц углеродного наполнителя полиуретановым связующим КРМ.

Материалы и методы исследования. Для проведения исследования, в работе предложено в качестве связующего КРМ использовать полиуретановые лаки (ПУЛ) VM 700 GLOSS и Kontracid D3010, а качестве функционального наполнителя графит элементный ГЭ-3, коллоидно-графитовый препарат С-

1, канальную сажу К-163 (рис. 1). Смачиваемость углеродных наполнителей определяли по доли массы затонувших частиц, насыпанных тонким слоем на поверхности ПУЛ [2].

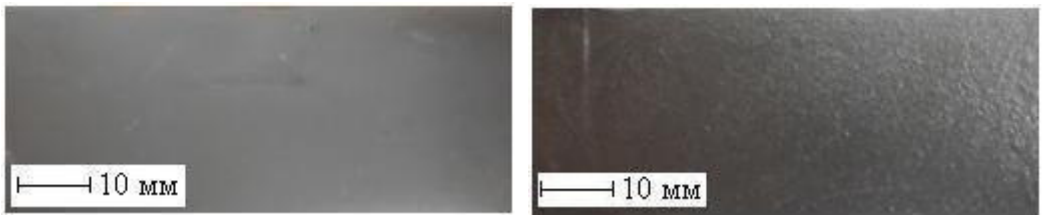
Экспериментальная часть. Установлено, что используемые лаки смачивают частицы С-1 и ГЭ-3, взятые в количестве до 25 мас. %, что приводит к их равномерному распределению в связующем и, как следствие, к однородности КРМ (рис. 2, таблица 1). При увеличении количества С-1 и ГЭ-3 до 26 мас. % наблюдается ухудшение их смачиваемости ПУЛ. Худшей смачиваемостью обладают частицы К-163 взятые в количестве до 25 мас. %, вследствие чего покрытие не выглядит однородным, наблюдается его комкование (рис. 3, а). Термическая обработка приводит к дальнейшему его растрескиванию (рис. 3, б). Повышение способности к смачиванию частиц К-163 связующим можно достигнуть использованием диспергатора, например, DISPERBYK-2155 на полиуретановой основе (10 %). Аппретирование приводит к увеличению смачиваемости и равномерному распределению по всему объему ПУЛ (рис. 3, в). При анализе морфологии КРМ с К-163 (рис. 3, в) и С-1 (рис. 2, а) видно, что покрытия с С-1 более однородны при одном и том же содержании в ПУЛ.



а *б*

в

Рис. 1. Фотографии частиц наполнителей: а – С-1; б – ГЭ-3 и в – К-163



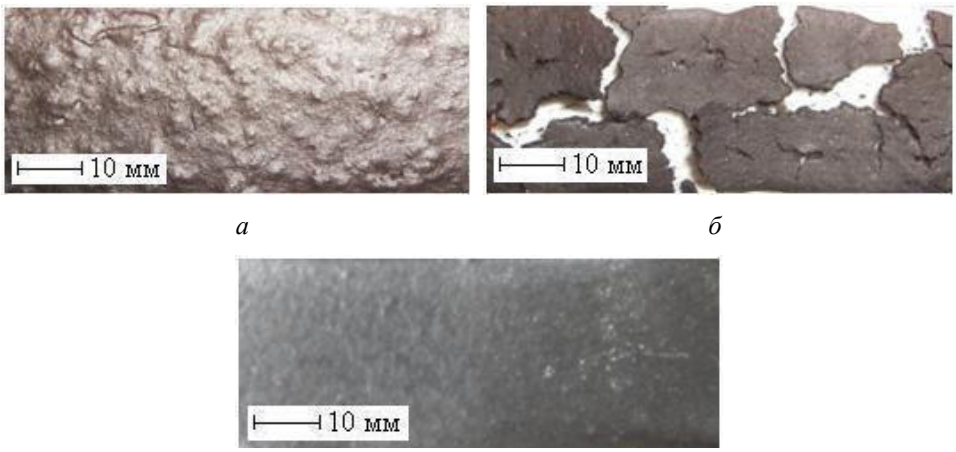
а *б*

Рис. 2. Фотографии поверхности КРМ с наполнителем: а – С-1; б – ГЭ-3

Таблица 1

Определение смачивания токопроводящих наполнителей ПУЛ GLOSS и Kontracid

№ п/п	Углеродный наполнитель	Время смачивания, мин						
		1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
1	С-1	На поверхности связующего, мас. %						
		10	15	20	25	26	27	30
		Доля погруженных частиц, мас. %						
		10	15	20	25	25,3	25,6	26
2	ГЭ-3	На поверхности связующего, мас. %						
		10	15	20	25	25	26	30
		Доля погруженных частиц, мас. %						
		10	15	20	24,9	25,1	25,3	25,7
3	К-163	На поверхности связующего, мас. %						
		10	15	20	25	25	26	30
		Доля погруженных частиц, мас. %						
		7,1	7,7	8,4	8,9	9,4	9,9	10,2



а *б* *в*

Рис. 3. Фотографии поверхности КРМ с наполнителем К-163: а – комкование покрытия; б – растрескивание покрытия после сушки; в – покрытие после аппретирования

Заключение. Таким образом, в работе установлено, что плохой смачиваемостью в полиуретане обладают частицы К-163, что приводит к необходимости обработки ее поверхности. Как показали измерения механических свойств КРМ [3], максимальные значения твердости (409 ± 9) МПа и адгезионной прочности (28,17 ± 0,29) Н достигаются при введении в ПУЛ частиц С-1, что объясняется их наилучшей смачиваемостью связующим, следовательно, адгезионная прочность сцепления между его частицами и связующим будет выше чем у ГЭ-3 и К-163.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. – М.: Химия, 1974. – 412 с.
2. Пат. 2457464 РФ. МПК G 01 N 13/00. Способ определения смачиваемости порошковых материалов / В.А. Архипов [и др.]. Заявлено 28.02.2011; Опубл. 27.07.2012, Бюл. № 21. – 11 с.
3. Potekaev A.I. Investigation of mechanical properties of a resistive material based on carbon-filled polyurethane // Russian Physics Journal. – 2016. – Vol. 59, № 1. – P. 151–153.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛАСТИН ИЗ МОЛИБДЕНА И МЕДИ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Ю.Н. Половинкина, Ю.Л. Шаненкова
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.С. Ивашутенко
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ynp2@tpu.ru

OBTAINING MOLYBDENUM-COPPER PLATES BY SPARK PMASMA SINTERING

Y.N. Polovinkina, Y.L. Shanenkova,
Scientific Supervisor: PhD, A.S. Ivaschutenko
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ynp2@tpu.ru

Abstract. *In the article, there has been molybdenum-copper bulk samples sintering, obtained the spark plasma sintering technology. XRD-diffraction, scanning electron microscopy and Vickers hardness test were carried out in this work. X-ray diffractometry analysis has shown that the products consist of the following main phases such as copper of cubic system (space group Fm-3m, No. 225) and molybdenum also of a cubic crystalline structure (space group Im3m, No. 229). Results of scanning electron microscopy for the sintered samples have shown that all bulk sintering samples have a high density. The optimal sintering temperature is 1060 ºC. This is due to the fact that the bulk sample, sintered by 1060 ºC, has a minimum amount of intergranular spaces. Vickers hardness test has shown that the highest hardness is 388 HV, at the same time hardness of pure molybdenum is 147 HV.*

Введение. Увеличивающая плотность энергии является одной из больших проблем для терморегулирования в электрических системах в малых электронных приборах. По статистическим данным, свыше половины случаев отказа электронных компонентов объясняется повышенной температурой [1]. Электронные компоненты, как правило, устанавливаются на подложки или пластины, которые выступают в качестве радиаторов и обеспечивают эффективное терморегулирование. Однако далеко не все материалы обладают подходящими свойствами для надежного рассеивания тепла. Цель работы – получение объемных образцов из меди и молибдена с высокими физическими характеристиками. Пластины из Mo-Cu надежно рассеивают тепло в электрических компонентах и помогают охлаждать IGBT-модули, RF-модули, кристаллы светодиодов и прочие изделия. В них сочетается низкое тепловое расширение молибдена и отличная теплопроводность меди. Сочетание Cu и Mo позволяет добиться более высокой теплопроводности и меньшей плотности по сравнению с чистым молибденом.

Материалы и методы исследования. Для получения объемных образцов в пресс-формы из графита засыпались порошки Cuи Mo в следующих соотношениях: Cu – 30%, Mo – 70%. Далее производилось спекание в SPS-установке при параметрах: P = 60 МПа, t = 10 минут, рабочая среда спекания – вакуум. Были получены несколько объемных образцов при различной температуре спекания (1000–1100 ºC) для выявления оптимальных условий получения материалов на основе медь-молибден.

Порошок молибдена был получен с помощью электровзрыва проводников, а порошок меди был синтезирован в системе на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами [2]. Далее для полученных образцов был произведен рентгеноструктурный анализ при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000S. Затем при помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 была исследована микроструктура имеющихся образцов, а также замерена твердость по Виккерсу с использованием твердомера Galileo (ISOSCAN HV2 OD).

Результаты. С помощью установки искрового плазменного спекания было получено шесть образцов медь-молибден. Результаты рентгеноструктурного анализа полученных объемных материалов при разных температурах спекания, а также карточки предполагаемых фаз представлены на рисунке 1. По рисунку видно, что основными фазами в полученных продуктах ожидаемо,являются молибден с кубической сингонией (карточка № 42-1120) и медь (карточка № 85-1326) с такой же сингонией. Медь и молибден имеют пространственные группы Fm-3m (№ 225) и Im3m (№ 229) соответственно. Стоит отметить, что пики, находящиеся на 73–75 градусов, являются достаточно уширенными и при расширении отчетливо заметно их разделение на два пика – это свидетельствует об отражениях фаз молибдена и меди. Расчет процентного содержания состава объемных материалов показал, что при температуре спекания 1000, 1020, 1040 и 1060 ºС процентное содержание меди и молибдена остается неизменным (30:70). Тогда как при температуре 1080 и 1100 ºС процентное содержание меди падает и достигает 5–10% в полученных продуктах спекания. Это можно объяснить тем, что при 10-ти минутной выдержке и температуре выше 1080 ºС медь начинает плавится, что приводит к ее вытеканию в момент прессования.

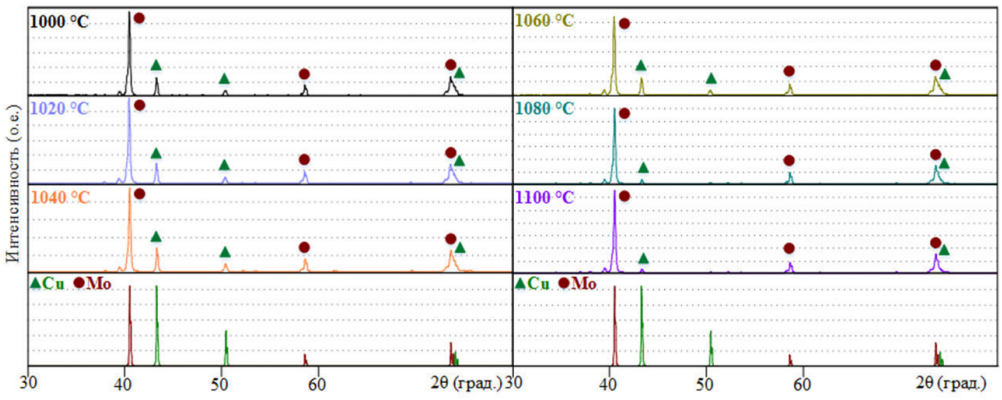


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных продуктов и карточки предполагаемых фаз

При помощи сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM-3000 была исследована микроструктура имеющихся образцов. Результаты сканирования представлены на рисунке 2. Видно, что все полученные образцы имеют достаточно плотную микроструктуру. Матрица, создаваемая молибденом, заполняет межзеренное пространство частиц меди и обеспечивает получение высокоплотного объемного продукта. Наиболее оптимальная температура спекания – 1060 °С, виду того, что для данного образца получено наибольшее значение плотности и по снимкам видно минимальное количество пор. Также микрочастицы имеют минимальный размер, что обеспечивает более плотное прилегание частичек друг к другу. Плотность образцов, спеченных при температурах свыше 1060 °С, уменьшаются ввиду плавления меди и уменьшения ее процентного содержания в конечном образце.

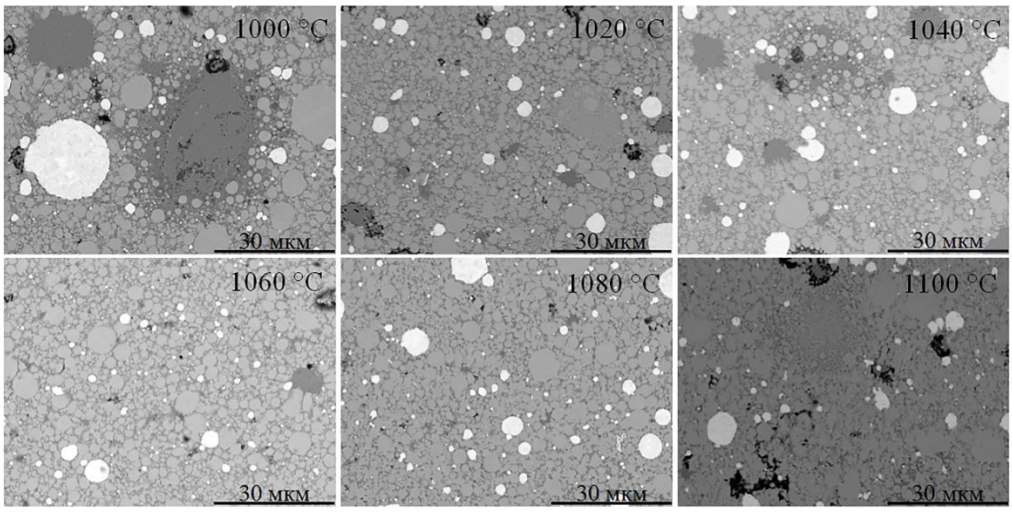


Рис. 2. SEM-снимки образцов, полученных при различных температурах спекания

Далее была определена величина твердости по Виккерсу для полученных образцов при нагрузке на образец 0,5 кгс. Выяснилось, что при увеличении температуры спекания твердость образцов увеличивается. Объясняется это тем, что повышенная температура спекания способствует более быстрому уплотнению материала. Высокая плотность образцов является причиной высокой твердости [3]. Стоит отметить, что максимальная твердость достигнута при температуре, равной 1100 ºС. Она составляет около 388 HV, что значительно больше твердости чистого молибдена, равной 147 HV.

Таблица 1

Измерение твердости полученных образцов

$t_{спек}$, ºС	1000	1020	1040	1060	1080	1100
HV	292,05	303,25	324,82	327,52	378,58	387,8

Заключение. В ходе проведенных работ получены объемные образцы методом искрового плазменного спекания, где в качестве основных материалов выступали порошкообразные Mo и Cu. Присутствие этих фаз подтверждено результатами рентгеноструктурного анализа. По результатам исследования микроструктуры образцов определена оптимальная температура спекания – 1060 °С. Также стоит отметить, что образец, полученный при 1100 °С, имеет максимальную твердость по Виккерсу, равную около 388 HV.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. E.A. Amerasekera, FaridN. Najm. Failure mechanisms in semiconductor devices. – Wiley, 1997.
2. Половинкина Ю. Н., Шаненкова Ю. Л., Сайгаш А.С. Нанесение медного покрытия на алюминиевые поверхности с высокой прочностью сцепления // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 26–29 апреля 2016 г.: в 7 т. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 1: Физика. – С. 229–231.
3. Wang D. et al. The sintering behavior of ultra-fine Mo–Cu composite powders and the sintering properties of the composite compacts // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2014. – Т. 42. – С. 240–245.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСОВЕ TiO_2-SiO_2/M_xO_y, где M – Co, Cr

А.О. Рогачева, А.Н. Шамсутдинова, А.С. Бричков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: Roga4eva1015@yandex.ru

SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SPHERICAL CATALYSTS BASED ON TiO_2-SiO_2/M_xO_y, where M - Co, Cr

A.O. Rogacheva, A.N. Shamsutdinova, A.S. Brichkov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: Roga4eva1015@yandex.ru

Abstract. *Catalysts TiO_2-SiO_2 composition in the form of hollow spheres modified cobalt and chromium was obtained. Spatial structure of spherical samples after heat treatment was study by method of 3D microtomography. Status cations of transition elements and titanium was characterized by UV-Vis DRS. The catalysts were tested in the oxidation reaction of heptane.*

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к катализаторам сферической формы. Это связано с тем, что перед катализаторами других форм, сферические катализаторы имеют технологические преимущества. Например, сферические катализаторы позволяют снизить перепад давления по трубчатой печи или создают резерв для повышения ее производительности без реконструкции в процессе конверсии углеводородов [1]. А также, катализаторы в виде сфер позволяют обеспечить максимальный контакт сырья с поверхностью катализатора и повысить его качество. В связи с этим разрабатываются новые каталитические материалы в форме сфер. Перспективным методом получения катализаторов является золь-гель метод [2–4]. Свойства оксидного каталитического материала полученного по золь-гель технологии зависят от способа приготовления золя и от его состава. Таким образом, большое внимание уделяют приготовлению золя, что играет важную роль в физико-химических свойствах получаемых материалов [5,6]. Известно [7,8], что на стабильность золей оказывает влияние время выдерживания раствора-предшественника золя: бутанол-вода-кислота перед добавлением алкоксида, а также, то, что необходимо соблюдать порядок смешения компонентов при приготовлении золей. Это способствует постоянству протекания процессов созревания золей, что в результате, повышает воспроизводимость физико-химических свойств конечного продукта. Поэтому приготовление золей, для получения сферических катализаторов, проводилось по уже известной методике [9].

Материалы и методы исследования. В настоящей работе были получены катализаторы в виде сферических капсул, каркас которых представлен TiO_2-SiO_2, а внутренняя часть заполнена оксидом кобальта (II) (образец TiO_2-SiO_2/Co_3O_4) или хрома (III) (образец TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3). Сферические катализаторы готовили в два этапа.

На первом этапе готовили агрегативно устойчивые золи: смешивали растворитель – бутанол ($C_{C_4H_9OH}$ = 2,02 моль/л), инициатор реакции гидролиза алкоксидов – бидистиллированную воду (C_{H_2O} = 0,5 моль/л) и кислотный катализатор поликонденсации – соляную кислоту ($C_{HCl} = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ моль/л); после наступления химического равновесия в растворе C_4H_9OH–H_2O–HCl, в него вносили смесь тетрабутоксититана ($C_{Ti(OC_4H_9)_4}$ = 0,1 моль/л) и тетраэтоксисилана ($C_{Si(OC_2H_5)_4}$ = 0,043 моль/л). Созревание золей проводили при комнатной температуре в течение 3 суток.

На втором этапе в объем ионообменных смол ТОКЕМ – 840 и ТОКЕМ – 200 методом сорбции вводили ионы $Cr_2O_7^{2-}$ и Co^{2+} соответственно, после чего полимерный носитель сушили при температуре 60 °С в течении 2 ч. Затем полимерный носитель погружали в золь на 12 ч, с последующим его извлечением и термической обработкой: сушка при 80 °С в течение 40 минут и ступенчатое прокаливание при 50 °С, 150 °С, 250 °С в течение 30 минут каждый и при 500 °С в течение 60 минут. Пространственную структуру сферических капсул исследовали методом 3D-микротомографии на цифровом рентгеновском 3D-микротомографе [10]. Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu» с приставкой диффузного отражения ISP-250 A относительно $BaSO_4$ в диапазоне длин волн 190–900 нм (11 000–54 000 $см^{-1}$). Конечные спектры ЭСДО представляли в координатах: функция Кубелки-Мунка – волновое число. Морфологию поверхности полученных материалов изучали на микроскопе Carl Zeiss NVision 40. Каталитическую активность сферических материалов оценивали на каталитической установке проточного типа с кварцевым трубчатым реактором на модельной реакции окисления н-гептана. Качественный и количественный анализ исходной реакционной смеси и продуктов окисления н-гептана осуществляли в режиме «online» на ИК-фурье спектрометре фирмы Shimadzu FTIR-8300. Спектры записывали с разрешением 4 $см^{-1}$ в интервале 400–6000 $см^{-1}$, число накопления спектров взято 50.

Результаты. Результаты микроскопии и 3D-микротомографии показали, что полученные материалы имеют слоистую структуру, внутренняя часть сферического образца заполнена оксидом d-металла, а внешний каркас представлен оксидным слоем TiO_2-SiO_2.

В спектрах ЭСДО образцов в области 28000–32000 $см^{-1}$ зафиксирована полоса поглощения, характерная для TiO_2. Полоса поглощения около 15000 $см^{-1}$ для образца TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 соответствует катионам Co^{2+} в тетраэдрической кислородной координации и, соответствует, вероятно, фазе Co_3O_4. Полоса около 16400 $см^{-1}$ для образца TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 относится к катионам Cr^{3+} в октаэдрической кислородной координации и соответствует, вероятно, фазе Cr_2O_3.

Реакция окисления н-гептана на образце TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 начинается при 250 °С. Процесс преимущественно идет в сторону глубокого окисления. Обращает на себя внимание повышение селективности образования олефинов на этом образце с ростом температуры выше 500 °С. При температуре выше 500 °С, начинается глубокое деструктивное окисление н-гептана. Максимальная конверсия н-гептана при температуре 600 °С для образца TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 составляет 80 %. Начальная температура окисления н-гептана на образце TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 составляет 145 °С. Селективность TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 к продуктам глубокого окисления – 100 %. Конверсия н-гептана на поверхности TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3 достигает 100 % при температуре 400 °С.

Выводы. Получены каталитически активные материалы в виде сферических капсул. Разработанные сферические материалы обладают каталитической активностью: образцы TiO_2-SiO_2/Cr_2O_3

и TiO_2-SiO_2/Co_3O_4 активны в реакции глубокого окисления н-гептана. Установлено, что кроме деструктивного окисления наблюдается окислительное дегидрирование гептана на образце TiO_2-SiO_2/Co_3O_4.

Авторы работы выражают особую благодарность за помощь в планировании, получении и оформлении результатов лаборатории спектральных методов Института катализа СО РАН д.х.н., профессору Е.А. Паукштису; к.ф.-м.н; Т.В. Ларионой.

Работа выполнена в рамках государственного задания №10.2281.2017/ПЧ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гартман В.Л., Обысов А.В., Дульнеев А.В., Афанасьев С.В. Новая базовая форма катализаторов для реакторов конверсии углеводородов // Катализ в промышленности. – 2012. – № 3. –С. 57–61.
2. Shamsutdinova A.N. Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite TiO_2/fiberglass catalyst: Synthesis and characterization // Catalysis Communications. – 2016. – P. 1–17.
3. Smirnova V.V., Ilyin A.P., Brichkov A.S, Zabolotskaya A.V. The Electric Field and Ultrasonic Treatment Casing of Titanium Dioxide. // Multifunctional Chemical Materials and Technologies. – 2016. – Vol.670. –C. 3–8.
4. Kozik V.V., Brichkov A.S., Brichkova V.Yu., Ivanov V.K., Tolbanov O.P., Ogorodnikov V.D., Tret'yakov Yu.D. Production and Properties of Nanostructured Composite Films Containing Silica and d-Metal Oxides (Mn, Fe, Co, Ni) // Doklady Chemistry. – 2012. – Vol. 444. – P. 155–158.
5. Um J-e., Yoon W., Choi H-W., Kim W-J. Effective modification of pd surfaces with TiO_2 promoters using selective chemical vapor deposition and the effect on catalytic performance improvement. // Ind. Eng. Chem. – 2014. – № 20. – P. 4183.
6. Bsiria N., Zrirb M A., Bardaouia A., Bouaïcha M. Morphological, structural and ellipsometric investigations of Cr doped TiO_2 thin films prepared by sol-gel and spin coating // Ceramics Internationl. – 2016. – P. 1–9.
7. Пат. 2608412 РФ. МПК B05D 5/00. Способ получения покрытия с высокой воспроизводимостью свойств / В.В. Козик, А.С. Бричков, А.Н. Шамсутдинова, Л.П. Борило. Заявлено 26.10.2015, Опубл.18.01.2017. Бюл. № 2. – 11 с.
8. Шамсутдинова А.Н., Козик В.В. Получение и свойства тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля // Химия в интересах устойчивого развития. – 2016. – Т.24, № 5. – С. 699–704.
9. Пат. 2608125 РФ. МПК B01J 37/025, B01J 31/08, B01J 35/08, B01J 23/24, B01J 23/74. Способ получения композитного каталитического материала в виде слоистых полых сфер / Е.А. Паукштис, В.В. Козик, А.С. Бричков, А.Н. Шамсутдинова, Т.В. Ларина, В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова. Заявлено 24.09.2015, Опубл. 13.01.2017. Бюл. № 2. – 10 с.
10. Пат. 2505800 РФ. МПК G01N 23/04. Способ рентгеновской томографии и устройство для его осуществления / В.И. Сырямкин, А.Ш. Буреев, А.В. Васильев. Заявлено 10.05.2012, Опубл. 27.01.2014. Бюл. № 3. – 32 с.

СИНТЕЗ Ag-CeO_2 КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ САЖИ

М.В. Садливская[1], Н.Н. Литвякова[1], В.И. Зайковский[2]

Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов[1]

[1]Томский государственный университет,Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Институту катализа СО РАН, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: msadlivskaya@mail.ru

SYNTHESIS OF Ag-CeO_2 CATALYSTS FOR SOOT OXIDATION

M.V. Sadlivskaya[1], N.N. Litvyakova[1], V.I. Zaikovskii[2]

Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov[1]

[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva, 5, 630090

E-mail: msadlivskaya@mail.ru

Abstract. *In the present study the series of Ag-CeO_2 catalysts were synthesized by co-precipitation and impregnation techniques. Porous structure of catalysts was studied by low-temperature N_2 sorption, structure of catalysts was characterized by XRD, TEM HR and TPR methods. The catalytic properties of catalysts were studied in the oxidation of soot by simultaneous thermal analysis (STA 449 F1, NETZSCH). It was shown that formation of small Ag nanopartilces (3–10 nm) took place for Ag/CeO_2 catalysts. All catalysts had high activity in soot oxidation and regulation of Ag-CeO_2 interaction may be use to increase activity of catalysts.*

Введение. Разработка новых высокоэффективных и стабильных катализаторов для очистки окружающей среды от опасных веществ становится всё более актуальной в связи с растущим уровнем загрязнения. Одним из основных источников выброса вредных веществ является автотранспорт, в выхлопных газах которого содержатся продукты неполного сгорания топлива, а также мелкие легколетучие частички сажи. Для окисления сажи наиболее перспективны катализаторы на основе CeO_2. Повышение активности этих катализаторов путём добавки благородных металлов является актуальной фундаментальной и прикладной задачей. Особый интерес представляют катализаторы со сложной структурой, например, с core-shell («ядро-оболочка») [1]. Core-shell структуры проявляют бóльшую каталитическую активность, термическую и химическую стабильность в ходе каталитической реакции, чем нанесенные катализаторы аналогичного состава [2], что обусловлено высокой стабильностью частиц благородного металла за счёт развитой границы раздела фаз с оболочкой из оксида переходного металла. Благодаря отличительным свойствам поверхностей этих частиц существует возможность управления такими свойствами, как изменение поверхности, стабильность и диспергируемость, сокращение потребления дорогостоящих материалов [3]. Среди благородных металлов наибольший интерес для реального применения представляют серебро, как наиболее доступный.

Целью настоящей работы было синтезировать и исследовать катализаторы Ag-CeO_2 при варьировании способа получения, оценка возможности получения Ag-CeO_2 катализаторов со структурой core-shell, а также исследование каталитических свойств полученных катализаторов в реакциях окисления сажи.

Экспериментальная часть. Серия Ag-CeO_2 катализаторов была синтезирована при варьировании содержания серебра и способа получения. Ag-CeO_2 был приготовлен методом соосаждения [4]. Для этого $AgNO_3$ и $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (в расчёте на 20% мас. Ag в катализаторе) растворяли в воде, в образовавшийся раствор добавили избыток водного раствора аммиака. Перемешали, затем переместили в автоклав и выдерживали 10 мин при 120 °C. Полученный осадок отфильтровали и прокалили 5 часов при 500 °C в воздухе. Аналогично был синтезирован образец сравнения CeO_2. Методом пропитки по влагоемкости с использованием синтезированного носителя CeO_2 были приготовлены катализаторы Ag/CeO_2, Ag/CeO_2(Red) с содержанием серебра ~20% мас. и катализатор $1Ag/CeO_2$ с содержанием серебра ~1% мас. В качестве пропиточного раствора использовали аммиачный раствор нитрата серебра. После пропитки образцы высушили 10 мин при 120°C, затем прокалили в течение 5 часов при 500 °C в воздухе.

Изучение характеристик пористой структуры образцов проводили по данным адсорбции азота при температуре –196 °C на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 (Micrometritics, USA). Перед началом измерений навески образцов дегировали в вакууме при температуре 200 °C в течение 2 часов. Исследование состояния нанесённого серебра провели методом ТПВ. Каталитические свойства полученных катализаторов исследовали в реакции окисления сажи на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter analyzer (NETZSCH-GeraetebauGmbH) при смешении катализатора с активированным углеродом CarbonBlack (Micromeritics) в массовом соотношении 95:5.

Обсуждение результатов. На рисунке 1(a) приведены результаты низкотемпературной адсорбции азота. Как видно из представленных данных, все образцы характеризуются невысокими значениями удельной поверхности (6–33 $м^2/г$) и мезопористой структурой. Для образца Ag-CeO_2 по сравнению с CeO_2 наблюдается меньшее значение величины удельной поверхности (12 и 30 $м^2/г$, соответственно), объема и размера пор, что обусловлено протеканием окислительно-восстановительной реакции между Ag^+ и Ce^{3+} при осаждении в щелочной среде [4]. Для образцов Ag/CeO_2 и Ag/CeO_2(red) наблюдается значительное снижение удельной поверхности по сравнению с носителем CeO_2, что связано с большим содержанием серебра, влияющим на текстурные характеристики катализатора.

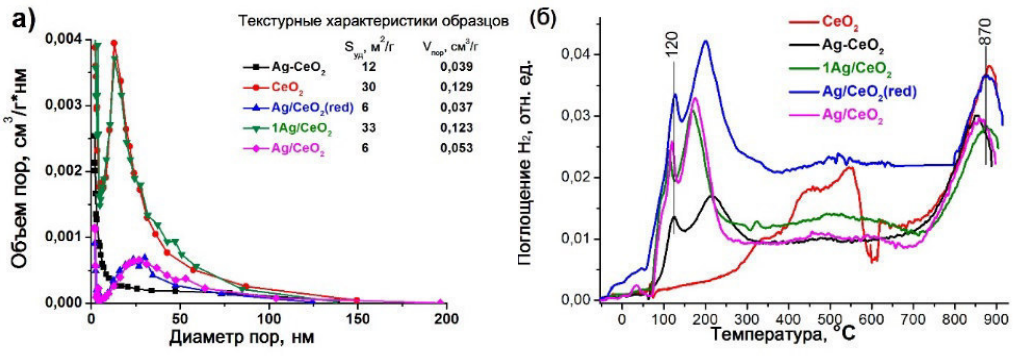


Рис. 1. Распределения пор по размерам (а) и профили ТПВ (б) для синтезированных образцов

На рисунке 1(b) представлены результаты ТПВ для образцов в диапазоне температур от –60 °C до 900 °C. Из представленных данных видно, что восстановление образца CeO_2 наблюдается в области температур выше 350 °C: пики поглощения водорода в области 400–600°C связаны с восстановлением

поверхности CeO_2, пик при 780 °C – с восстановлением объёма частиц CeO_2. Поглощение водорода для серебросодержащих катализаторов наблюдается в области более низких температур, что связано с восстановлением окисленных форм серебра (пик при 120 °C) и восстановлением поверхности частиц CeO_2, взаимодействующих с частицами Ag (пик при 180–220 °C). Высокотемпературный пик при 780 °C сохраняется.

На рисунке 2а представлен снимок просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) для образца Ag/CeO_2. Видно, что образец представляет собой хорошо окристаллизованные частицы CeO_2 на поверхности которых стабилизированы более мелкие частицы серебра размером 3–5 нм. На рисунке 2б представлены результаты по каталитическому окислению сажи на Ag/CeO_2 катализаторе. Видно, что катализатор начинает проявлять активность в области 270–300 °C, а полная конверсия сажи достигается при 450–550 °C в зависимости от используемой скорости нагрева. При этом энергия активации горения сажи составляет 120 кДж/моль.

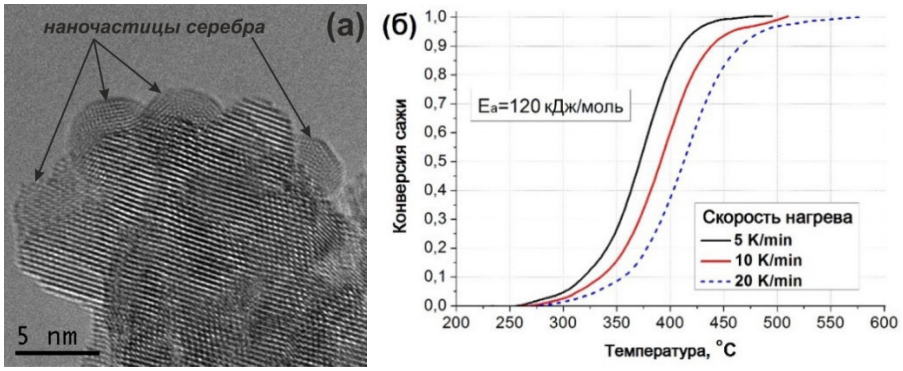


Рис. 2. ПЭМ ВР изображение катализатора (а) и кривые окисления сажи (б) для Ag/CeO_2 катализатора

Выводы. Таким образом, показано, что метод получения катализатора (пропитка и соосаждение) влияет на структуры формирующегося Ag/CeO_2 катализатора. Формирование структуры core-shell для катализатора, полученного методом соосаждения, не обнаружено. Усиление межфазного взаимодействия $Ag\text{-}CeO_2$ достигается в катализаторе Ag/CeO_2 (red) за счёт протекания реакции между $Ag(NH_3)_2^+$ в растворе с поверхностными атомами Ce^{3+} в структуре пред-восстановленного CeO_2. Полученные катализаторы проявляют хорошую активность в окислении сажи. Выявление влияния взаимодействия $Ag\text{-}CeO_2$ на активность в реакции окисления сажи позволит разрабатывать высокоэффективные и стабильные катализаторы окисления сажи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li G., Tang Z. Nanoscale // The Royal Society of Chemistry. − 2014.
2. Liz-Marzan L. M., Giersig M. and Mulvaney P. Synthesis of Nanosized Gold−Silica Core−Shell Particles // Langmuir. – 1996. – V. 12. − P. 4329.
3. Chaudhuri R.G., Paria S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications // Chem. Rev. – 2012. – V. 112 (4). – P. 2373–2433.
4. Yamazaki K., Kayama T., Dong F., Shinjoh H. A Mechanistic study on soot oxidation over CeO_2-Ag catalyst with ‘rice-ball’ morphology // Journal of Catalysis. − 2011. – V. 282. – P. 289-298.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ *l*-ЛАКТИДА С ε -КАПРОЛАКТАМОМ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ

Д.С. Салей, В.В. Ботвин

Научный руководитель: д.х.н., профессор кафедры ВМС и нефтехимии А.Г. Филимошкин

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: saley.dasha@mail.ru

SYNTHESIS OF COPOLYMERS OF *L*-LACTIDE WITH ε –CAPROLACTAM AND THEIR IDENTIFICATION

D.S. Saley, V.V. Botvin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.G. Filimoshkin

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: saley.dasha@mail.ru

Abstract. *Copolymers of l-lactide with ε-caprolactam were synthesized by ring-opening polymerization method. The maximal molecular weight was achieved in the case of joint use of Sn (Oct)$_2$ – lauryl alcohol as the "catalyst – co-catalyst" system. The copolymers were investigated by several methods, including gel-permeation chromatography and IR-spectroscopy.*

Введение. В связи с ухудшением экологии и состояния здоровья населения, современной медицине для качественного лечения необходимы перспективные биосовместимые материалы с заданными функциональными свойствами. Среди таких материалов особый интерес представляют биоматериалы на полимерной основе. Улучшение свойств полимеров и создание более сложных структурных форм являются основными задачами химии и физики высокомолекулярных соединений. Полимеры должны обладать новыми функциональными и эксплуатационными свойствами, не оказывать токсическое воздействие на организм человека, а также быть биоразлагаемыми. Для модификации свойств полимерных материалов чаще всего используют процесс сополимеризации.

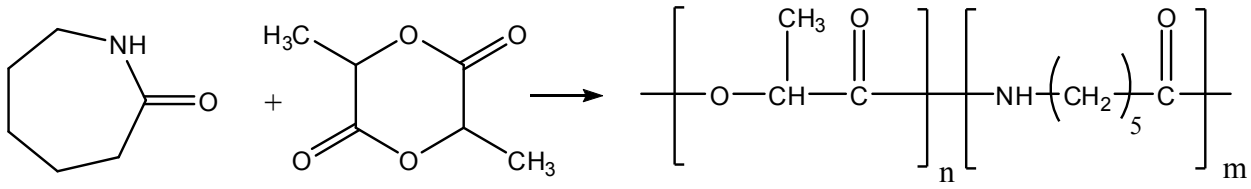
В настоящее время известно большое количество работ, посвященных получению и изучению свойств полимеров и сополимеров на основе лактида и гликолида, которые широко используются в медицине [1]. Особое значение имеет модификация свойств полилактида, в частности, азотсодержащими гетероциклическими соединениями для улучшения механических свойств. Однако таких работ пока крайне мало.

Целью данной работы является синтез сополимеров на основе *l*-лактида и ε-капролактама заданного состава методом полимеризации с раскрытием циклов и изучение их физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных веществ для получения сополимера использовали товарный ε-капролактам (ε-КПЛ) (*Sigma-Aldrich, Германия*) и синтезированный нами *l*-лактид по следующей методике: рассчитанное количество 80%-ного водного раствора *l*-молочной кислоты (*Purac, Нидерланды*) помещали в выпарную колбу роторного испарителя для получения олигомеров на её основе. Синтез проводили при температуре 130–180 °С и давлении 500–100 мбар в

течение 5 часов. Для получения лактида-сырца по окончании синтеза к полученному олигомеру добавляли 1 масс.% оксида цинка, повышали температуру до 210 °С и понижали давление до 10–13 мбар. Лактид-сырец очищали трехкратной перекристаллизацией из этилацетата. Конечный продукт сушили в вакуум-сушильном шкафу в течение 7 часов при температуре 50 °С [2].

Синтез сополимеров проводили из расчета на 10 г мономеров при соотношении (масс.%) лактид : ε-КПЛ = 50 : 50 по схеме:



Проводили сначала два параллельных синтеза: [1)] в присутствии $Sn(Oct)_2$ (система 1); [2)] в присутствии $Sn(Oct)_2$ и $C_{12}H_{25}OH$ (система 2). К рассчитанному количеству мономеров добавляли 0,13 масс.% $Sn(Oct)_2$ и 0,17 масс. % $C_{12}H_{25}OH$ и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 170 °С в течение 24 часов. Затем проводили третий синтез [3)] в присутствии 0,13 масс.% $Sn(Oct)_2$ при температуре 180 °С в сушильном шкафу (система 3). Во всех трех системах в процессе синтеза наблюдали увеличение вязкости расплава. По окончании синтеза продукты реакции представляют собой воскоподобные вещества желто-оранжевого цвета, которые анализировали методами ИК-спектроскопии на спектрометре *Agilent Cary 630* (FTIR) и гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе *Agilent 1200* с рефрактометрическим детектором (элюент – хлороформ).

Результаты. По данным ГПХ определили среднемассовую ($\overline{M_w}$), среднечисловую ($\overline{M_n}$) молекулярные массы (ММ, г/моль) и степень полидисперсности (D) образцов (таблица 1).

Таблица 1

Молекулярные массы и молекулярно-массовые распределения образцов соолигомеров l-лактида с ε –капролактамом в системах 1, 2 и 3

Система	$\overline{M_n}$	$\overline{M_w}$	D
1	1700	2600	1,52
2	1800	2900	1,57
3	1300	1900	1,53

Во всех трёх системах удалось получить образцы *со*олигомеров ε-КПЛ с *l*-лактидом. По результатам ГПХ продуктов синтеза всех трех систем видно, что ММ образцов имеют один порядок, а ММ сополимера, полученного в присутствии системы "*$Sn(Oct)_2$ – лауриловый спирт*", (система 2) в полтора раза больше ММ сополимера, полученного в системе 3. Увеличение температуры (система 3) приводит к уменьшению ММ.

Химическую структуру сополимеров определяли методом ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000-400 $см^{-1}$. На рисунке 1 в качестве примера представлен ИК-спектр одного из образцов олигомера (система 2).

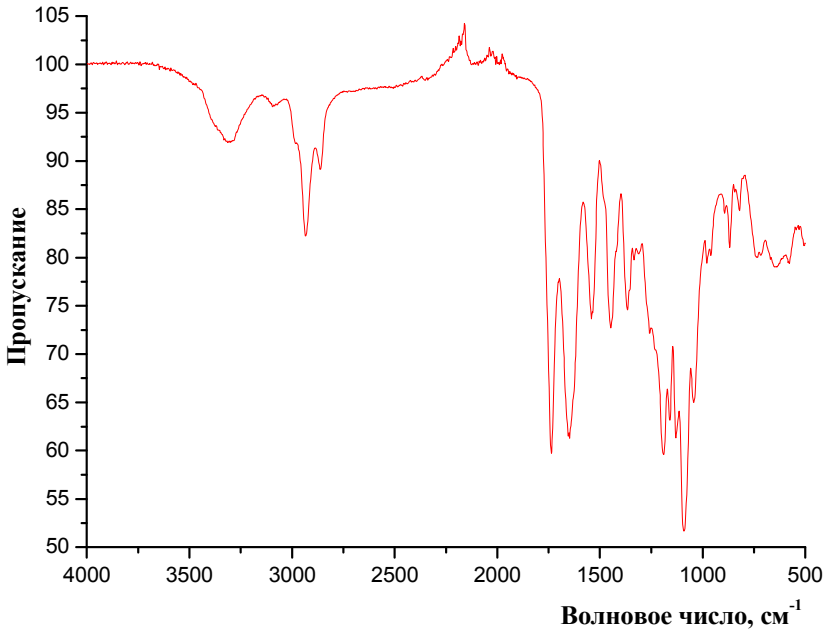


Рис.1. ИК-спектр олигомера (система 2)

ИК-спектр содержит характеристические полосы поглощения, соотвествующие колебаниям следующих функциональных групп: ν(NH) = 3298 см$^{-1}$, ν(амид I) = 1645 см$^{-1}$, ν(амид II)= 1543 см$^{-1}$, ν(CH_3)= 2981 см$^{-1}$, ν(CH_2) = 2935 см$^{-1}$, ν(CH) = 2860 см$^{-1}$, ν(C=O) = 1735 см$^{-1}$, ν(C–O–C) = 1131–1041 см$^{-1}$. ИК-спектр включает полосы поглощения, относящиеся как к повторяющимся полиамидным звеньям, так и полиэфирным звеньям полученного образца.

Выводы

1. Методом полимеризации с раскрытием цикла получена серия образцов олигомеров ε-капролактама и *l*-лактида. Характеристику продуктов провели методами ГПХ и ИК-спектроскопии.

2. Сополимер, полученный в присутствии октоата олова (катализатор) и лаурилового спирта в качестве сокатализатора при температуре 170 °C и длительности синтеза 24 часа, имеет большую молекулярную массу, чем сополимеры, полученные в других условиях.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Седуш Н.Г. Кинетика полимеризации лактида и гликолида, свойства и биомедицинские применения полученных полимеров : дис. … д.х.н / Седуш Н.Г. – М., 2015. – 151 с.
2. Юртанов С. Л., В.В. Ботвин Влияние природы катализатора на процесс получения циклического диэфира молочной кислоты // Перспективы развития фундаментальных наук: Сборник научных трудов XII Междунар. Конференции студентов и аспирантов и молодых ученых. – Томск, 2016. – Т. 2. – С. 512–515.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ КОМПОЗИТОВ Al-Sn

А.Л. Скоренцев[1,2], М.Г. Криницын[1,2]

Научный руководитель: к.т.н. Н.М. Русин[1]

[1]Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН), Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055;

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: skoralexan@mail.ru

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SINTERED Al-Sn COMPOSITES

A.L. Skorentsev[1,2], M.G. Krinitcyn[1,2]

Scientific Supervisor: Ph. Dr. N.M. Rusin[1]

[1]Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS SB RAS), Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii 2/4, 634055

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, pr. Lenina, 30, 634050

E-mail: skoralexan@mail.ru

Abstract. *In the present study, the structure, mechanical and tribological properties of sintered Al-40Sn composites were investigated. The composites were obtained by sintering of the briquettes made of aluminum (Al-10Zn or Al-0.5Si) and tin powders mixture. It was found that the greatest influence on the formed structure and properties of the sintered samples has the wetting of solid phase by liquid tin. Aluminum matrix has the highest contiguity and the samples have the lowest porosity after the sintering at 600 °C, in conditions of partial wetting of aluminum by liquid phase. The wear resistance and strength of the composites grow with an enlarging of aluminum matrix connectedness and decrease in porosity of the material.*

Введение. Двухфазные сплавы Al-Sn широко применяются в узлах трения в виде тонкого поверхностного слоя подшипниковых вкладышей. Износостойкость покрытий растёт, а несущая способность значительно снижается при увеличении содержания в них олова [1, 2], которое стремится расположиться на границах зёрен и дезинтегрирует Al каркас. Получить сплавы со связанным Al каркасом при большом количестве в них Sn удалось с помощью методов порошковой металлургии [3]. Однако твёрдость спечённой алюминиевой матрицы невелика, и большая доля износа образцов приходится на деформационную его составляющую. Её можно уменьшить, если повысить прочность алюминиевой матрицы. Целью настоящей работы является исследование влияния легирования порошков алюминия цинком и кремнием на особенности формирующейся при спекании структуры композитов Al-40Sn, их механические и трибологические свойства.

Материалы и методы исследования. Смеси из порошков сплавов Al-0,5Si или Al-10Zn (ОАО «РУСАЛ ВАМИ») с порошками олова марки ПО 2 готовили в конусном смесителе в течение 4-х часов. Затем из них прессовались брикеты до плотности ≈ 0,83–0,85$\rho_{теор}$ и спекались в вакуумной печи типа СНВЭ. Испытания на сжатие образцов осуществляли со скоростью 0,5 мм/мин на машине Walter+Bai AG LFM-125. Триботехнические испытания по схеме «палец-диск» проводили на приборе Tribotechnic

(Франция) при давлении 3 МПа и скорости скольжения 0,6 м/с. Макроструктурные исследования осуществляли с помощью электронного микроскопа LEO EVO 50 (ЦКП «Нанотех» ИФПМ СО РАН).

Результаты. Было установлено, что параметры структуры композитов (КМ) меняются с температурой спекания немонотонно. Например (табл. 1), связанность каркаса (число контактов на одну Al частицу) с повышением температуры спекания до 600 °С растет, а затем быстро начинает снижаться по причине резкого увеличения количества жидкой фазы и уменьшения угла смачивания ею алюминия. Жидкости за счёт растворения в жидком олове атомов алюминия образуется так много, что при температуре выше 615 °С образцы теряют форму под собственным весом.

Таблица 1

Влияние режима спекания на характеристики структуры и трибологические свойства КМ Al-40Sn

Состав	Режим спекания	Число контактов на одну частицу, N_k	Пористость, %	Напряжение течения (σ_{-4}), МПа	Интенсивность изнашивания, мкм/м
(Al-0,5Si)-40Sn	570 °С; 1ч	1,7	11,6	38	0,75
–	585 °С; 1ч	1,8	9,3	42	–
–	585 °С; 3ч	2,1	7,0	46	–
–	600 °С; 1ч	3,4	4,5	56	0,22
–	615 °С; 1ч	1,6	10,4	33	0,43
(Al-10Zn)-40Sn	570 °С; 1ч	1,5	14,2	39	–
–	585 °С; 1ч	–	13,6	45	–
–	600 °С; 1ч	2,5	5,6	62	0,55
–	615 °С; 1ч	1,8	8,8	–	–

При $T_{сп}$ ниже 600 °С жидкой фазы мало, а двугранный угол смачивания частиц оловом большой, и расплав проникает не на все контакты. Трение на контактах частиц не позволяет осуществить более плотную их переукладку, поэтому связанность Al каркаса была низкой (рис. 1), а пористость композитов – большой. При $T_{сп} \geq 600$ °С уменьшается не только двугранный угол смачивания, но и ускоряется растворение поверхностных неровностей на Al частицах, они выходят из зацепления и уплотняются под действием капиллярных сил. Число соседей у частиц возрастает, и алюминиевый каркас становится более связанным. При увеличении времени спекания полностью растворяются не только выступы на частицах, но и сами мелкие частицы. Снижение их числа и увеличение объёма жидкой фазы приводят к тому, что связанность каркаса начинает убывать.

Обнаружено, что пластическое течение в композитах со слабосвязанным каркасом стремится локализоваться исключительно в прослойках мягкого олова, и, как результат, при сжатии образцов более чем на 4 % напряжение их течения начинает снижаться (рис. 2). Наоборот, течение КМ Al-Sn с малой пористостью и со связанным алюминиевым каркасом устойчиво, и они обладают наибольшей прочностью и пластичностью. Из табл. 1 следует, что это условие выполняется при спекании прессовок в течение часа при 600 °С. Как показали испытания в условиях сухого трения, образцы с максимально связанным каркасом изнашиваются также наименее интенсивно. При более высоких температурах матричный каркас ослабевает, а с ним снижаются и трибомеханические свойства композитов.

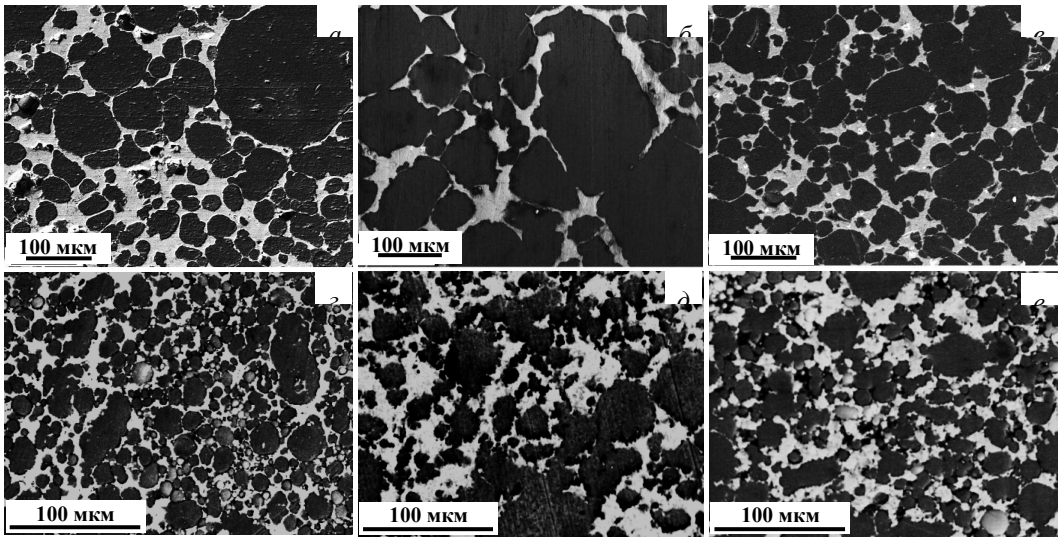


Рис. 1. Структура спечённого сплава (Al-0,5Si)-40Sn (а-в) и (Al-10Zn)-40Sn (г-е) (прослойки олова – светлые). Температура спекания, °С: а, г – 570, б, д – 600, в, е – 615. Время спекания 1 час

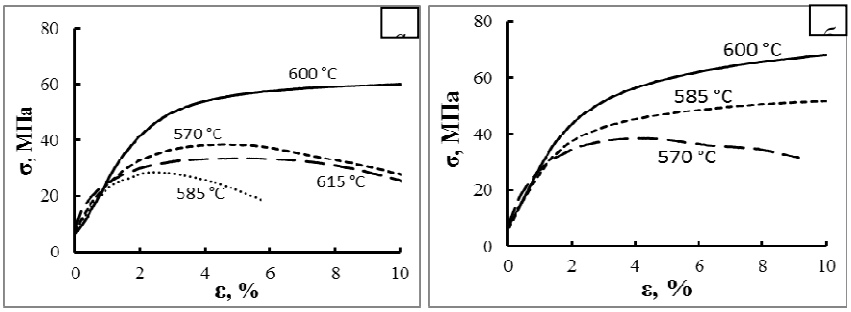


Рис. 2. Кривые сжатия спеченных (1 час) композитов (Al-0,5Si)-40Sn (а) и (Al-10Zn)-40Sn (б)

Выводы. На основании представленных результатов можно заключить.

1. Независимо от состава исходных алюминиевых порошков матрица в композитах Al-40Sn оказывается наиболее связанной, а пористость их минимальной при спекании по режиму: 1 час выдержки при 600 °С.

2. Образцы, спечённые по оптимальному режиму, демонстрируют максимальную износостойкость и наибольшую прочность и пластичность при сжатии.

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН (программа III.23.2.4) при частичном финансировании по проектам РФФИ № 16-08-00603 и №16-38-00236.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bushe N.A., Goryacheva I.G., Makhovskaya Yu.Yu. Effect of Aluminum Alloy Composition on Self-Lubrication of Frictional Surfaces // Wear. – 2003. – Vol. 254. – P. 1276–1280.
2. Abed E.J. Study of Solidification and Mechanical Properties of Al-Sn Casting Alloys // Asian Transaction on Engineering. – 2012. – Vol. 02. – № 3. – P. 89–98.
3. Rusin N.M., Skorentsev A.L., Kolubaev E.A. Structure and Tribotechnical Properties of Al-Sn Alloys Prepared by the Method of Liquid-Phase Sintering // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1040. – P. 166–170.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ХЛОРИДА МЕДИ С ПРОТОНИРОВАННЫМ АЦЕТАМИДОМ

А.Ш. Слямов, Р.Ш. Еркасов, С.Р. Масакбаева
Научный руководитель: профессор, д.х.н. Р. Ш. Еркасов
Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова,
Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64, 140008
E-mail: armani071995@mail.ru

SYNTHESIS AND QUANTUM CHEMICAL PROPERTIES OF COMPLEX COMPOUNDS OF COPPER HALIDES WITH PROTONATED ACETAMIDE

A.S. Slyamov, R.S. Erkasov, S.R. Masakbaeva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.S. Erkasov
S. Toraighyrov Pavlodar State University, Kazakhstan, Pavlodar, Lomov str., 64, 140008
E-mail: armani071995@mail.ru

Abstract. *In this article are considered the developed methods of the synthesis of coordination compounds copper chloride with protonated acetamide, containing in its composition three physiologically active components. For the synthesized compounds carried out calculations of the electronic and power characteristics of the compounds copper chloride - acetamide - hydrochloric acid in different stoichiometric compositions. For analysis is used semiempirical method of quantum-chemical calculation PM3, included in the software packages HyperChem 8.0.10.*

Введение. Одним из основных направлений неорганической химии является синтез новых соединений, обладающих широким спектром полезных качеств. Особую роль в реализации этого направления имеет класс разнолигандных координационных соединений, которые могут сочетать полезные свойства некоторых компонентов с вновь приобретенными. Соединения солей металлов с амидами привлекают интерес исследователей как потенциальные биологически активные соединения и как модели связывания ионов тяжелых металлов с биологическими системами. Состав и структура этих комплексов зависят не только от природы атома металла, но и от характера аниона и кислотности среды [1, 2].

Анализ ранее изученных изотерм растворимости [3] позволил разработать лабораторные методики синтеза координационных соединений хлорида меди с протонированным ацетамидом, содержащего в своем составе одновременно три физиологически активных компонента. Предлагаемые методики синтеза заключаются в насыщении растворов хлороводородной кислоты различных концентраций смесью ацетамида и хлорида меди. Для синтезированных координационных соединений проведен их химический анализ. Содержание ацетамида определяли по количеству азота, найденного методом Къельдаля, ионы меди находили комплексонометрическим титрованием трилоном Б, кислоту определяли ацидиметрическим титрованием. Для синтезированных соединений определены пикнометрическая плотность, температура плавления.

Определённый интерес представляет установление строения этих соединений, однако для решения этой проблемы пока практически не удается получить монокристаллы, пригодные для рентгеноструктурных исследований. В этой связи нами были проведены квантово-химические расчеты энергетических и электронных характеристик модельных соединений хлорида меди с ацетамидом и протонированным ацетамидом различных стехиометрических составов. В работе использовался полуэмпирический метод квантово-химического расчета PM3, входящий в программные пакеты HyperChem 8.0.10.

Экспериментальная часть. $CuCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$. В 10 мл концентрированной 35 %-ной хлороводородной кислоты (d = 1174 кг·м$^{-3}$) при непрерывном перемешивании растворяли при 30–35 °С смесь, содержащую 12,5 г (0,085 моль) хлорида меди и 6,0 г (0,102 моль) ацетамида. Через сутки из раствора выделяется 17,9 г (0,074 моль) светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 87,0 % выход от теоретического. Соединение негигроскопичное. Химическим анализом найдено, %: $CuCl_2$ – 58,24; CH_3CONH_2 – 25,08; HCl – 15,24. Для соединения $CuCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$ вычислено, %: $CuCl_2$ – 58,48; CH_3CONH_2 – 25,65; HCl – 15,87. Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны соответственно 1985 кг·м$^{-3}$ и 185 °С.

$CuCl_2 \cdot 2CH_3CONH_2 \cdot HCl$. В 10 мл концентрированной 30 %-ной хлороводородной кислоты (d = 1140 кг·м$^{-3}$) растворяли при постоянном перемешивании растворяли при 30–35 °С смесь, содержащую 10,3 г (0,175 моль) ацетамида и 12,4 г (0,084 моль) хлорида меди. Через сутки из раствора выделяется 21,9 г (0,073 моль) светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 86,3 % выход от теоретического. Соединение негигроскопичное. Химическим анализом найдено, %: $CuCl_2$ – 46,26; CH_3CONH_2 – 40,45; HCl – 12,25. Для соединения $CuCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$ вычислено, %: $CuCl_2$ – 46,54; CH_3CONH_2 – 40,83; HCl – 12,63. Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны соответственно 1870 кг·м$^{-3}$ и 170 °С.

$CuCl_2 \cdot 4CH_3CONH_2 \cdot HCl$. В 10 мл концентрированной 20 %-ной хлороводородной кислоты (d = 1098 кг·м$^{-3}$) растворяли небольшими порциями при 30–35 °С смесь, содержащую 12,3 г (0,208 моль) ацетамида и 7,6 г (0,052 моль) хлорида меди. При стоянии через сутки из раствора выделяется 18,8 г (0,045 моль) пластинчатых светло-голубых кристаллов соединения, что составляет 86,0 % выход от теоретического. Соединение негигроскопичное. Химическим анализом найдено, %: $CuCl_2$ – 32,47; CH_3CONH_2 – 57,58; HCl – 8,34. Для соединения $CuCl_2 \cdot CH_3CONH_2 \cdot HCl$ вычислено, %: $CuCl_2$ – 33,05; CH_3CONH_2 – 57,98; HCl – 8,97. Плотность и температура плавления синтезированного соединения равны соответственно 1780 кг·м$^{-3}$ и 159 °С.

Результаты. Результаты квантово-химических расчетов показывают, что молекулы ацетамида в его соединениях с хлоридом меди, а также протонирование в координационных соединениях происходит по атому карбонильного кислорода, а координация ацетамида в комплексах через атом аминного азота с ионом меди приводит к заметному изменению электронных характеристик, как атомов молекулы ацетамида, так и в молекулах комплекса в целом.

Анализируя полученные результаты, следует в первую очередь остановиться на такой электронной характеристике как эффективный заряд на атомах (q). Сопоставление значений величины отрицательного эффективного заряда на гетероатомах молекулы ацетамида, являющиеся потенциальными реакционными центрами молекулы, позволяет сделать вывод о наибольшей электронодонорной атома карбонильного кислорода для всех исследуемых соединений. Это показывает на то, что атом кислорода молекулы ацетамида может быть предпочтительным центром протонирования в случае взаимодействия соединений хлорида меди с ацетамидом с хлороводородной кислотой.

Другой из важных характеристик электронного строения молекулы является потенциал ионизации - ПИ. Расчеты ПИ проведены по теореме Купманса, согласно которой энергия ионизации электрона из данной МО равна с обратным знаком энергии этой МО, вычисленной по методу ССП. Сопоставление величин ПИ, показывает, что молекула ацетамида обладает наибольшим потенциалом ионизации – 9,75 эВ, а наименьшей величиной ПИ характеризуется молекула хлорида диацетамидмеди – 7,97 эВ. Таким образом, сравнение между собой значений ПИ для данных исследованных модельных молекул, не позволили вывести какую-либо определенную закономерность от количества образующихся связей между ионом меди и молекулами ацетамида. Для этого необходимо учитывать не только электронное, но и пространственное строение образующихся соединений.

Другой важной характеристикой является дипольный момент. Анализ рассчитанных величин дипольных моментов показывает, что значения этой электронной характеристики являются более высокими по сравнению с исходным ацетамидом в соединениях состава 1:2 и 1:4, при этом наибольшая величина принадлежит молекуле хлорида тетраацетамидмеди – 8,52 D. Из этого следует, что процесс комплексообразования способствует увеличению электростатической составляющей в энергии взаимодействия.

Для модельных соединений хлорида меди с ацетамидом рассчитаны также теплоты образования и величины полной энергии. Полученные значения энтальпий образования имеют отрицательные знаки, что указывает на достаточно высокую их стабильность.

Вывод. Таким образом, даже присоединение одной молекулы кислоты приводит к заметному изменению электронных параметров на всех атомах координационных соединений. Процесс протонирования существенно меняет и другие важные электронные характеристики исследуемых моделей: ПИ и дипольные моменты. В протонированных формах соединений хлорида меди с ацетамидом величины ПИ и дипольные моменты значительно увеличиваются по сравнению с непротонированными соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Еркасов Р.Ш. Координационные соединения солей металлов с протонированным карбамидом. – Кокшетау : КГУ, 2016. – 394 с.
2. Еркасов Р.Ш., Оразбаева Р.С., Несмеянова Р.М., Масакбаева С.Р. Растворимость в системе перхлорат марганца – карбамид – хлорная кислота – вода при 25 ºС // Журнал неорганической химии. РАН. – 2016. – Т. 61. – № 3. – С. 370–376.
3. Ниязбаева А.И. Магний, кальций, мырыш және мыс тұздарының қышқылдық ортада ацетамидпен әрекеттесуі. – Алматы : КазГУ, 1999. – 102 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМОЛОЧНОЙ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТ

К.С. Станкевич, Н.В. Даниленко

Научные руководители: профессор, д.х.н. В.Д. Филимонов; доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: xenia.st88@gmail.com

INVESTIGATION OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLY(LACTIC) AND POLY(ACRYLIC) ACIDS

K.S. Stankevich, N.V. Danilenko

Scientific Supervisors: Prof., Dr. V.D. Filimonov, As. Prof., Dr. S.I. Tverdokhlebov

National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: xenia.st88@gmail.com

Abstract. *A method for production of novel composite materials based on poly(lactic) acid (PLA) and poly(acrylic) acid (PAA) is described. The developed approach includes non-covalent attachment of a PAA layer to the surface of PLA-based biomaterial. Physicochemical properties of the obtained composite materials were studied by atomic force microscopy, optical goniometry, and termogravimetric analysis. It was shown that the developed modification method allows for the production of PLA-PAA composite materials with various surface morphology and tunable wettability.*

Введение. Поли(молочная) кислота (ПМК) широко используется для создания медицинских изделий благодаря высокой биосовместимости [1]. Однако ПМК имеет ряд недостатков, таких как гидрофобность, снижающая эффективность взаимодействия поверхности материала с клетками, а также малое количество реакционноспособных групп/сигнальных групп на поверхности материала, обеспечивающих клеточное распознавание [2]. На данный момент разработано множество методов модифицирования поверхности ПМК [2]. Одним из эффективных подходов является иммобилизация на поверхности ПМК кросс-линкера, способного обеспечить желаемые физико-химические свойства. Поли(акриловая) кислота (ПАК) имеет одну карбоксильную группу на мономер, является биологически совместимым и гидрофильным полимером, таким образом, она имеет хороший потенциал для использования в качестве кросс-линкера [3]. Целью данной работы является получение композитного биоматериала ПМК-ПАК методом нековалентного нанесения ПАК на поверхность биоматериала на основе ПМК и исследование его физико-химических свойств.

Материалы и методы исследования. В качестве модельных материалов для разработки метода модифицирования поверхности использовали пленки, полученные методом налива из 1,7% (масс.) раствора поли-L-молочной кислоты PL65 (Mw=1646000 г/моль, PURAC, Нидерланды) в смеси $CH_2Cl_2/CHCl_3$=40/60 (об.) (PANREAC, Испания). Материал из ПМК погружали на 10 мин в смесь хороший/плохой растворитель для образования активного слоя, способного поглощать вещества из их

растворов. В качестве систем хороший/плохой растворитель были выбраны: 1) толуол/этанол=3/7 (об.), 2) дихлорметан/ацетон=1/9 (об.), 3) трихлорметан/этилацетат=1/9 (об.). После этого образец быстро переносили в 0,1% раствор ПАК (Mv = 1250000 г/моль, Sigma-Aldrich, США) в воде и выдерживали в течение 3 ч. Образец высушивали, помещали в вакуумную камеру на 24 ч (5×10^{-3} кПа) с целью удаления остаточных растворителей.

Физико-химические свойства полученных гибридных материалов ПМК-ПАК были исследованы методами атомно-силовой микроскопии (Solver HV, NT-MDT, Россия), термогравиметрии (SDT Q600, TA Instruments, США) и оптической гониометрии (EasyDrop, Krüss, Германия). Статистический анализ данных проводили в программе STATISTICA 10. Так как данные имели распределения, отличное от нормального, использовали непараметрический критерий Манна-Уитни (уровень значимости $p<0,05$).

Результаты. Исследование морфологии поверхности композитных материалов ПМК-ПАК методом атомно-силовой микроскопии показало, что материал ПМК-ПАК, полученный с использованием системы толуол/этанол (3/7 об.) имеет развитую морфологию поверхности с треугольными наноразмерными выпуклостями. Использование систем дихлорметан/ацетон (1/9 об.) или хлороформ/этилацетат (1/9 об.) для проведения модифицирования позволяет получать материал с волнообразными структурами на поверхности. Морфология поверхности материалов ПМК-ПАК отличается от морфологии поверхности материалов ПМК, обработанных смесями хороший/плохой растворитель такого же состава [4]. Это говорит о том, что морфологические особенности гибридных материалов обусловлены созданием слоя ПАК на поверхности материалов на основе ПМК. Таким образом, обработка материалов на основе ПМК смесью хороший/плохой растворитель различного состава обеспечивает возможность получения композитов ПМК-ПАК с разнообразным рельефом поверхности.

Разработанный метод модифицирования поверхности материалов на основе ПМК предполагает использование органических растворителей, которые являются токсичными для человека. Поэтому нами было оценено количество остаточных растворителей в материале методом термогравиметрии согласно ISO 11358. Все использованные растворители толуол ($T_к$ 110,6 °C), этанол ($T_к$ 78,4 °C), дихлорметан ($T_к$ 39,6 °C), ацетон ($T_к$ 56 °C), хлороформ ($T_к$ 61,2 °C) и этилацетат ($T_к$ 77,1 °C) имеют температуру кипения ниже температуры разложения ПМК (330–340 °C). Таким образом, потеря массы материала при нагревании в температурном интервале 30–150 °C обусловлена испарением остаточных растворителей. Количество остаточных растворителей в материалах, обработанных смесями хороший/плохой растворитель, зафиксированное с помощью ТГ, представлено в (%) в табл. 1.

Потеря массы необработанного материала из ПМК, вызванная испарением остаточных дихлорметана и трихлорметана, составила (3,6±0,8)%. Потеря массы материалов, обработанных смесями хороший/плохой растворитель, незначимо отличается от потери массы контроля (табл. 1). Учитывая тот факт, что все материалы представляют собой пленки, полученные методом налива, можно сделать вывод, что наблюдаемое количество остаточных растворителей обусловлено методом получения модельного материала. Таким образом, модифицирование не приводит к значимому увеличению количества остаточных растворителей.

Таблица 1

Количество остаточных растворителей в материалах ПМК-ПАК, определённое методом ТГ (температурный интервал 30–150 °С) (n=3)

Материал	**Потеря массы, %**	**Краевой угол смачивания (вода), °**
Необработанная ПМК	4,6±0,8	74,9 ± 1,6
ПМК, обработанная смесью толуол/этанол (3/7 об.)	4,7±1,3	62,2 ± 2,2 [a, b]
ПМК, обработанная смесью трихлорметан/этилацетат (1/9 об.)	4,6±0,8	57,7 ± 1,3 [a, b]
ПМК, обработанная смесью дихлорметан/ацетон (1/9 об.)	4,5±1,0	66,4 ± 1,7 [a, b]

[a] - $p<0,05$, ПМК по сравнению с ПМК-ПАК

[b] - $p<0,05$, между материалами ПМК-ПАК

Результаты измерения смачиваемости поверхности материалов ПМК-ПАК и контрольного немодифицированного материала представлены в табл. 1. Краевой угол смачивания водой поверхности материалов ПМК-ПАК значимо меньше краевого угла смачивания контрольного материала из ПМК. Смачиваемость поверхности гибридных материалов различается в зависимости от системы хороший/плохой растворитель, использованной для создания материала (табл. 1). Наиболее гидрофильными являются материалы, полученные с использованием системы трихлорметан/этилацетат (1/9 об.). Таким образом, разработанный метод позволяет получать материалы с контролируемой смачиваемостью поверхности.

Заключение. В результате проведения исследований был разработан метод создания композитных материалов ПМК-ПАК, не приводящий к разрушению поверхности полимера и не требующий использования дополнительных реагентов. Разработанный метод позволяет получать материалы с разнообразной морфологией поверхности и контролируемой смачиваемостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davachi S.M., Kaffashi B. Polylactic Acid in Medicine // Polym. Plast. Technol. Eng.– 2015. – V.54 (9). – P.944–967.
2. Rasal R.M., Janorkar A.V., Hirt D.E. Poly(lactic Acid) Modifications // Prog. Polym. Sci. – 2010. – V. 35 (3). – P.338–356.
3. Steffens G.C.M., Nothdurft L., Buse G., Thissen H., Höcker H., Klee D. High Density Binding of Proteins and Peptides to Poly(d,l-Lactide) Grafted with Polyacrylic Acid // Biomaterials. – 2002. – V.23 (16). – P.3523–3531.
4. Stankevich K.S., Danilenko N.V., Gadirov R.M., Goreninskii S.I., Tverdokhlebov S.I., Filimonov V.D. A new approach for the immobilization of poly(acrylic) acid as a chemically reactive cross-linker on the surface of poly(lactic) acid-based biomaterials // Mat. Sci. Eng. C. – 2017. – V.71. – P.862–869.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА

В.А. Сюсюкина, Е. Шаповалова, А.С. Буяков

Научный руководитель: д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: vershinina_vlada@mail.ru

MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS FOR MEDICAL APPLICATION BASED POLYLACTIDE AND HYDROXYAPATITE

V.A. Syusyukina, Ye. Shapovalova, A.S. Buyakov

Scientific Supervisor: Dr.Sc. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: vershinina_vlada@mail.ru

Abstract. *Composite materials based on polylactide and hydroxyapatite were produced. Mechanical tests were carried out to compress the initial samples and composite materials, which showed that hydroxyapatite cracked under stress and was a very fragile material. In composite materials polylactide were used as polymer matrix and hydroxyapatite as inorganic filler. Such materials deform under stress without cracking. At a load of 370 MPa, the deformation reaches 50 %. Investigation have shown that the polylactide and composite materials under load strongly deform, but do not break. The obtained materials can be recommended as biocompatible composite materials for new bone implants.*

Введение. Заболевания и травмы опорно-двигательной системы занимают второе место среди причин травматизма и третье место среди болезней, приводящих к инвалидности взрослого населения. Поэтому исследования и разработки в области получения перспективных материалов для имплантатов являются актуальными и востребованными для регенеративной медицины [1]. Наибольший интерес представляют материалы для имплантатов, способные резорбироваться при их внедрении в организм человека. К таким биосовместимым материалам относятся композиционные материалы на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА) [2]. Разработка биосовместимых материалов с заданными биологическими, физико-химическими и механическими свойствами, близкими к нативной костной ткани человека, для создания имплантатов нового поколения, является актуальной задачей. Целью работы являлось получение композиционных материалов в различном соотношении компонентов (полилактида и гидроксиапатита) и определение их механических характеристик при статическом сжатии. Проводимое исследование имеет высокую социальную значимость. Разработанные материалы позволят упростить работу медицинского персонала, а также значительно сократить срок послеоперационной реабилитации, поскольку такой материал стимулирует рост костной ткани, что способствует сохранению здоровья населения и повышению средней продолжительности жизни.

Основные преимущества разрабатываемого материала: механические свойства близки к свойствам нативной кости; в присутствии композиционного материала макрофаги человека показывают высокий

уровень жизнеспособности; за счёт присутствия гидроксиапатита в составе ускоряется биохимический цикл регенерации костной ткани. Так как на кости человека возлагаются большие нагрузки, то при сжатии композиционный материал не должен растрескиваться [3]. Механические свойства задаются в зависимости от типа кости, которая будет подвергнута имплантированию.

Экспериментальная часть. Для получения полилактида использовали метод координационной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида с октоноатом олова в качестве катализатора [4], ММ (ПЛ) = 100000. Гидроксиапатит получали методом жидкофазного синтеза при pH ~ 11 с использованием СВЧ-излучения согласно реакции, приведенной в [5]. Композиционные материалы были получены смешением раствора ПЛ в хлороформе и порошка ГА при постоянном перемешивании, согласно методике, описанной в [6], массовое соотношение компонентов ПЛ/ГА составляло 90/10, 70/30 и 60/40. Была проведена серия механических исследований на сжатие материалов, для чего подготовили образцы композитов в виде таблеток d = 7 мм, h = 3,5 мм, m = 0,035 г. Механические испытания на сжатие образцов осуществлялись на испытательной установке «DEVOTRANS» со скоростью нагружения 0,1 мм/с. Образцы для испытания поочередно устанавливали между опорными плитами машины, подвергали статическим нагружениям, в процессе которых производилась запись диаграмм сжатия соответствующих материалов. На основании полученных данных строилась зависимость напряжения на сжатие от деформации. По экспериментальным данным был рассчитан модуль Юнга (модуль упругости), характеризующий способность материалов сопротивляться продольным деформациям. Он показывает степень жесткости материала.

Результаты и их обсуждение. Исследованы исходные компоненты (ПЛ, ГА) и композиционные материалы на их основе в соотношениях ПЛ/ГА 90/10, 70/30 и 60/40. Исследования физико-химических свойств показали, что все полученные образцы являются гидрофильными ($\theta<90°$). С ростом содержания полилактида в составе композиционных материалов повышается поверхностная энергия $\sigma_{тв\text{-}г}$ от 29,13 до 74,35 мДж·м$^{-2}$. Установлено, что композит 70/30 характеризуется наибольшей шероховатостью $R_a = 4,21 \pm 0,39$ мкм [7].

На рисунке 1 представлены зависимости напряжения от деформации полученных материалов. Однородное пластическое деформирование имеет две стадии. На первой стадии (в области I) деформирование является линейно-упругим. Вторая характеризуется нелинейной связью напряжения и деформации, а также необратимостью деформирования (в области II). После снятия нагрузки остается значительная необратимая деформация. На второй стадии испытания образец из пластичного материала существенно изменяет цилиндрическую форму, становится похожим на диск. Его диаметр значительно увеличивается, а высота уменьшается. Образец из пластичного материала при испытании на сжатие не разрушается, поэтому испытание прекращают при достижении деформации до 50 % от начальной высоты образца. При упругой деформации напряжение прямо пропорционально величине относительной деформации: $\sigma=E\varepsilon$. В области упругой деформации были построены зависимости и определены модули Юнга (рисунок 2). Можно заметить, что с увеличением содержания ГА в составе композиционных материалов значение модуля Юнга увеличивается от 742 до 917 МПа.

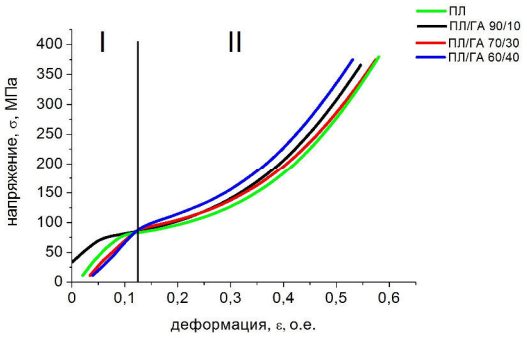


Рис. 1. Диаграмма деформирования образцов полилактида и композиционных материалов

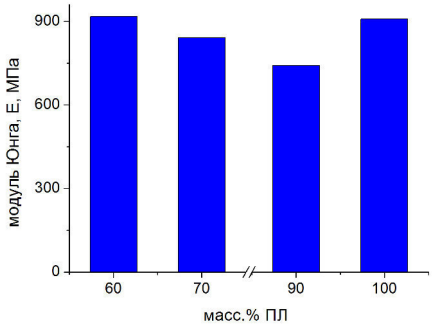


Рис. 2. Значения модуля Юнга при деформировании ПЛ и композиционных материалов

Заключение. Получены композиционные материалы путем смешения раствора полилактида в хлороформе и порошка гидроксиапатита при массовом соотношении компонентов 90/10, 70/30 и 60/40**.** Установлено, что соотношение ПЛ/ГА 70/30 является оптимальным для получения материалов с высокими функциональными свойствами. Механические исследования на сжатие полученных материалов показали, что ГА при нагрузке растрескивается и является очень хрупким материалом. Композиты, в которых ПЛ выступает в качестве полимерной матрицы, а ГА как неорганический наполнитель, при сжатии деформируются, но не растрескиваются. Деформация достигает 50 % при нагрузке 370 МПа. Добавление ПЛ приводит к понижению модуля Юнга в композиционных материалах. Полученные материалы могут быть рекомендованы в качестве композиционных материалов для получения новых имплантатов.

Исследование поддержано фондом Менделеева.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Севастьянов, В.И. Биосовместимые материалы: Учебное пособие / Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. – М.: МИА, 2011. – 544 с.
2. Хэнч, Л., Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – М.: Техносфера, 2007. – 304 с.
3. Полимерные композиционные материалы: Научное издание. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
4. K. Madhavan Nampoothiri, Nimisha Rajendran Nair, Rojan Pappy John An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research // Bioresource Technology – 2010. № 101. – P. 8493–8501.
5. Rasskazova L., Korotchenko N., Zeer G. Microwave synthesis of hydroxyapatite and physicochemical study of its properties // Russ. J. Appl. Chem. – 2013. – V. 86. – № 5. – pp. 691–695.
6. Shapovalova Y. et al. Preparation of Biocompatible Composites based on Poly-*L*-lactide/Hydroxyapatite and Investigation of their Anti-Inflammatory Activity // Key Engineering Materials. – 2016. – Vol. 683. – P. 475–480.
7. Сюсюкина В.А. [и др] Особенности структурно-фазового состояния и поверхностных свойств композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 1. – С. 114–120.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ 3Д-ПЕЧАТИ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЕВОФОСФАТНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Н.Е. Торопков, Н.С. Антонкин
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Т.С. Петровская, профессор, д.т.н. В.И. Верещагин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zerogooff@gmail.com

OBTAINED BY 3D-PRINTING IMPLANTS BASED ON CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITES WITH POLYMER MATRIX

N.E. Toropkov, N.S. Antonkin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. T.S. Petrovskaya, Prof., Dr. V.I. Vereshchagin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: zerogooff@gmail.com

Abstract. *Work considered composites with high content of calcium phosphate in the composite based on polylactide. It is shown that increasing the filler content of the polymer is necessary to use a plasticizer. Carried out physico-chemical studies on these composites suitable for use in medicine.*

Введение. На данный момент ведется активный поиск биосовместимых материалов для имплантатов, используемых в травматологии и ортопедии и направленных на коррекцию травм и уменьшение риска осложнений заболевания костной ткани имеющих малые послеоперационные осложнения [1]. Золотым стандартом в биоинженерии костной ткани, например, в челюстно-лицевой хирургии является аутологичная (собственная) кость, однако, малый объём изымаемой костной ткани и многостадийность оперативного вмешательства являются существенным ограничением ее использования [2]. Ввиду этого целесообразно рассматривать в имплантологии потенциальные материалы, способные замещать костные дефекты и выполнять полноценно все механические свойства кости без причинения неудобств носителю.

Цель работы: разработать серию композитов на основе синтезированных фосфаты кальция – L,D-полилактид, пригодных для печати на принтере по технологии FDM, имеющих достаточную прочность для использования их в имплантологии.

Методы и материалы. Ключевым компонентом композита является синтетический гидроксиапатит (ГА), полученный по ранее разработанной технологии и эффективный с точки зрения физиологии биокерамический образец [3]. В эксперименте использовался L,D-полилактид с молекулярной массой не менее 100.000 г/моль [4]. Для получения композитов ГА с полилактидом (ГА-ПЛА) порошок ГА со средним размером частиц 1 мкм. Для уменьшения агрегирования и равномерного пептизирования порошка, смесь обрабатывалась ультразвуком с частотой 42 кГц. Для увеличения пластических характеристик вводилось определенное количество глицерина. После этого смесь перемешивалась магнитной мешалкой, в течении 5 минут, далее вводился по каплям раствор этилсалицилата и ацетата серебра в хлороформе. После данный композит подвергался переработке на

шнековом экструдере при температуре 120–140 °С, где на выходе получалась нить диаметра 1,74±0,01 мм. Далее производилась печать образцов для определения прочности при сжатии на кубиках 1×1×1 см, прочности на изгиб – на балках 2,5×1×1 см. Испытания проводились на аппарате INSTRON 5235. Элементный анализ и электронная микроскопия проводились на JEOL JSM-6000. Анализ поверхности на смачиваемость проводился на приборе KRUSS DSA30.

Печать образцов происходила на 3д-принтере Ultimaker2 с модифицированной печатной головкой. Режимы печати: температура – 187 °С, температура подложки – 55 °С, скорость печати - 40мм/мин.

Результаты и обсуждение. Все композиции был подвергнуты испытаниям на сжатие и изгиб. Нами было выяснено, что L,D-полилактид при контакте с ГАП, имеет слабую адгезию. Учитывая, предъявляемое минимальное напряжение сжатия материала не должно быть менее 70 МПа предельная концентрация в чистом композите ГАП-ПЛА составляет 10–12%, удовлетворяющая механической надежности имплантата (рис 1.)

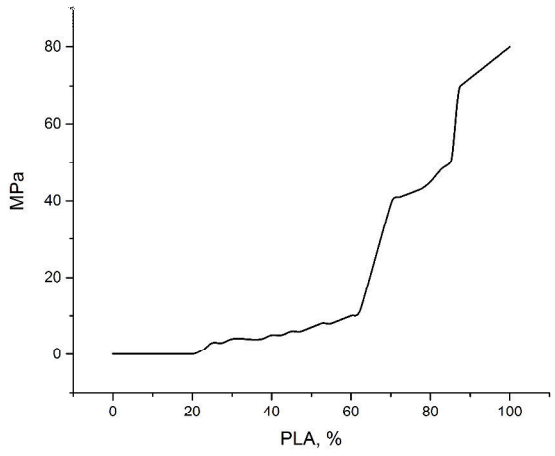


Рис. 1. Зависимость прочности композита ГАП-ПЛА

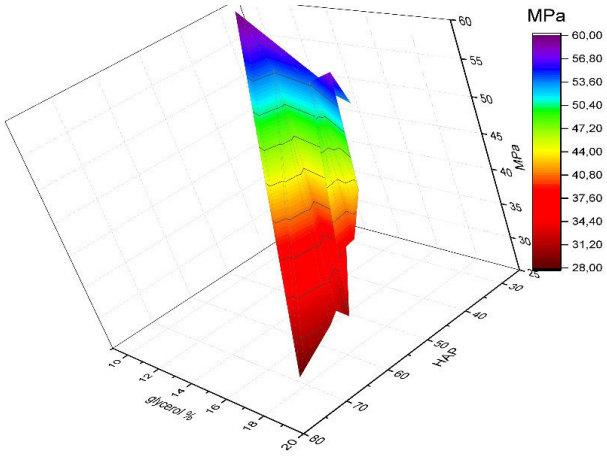


Рис. 2. Зависимость прочности на сжатие образцов, от содержания ГАП и глицерина

Поэтому необходимо введение пластифицирующих компонентов. Нами был выбран в качестве пластификатора глицерин, так как данный компонент является продуктом ферментативного разложения углеводов в и не привносит пагубного влияния при его привнесении из вне. Нами было установлено, что

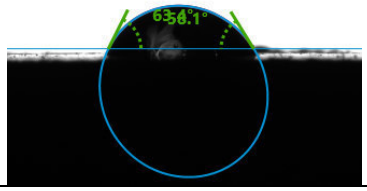
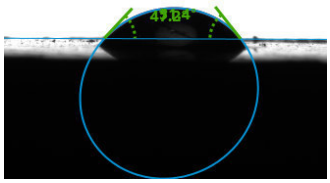
максимальное эффективное содержание глицерина в смеси композита составляет не более 9%, так как прочность композита на основе ГАП-ПЛА падает ниже родной кости (рис. 2).

В ходе наших исследований было замечено, что при насыщении полилактида водой из атмосферы, при печати происходит вспенивание композита с деструкцией полимера, поэтому нами был выбран стабилизатор ацетат серебра в комплексе с этилсалицилатом.

Определена зависимость, что при увеличение массовой доли ГАП в смеси уменьшает краевой угол смачивания, делая поверхность более смачиваемой в изотоническом физиологическом растворе. Уменьшение краевого угла смачивания влияет непосредственно на первый период приживаемости имплантата: чем меньше угол смачивания, тем легче пройдут воспалительные процессы. Введение глицерина и ацетата кальция, также уменьшает угол смачивания (таблица 1).

Таблица 1

Краевой угол смачивания поверхности образцов

		
1 образец (10% ГАП) (70,7°)	2 образец (25% ГАП) (63,1°)	3 образец (50% ГАП) (43,2°)

Заключение. Исследования показали, что увеличение содержания ГАП в чистом композите с ПЛА, приводит к уменьшению прочности экспоненциально, поэтому нами были подобраны пластифицирующие и стабилизирующие добавки, для упрочнения конечных свойств композита, а также улучшения реологических свойств шликера при печати на 3д-принтере.

Выбранная нами перспективная композиция показала хороший результат на прочные характеристики: 82 МПа на сжатие, 39 МПа на изгиб, что соизмеримо с прочностью родной человеческой кости. Также довольно малый угол смачивания 43,2° позволяет судить о хорошей приживаемости имплантата и его положительном поведении в опытах in vivo.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tevlin, R.; McArdle, A.; Atashroo, D.; Walmsley, G.G.; Senarath-Yapa, K.; Zielins, E.R.; Paik, K.J.; Longaker, M.T.; Wan, D.C. Biomaterials for craniofacial bone engineering // J. Dent. Res. – 2014. – Vol. 93. – P. 1187–1195.
2. Rittweger J., Beller G., Ehrig J., Jung C., Koch U., Ramolla J., Schmidt F., Newitt D., Majumdar S., Schiessl H., Felsenberg D. Bone-muscle strength indices for the human lower leg // Bone Elsevier Science Publishing Company. – 2000. – Vol. 27, № 2. – P. 319–326.
3. N E Toropkov et al Influence of synthesis conditions on the crystallinity of hydroxyapatite obtained by chemical deposition // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2016. – Vol. 156 №1. – P. 6–13.
4. V N Glotova, T N Bikmullina1, A E Lukianov, V T Novikov, lactide and lactic acid oligomer solubility in certain solvents // Petroleum & Coal. – 2016. – Vol. 58, Is. 5. – P. 585–589.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПРОДУКТА ПЛАЗМОДИНАМИЧСЕКОГО СИНТЕЗА

А.И. Циммерман, Ю.Л. Шаненкова, М.И. Гуков
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

EFFECT OF OXYGEN CONCENTRATION ON PHASE COMPOSITION OF PRODUCT PLASMODYNAMIC SYNTHESIS

A.I. Tsimmerman, Yu.L. Shanenkova, M.I. Gukov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: alextsimmer@yandex.ru

***Abstract**. In this paper, the possibility is shown to synthesize oxide aluminum using a high-speed electro discharge plasma jet. The synthesized products were charactirezed by X-Ray diffractometry and transmission electron microscopy.*

Введение. В последнее время нанокристаллические материалы вызывают большой интерес научного мира благодаря проявлению таких свойств, как: повышенная твердость, высокая удельная теплоемкость и т.д. [1]. Оксид алюминия является одним из наиболее часто используемых, так как обладает следующими привлекательными механическими свойствами: высокие твердость и прочность, низкая плотность и т.д. [2]. Оксид алюминия применяют в ракетном топливе, взрывчатых веществах, пиротехнике, а также в качестве изоляторов и т.д. [3]. Получают оксид алюминия разнообразными методами, один из главных методов – промышленный метод Байера [4]. Однако освоенный промышленностью метод Байера не удовлетворяет требованиям по высокой химической чистоте, а также длителен по времени получения материала.

Экспериментальная часть. Известен метод плазмодинамического синтеза на основе импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа. Основными преимуществами данного метода являются: быстродействие, простота получения и экологичность технологии [5]. Простота метода заключается в том, что, используя в качестве ствола трубу из алюминиевого сплава, в составе которого около 5% магния, и при закачке в камеру-реактор газообразного прекурсора – кислорода, возможно получение уникальных фаз оксида алюминия. Синтез Al_2O_3 осуществлялся за счет эрозии Al ствола. При протекании дуги по ускорительному каналу происходит наработка основного материала – алюминия, после чего он выносится в камеру, где вступает в плазмохимическую реакцию с кислородом, образуя требуемый продукт. В работе рассматриваются три опыта, в которых изменялись процентные содержания кислорода и аргона: в первом опыте 20:80 соответственно, во втором и третьем – 80:20. Однако для получения более чистого продукта плазмодинамического синтеза было предложено использовать систему с разделением продукта на крупную и мелкую фракцию – третий опыт. Синтезированный продукт анализировался следующими

методами: методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр Shimadzu XRD 7000S) и методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп Philips CM 12).

Результаты. Расшифровка рентгеновских дифрактограмм (рисунок 1) проведена с помощью программы Search-Match и базы структурных данных PDF2. В результате расшифровки были идентифицированы следующие фазы: нестехиометричный оксид алюминия $Al_{2,667}O_4$ (№80–1385 – cubic, Fd–3m no.227, a=7,94 Å), шпинель $MgAl_2O_4$ (№72–6955 – cubic, Fd–3m no. 227, a=7,96 Å) и алюминий Al (№85–1327 – cubic, Fm–3m no. 225, a=4,04940 Å). В первом опыте, при 20 % кислорода, фаза Al преобладает относительно других, однако при большей концентрации кислорода (второй и третий опыты – 80 % кислорода) выход Al уменьшился. Также стоит отметить, что, используя конструкцию с разделением продута в процессе опыта, удалось получить материал, состоящий только из оксида алюминия (70%) и шпинели (~28%) (рисунок 1г), а отражения фазы алюминия (~2%) можно отметить на уровне следов. Образование шпинели в данной системе обусловлено, наличием магния в фазовом составе трубы, используемой в опытах. Однако этот факт не является недостатком, ввиду того, что присутствие $MgAl_2O_4$ положительно влияет на создание керамики на основе оксида алюминия [2].

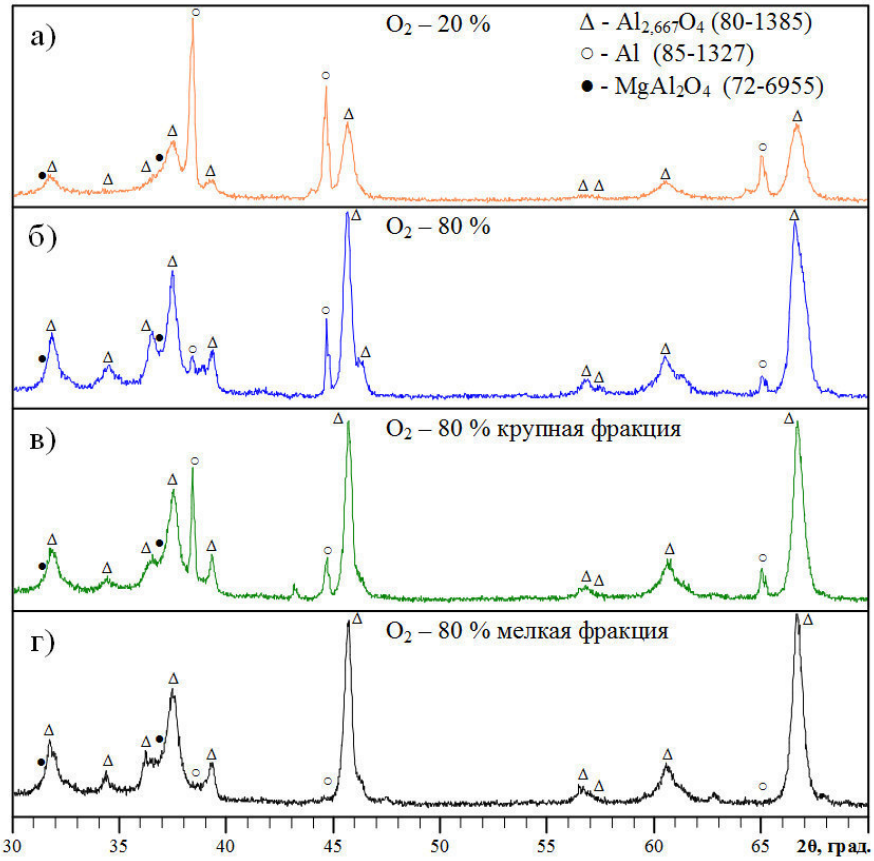


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы полученных продуктов плазмодинамического синтеза

Результаты рентгеноструктурного анализа полученного материала мелкой фракции в опыте №3 подтверждаются данными просвечивающей электронной микроскопии. На рисунке 2 представлены светлопольный и темнопольные снимки, а также электронная микродифракция с представленного скопления. Большая часть продукта имеет форму, близкую к сферической, однако при более детальном рассмотрении частиц в светлом поле, а также в соответствующих темных полях, стоит заметить вполне

различимую ограненность. Также можно предположить, что частицы 1-а и 2-а близки к простым формам, соответствующим кристаллографическому классу m-3m кубической сингонии, в том числе гексаоктаэдру, имеющего большое количество граней. Средний размер частиц в продукте варьируется от 50 нм до 250 нм. Электронная дифракция с выделенной области в большинстве своем имеет точечно-кольцевой характер, и ее расшифровка позволяет подтвердить синтез указанных выше фаз.

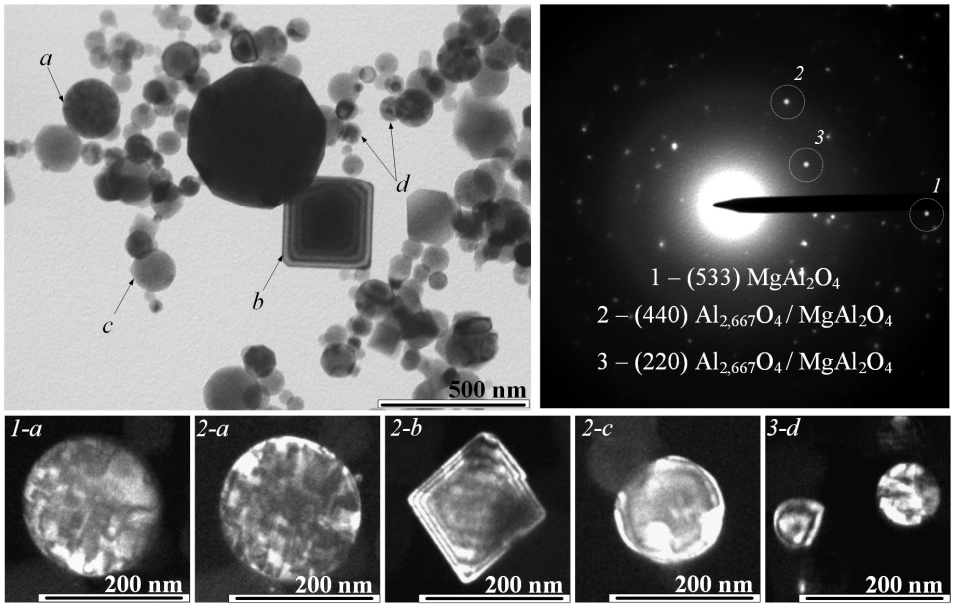


Рис. 2. ТЕМ – снимки синтезированного материала

В работе было экспериментально доказано возможность получения синтеза оксида алюминия в системе, основанной на использовании импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя эрозионного типа. Выявлено, что при повышении концентрации кислорода в камере-реакторе до 80% и использование системы с выделением мелкой фракции – чистота выхода требуемого продукта увеличивается. В дальнейшем планируется использование данного материала для получения объемных керамических образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зацепин Д. А. и др. Рентгеноэмиссионное исследование электронной структуры нанокристаллического Al_2O_3 // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – №. 11. – С. 2064–2068.
2. Ma B. et al. Preparation and properties of Al_2O_3–$MgAl_2O_4$ ceramic foams // Ceramics International. – 2015. – Т. 41. – №. 2. – С. 3237–3244.
3. Gromov A. et al. Nanometals in energetic systems: achievements and future // International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2014. – Т. 13. – №. 5.
4. Green J. A. S. Aluminum recycling and processing for energy conservation and sustainability. – ASM International, 2007.
5. Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single-crystalline particle structure // Advanced Powder Technology. – 2016. – Т. 27. – №. 4. – С. 1506–1513.

РЕАКЦИИ ДЕФЕНИЛИРОВАНИЯ ПЕНТАФЕНИЛСУРЬМЫ ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Ю.О. Губанова

Научный руководитель: профессор, д.х.н. О.К. Шарутина

Южно-Уральский государственный университет (Национальный исследовательский университет),

Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, 76, 454080

E-mail: ulchik_7757@mail.ru

THE REACTIONS OF DEPHENYLATION OF PENTAPHENYLANTIMONY BY DYCARBOXYLIC ACIDS

Yu. O. Gubanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.K. Sharutina

South Ural State University (National research university),

Russia, Chelyabinsk, Lenin avenue, 76, 454080

E-mail: ulchik_7757@mail.ru

Abstract. *It has been founded that the interactions of pentaphenylantimony with tetrachlorophthalic, tetrafluorophthalic, ferrocenodicapboxylic acids in toluene lead to the formation of bis (tetraphenylantimony) carboxylates regardless of the mole ratio. The products of the reactions between pentaphenylantimony and succinic acid are tetraphenylantimony hydrogen succinate (mole ratio 1:1, dioxane) or bis(tetraphenylantimony) succinate (2:1, toluene). Bis(tetraphenylantimony) carboxylates was obtained by interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic and acetylenedicarboxylic acids. However by the mole ratio 1:1 on of the carboxyl groups is decarboxylated and tetaphenylantimony propiolate and carboranecarboxylate were obtained. The reaction of pentaphenylantimony with oxalic acid (2:1 mol, 2 h, 90 ℃) in dioxane has led to the formation of bis(tetraphenylantimony) oxalate dioxane solvate. The structure of the synthesized compounds was determined by the X-ray analysis.*

Введение. Арильные соединения пятивалентной сурьмы представляют интерес в связи с их применением в различных областях науки и техники. Они применяются в органическом синтезе в качестве катализаторов химических реакций, таких как получение ангидридов карбоновых кислот, сложных эфиров, фенилированных алкенов. Также известно применение этих соединений в сельском хозяйстве как фунгицидов. В настоящее время изучается их биологическое влияние на живой организм, а в связи с этим возможность их применения в фармакологии. Практически полезные свойства арильных соединений сурьмы привлекли внимание многих исследователей. В настоящее время химиками синтезируется множество новых соединений и изучается их строение. Целью данной научной работы является изучение реакций дефенилирования пентафенилсурьмы дикарбоновыми кислотами и установление строения продуктов.

В продолжение изучения сурьмаорганических производных дикарбоновых кислот нами были исследованы реакции пентафенилсурьмы с янтарной, ацетилендикарбоновой, тетрахлорфталевой, тетрафторфталевой ферроценилдикарбоновой, карборанилдикарбоновой и щавелевой кислотами.

Материалы и методы. Реакции пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в мольном соотношении 2:1 проводили в стеклянной запаянной ампуле, используя в качестве растворителя толуол. Смесь нагревали на водяной бане в течение часа. Рентгеноструктурный анализ кристаллов проведен на автоматическом дифрактометре D8 QUEST фирмы Bruker (Mo Kα-излучение, λ = 0,71073 Å, графитовый монохроматор) при 23 (2) °C.

Результаты. Нами установлено, что при взаимодействии пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в растворе толуола при соотношении 2:1 атомы водорода замещались на фрагмент $(C_6H_5)_4Sb$ в двух карбоксильных группах. Реакции протекают по схеме 1:

$$2(C_6H_5)_5Sb + HOC(O)XC(O)OH \rightarrow (C_6H_5)_4SbOC(O)XC(O)OSb(C_6H_5)_4 + 2C_6H_6 \quad (1)$$

X= –C≡C–; –CH_2–CH_2–; C_6F_4; C_6Cl_4; $(C_5H_4)_2Fe$, $C_2B_{10}H_{10}$.

Молекулы карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) являеются биядерными. По данным рентгеноструктурного анализа, в молекуле остаток кислоты выполняет мостиковую функцию, соединяя два фрагмента $(C_6H_5)_4Sb$. Атомы сурьмы имеют искаженную тригонально-бипирамидальную координацию с аксиально расположенными карбоксилатным лигандом и фенильной группой. Строение молекулы карборанилдикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы) изображено на рисунке 1 [1]. Температуры плавления и выходы карбоксилатов *бис*(тетрафенилсурьмы) указаны в таблице 1.

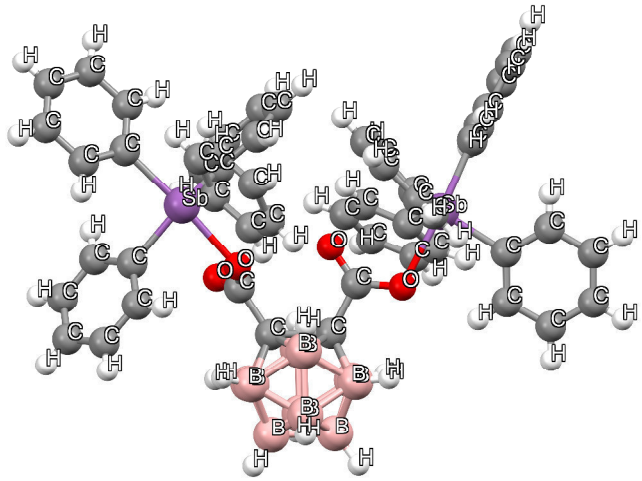


Рис. 1. Строение карборанилдикарбоксилата бис(тетрафенилсурьмы)

Таблица 1

Выходы и температуры плавления карбоксилатов бис(тетрафенилсурьмы)

Соединение	$t_{пл}$, °C	Выход, %
$(C_6H_5)_4SbO(O)CC{\equiv}CC(O)OSb(C_6H_5)_4$	178	90
$(C_6H_5)_4SbO(O)CCH_2CH_2C(O)OSb(C_6H_5)_4$	194	92
$(C_6H_5)_4SbO(O)CC_6F_4C(O)OSb(C_6H_5)_4$	214	85
$(C_6H_5)_4SbO(O)CC_6Cl_4C(O)OSb(C_6H_5)_4$	228	88
$(C_6H_5)_4SbO(O)CC_5H_4FeC_5H_4C(O)OSb(C_6H_5)_4$	236	89
$(C_6H_5)_4SbO(O)C–CB_{10}H_{10}C–C(O)OSb(C_6H_5)_4$	168	87

Кислый сукцинат тетрафенилсурьмы с выходом 97 % был получен нами при комнатной температуре при замене толуола на диоксан (схема 2) [2]:

$$(C_6H_5)_5Sb + HOC(O)–CH_2–CH_2–(O)COH \rightarrow (C_6H_5)_4SbOC(O)–CH_2–CH_2–C(O)OH + C_6H_6. \quad (2)$$

Реакции пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой и карборанилдикарбоновой кислотами (мольное соотношение 1:1) сопровождаются декарбоксилированием одной из карбоксильных групп кислоты и образованием припиолата и карборанилкарбоксилата тетрафенилсурьмы соответсвенно (схема 3) [1,3]:

$$(C_6H_5)_5Sb + HOC(O)R(O)COH \rightarrow (C_6H_5)_4SbOC(O)RH + C_6H_6 + CO_2 \quad (3)$$

$R = C{\equiv}C, C_2B_{10}H_{10}.$

Взаимодействием пентафенилсурьмы с щавелевой кислотой (2:1 мольн., 2 ч, 90 °С) в диоксане получен сольват оксалата бис(тетрафенилсурьмы) с диоксаном (схема 4) [4]:

$$2\,(C_6H_5)_5Sb + HOC(O)C(O)OH \rightarrow (C_6H_5)_4Sb\,OC(O)C(O)O\,Sb\,(C_6H_5)_4 \cdot C_4H_8O_2 + 2\,PhH \quad (4)$$

Выводы. В данной работе исследованы реакции дефенилирования пентафенилсурьмы с дикарбоновыми кислотами в различных условиях. Установлено, что:

- Взаимодействие пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой, янтарной, карборанилдикарбоновой, тетрахлорфталевой, тетрафторфталевой и ферроценилдикарбоновой кислотами в толуоле при нагревании протекает с замещением атома водорода на фрагмент $(C_6H_5)_4Sb$ двух карбоксильных группах, вне зависимости от соотношения реагентов;
- Пентафенилсурьма реагирует с янтарной кислотой при соотношении 1:1 в диоксане с образованием кислого сукцината тетрафенилсурьмы;
- Взаимодействие пентафенилсурьмы с ацетилендикарбоновой при нагревании и карборанилдикарбоновой кислотой без нагревания при соотношении 1:1 сопровождается отщеплением углекислого газа и образованием карбоксилатов тетрафенилсурьмы.
- При взаимодействии пентафенилсурьмы с щавелевой кислотой при соотношении 2:1 получен сольват оксалата *бис*(тетрафенилсурьмы) с диоксаном.

Строение ситезированных соединений установлено методом рентгеноструктурного анализа, выявлены особенности их строения. Семь соединений внесены в Кембриджский банк структурных данных.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O. Interaction of pentaphenylantimony with acetylenedicarboxylic acid. Molecular structure of bis(tetraphenylantimony) acetylenedicarboxilate // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2015. – Т. 7. – № 4. – С. 17–22.
2. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Губанова Ю.О. Синтез и строение кислого сукцината тетрафенилсурьмы // Бутлеровские сообщения. – 2014. – Т. 39. – №7. – С. 139–141.
3. Sharutin V.V., Sharutina O.K., Gubanova Yu.O., Bregadze V.I., Glazun S.A. Interaction of pentaphenylantimony with carboranedicarboxylic acid // Journal of Organometallic Chemistry. – 2015. – Vol. 798. – P 41–45.
4. Шарутин В.В., Шарутина О.К., Артемьева Е.В., Губанова Ю.О. Синтез и строение сольвата оксалата бис(тетрафенилсурьмы) с диоксаном // Бутлеровские сообщения . – 2016. – Т. 47. – №9. – С. 17–19.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО ОБЛУЧЕНИЯ

А.О. Гусар[1], И.Р. Долгов[1], В.Е. Харитонов[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.Я. Губа[1], профессор, д.х.н. А.А.Бакибаев[2]

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: aog14@tpu.ru

POLYMERIZATION OF LACTIC ACID OLIGOMERS UNDER MICROWAVE IRRADIATION

A.O.Gusar[1], I. R. Dolgov[1], V. E. Kharitonov[2]

Scientific Supervisor: assistant professor, PhD in Chemistry G.Ya. Guba[1], Prof., Dr. A.A. Bakibaev[2]

[1]National Research Tomsk Polytechnic University

[2]National Research Tomsk State University

Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: aog14@tpu.ru

Abstract. *First studied the effect of the power and time for the polymerization of lactic acid oligomers (OLA) in the presence of catalysts D,L-α-alanine (α-Ala), D,L-β-alanine (β-Ala), D, L-β-phenyl-α-alanine (β-Phe-α-Ala), aminoacetic acid (Gly) and toluenesulfonic acid (TSA). It is found that the catalytic activity is studied at amino acid 280 W power varies among: β-Phe-α-Ala> Gly> α-Ala> β-Ala. A more effective catalyst is tert-butyl alcohol (t-BS.) compared with benzyl alcohol (BzS). Polymerization of OLA in the presence of TSA at a noticeable rate occurs already at 130 watts. Adding an electron-donor molecules (water, DMSO, benzyl alcohol) to TSA results in lower molecular weight PLA. It is suggested that the presence of so-called* ***"microwave effect"*** *when OLA polymerization in the presence of alanine and TSA, i.e at the same temperature (215 ° C) and the time at different powers (280, 360 W) OLA polymerization proceeds at different rates.*

Введение. В последние годы возрос интерес к исследованиям, связанным с поиском и созданием новых энерго- и ресурсосберегающих технологий. Применение микроволнового облучения (МВО) позволяет существенно сократить время проведения реакций с часов до минут, увеличить выход и молекулярную массу продукта, уменьшить полидисперсность полимеров, разрабатывать ресурсоэффективные и экологически чистые методы синтеза биологически активных соединений [1].

Полимолочная кислота (ПМК) часто используется в биомедицинской и фармацевтической промышленности, в которых она применяется для контролируемой доставки лекарств, тканевой инженерии, заживления ран и т.д. [2]. Синтез ПМК представляет собой многоэтапный процесс, который является энерго- и ресурсозатратным [3]. В качестве катализатора полимеризации в основном используют октаноат олова [3], однако для применения в медицине и фармакологии присутствие примесей металлов не желательно [2]. Целью данного исследования является изучение процессов полимеризации OLA в присутствии аминокислот и TSA в условиях МВО.

Результаты и обсуждения. Полимеризацию молочной кислоты (МК) проводили в мультимодальном реакторе в вакууме при барботировании азотом при мощностях 130, 280, 360 Вт.

Полимеризацию ПМК в условиях микроволнового облучения проводили по общей схеме, приведенной на рис. 1.

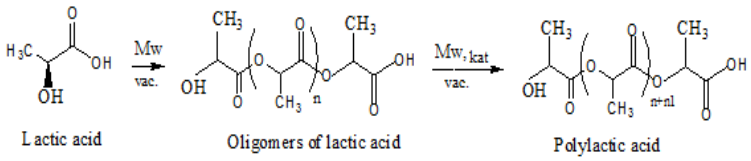


Рис.1 Синтез полимолочной кислоты

20 г OLA загружали в стеклянную термостойкую колбу 100 мл. и добавляли катализаторы в количестве 0.3 %, совместно с инициаторами t-BS, BzS. Затем колбу помещали в микроволновой реактор и барботировали азотом (p=200 мм.рт.ст.) при различных мощностях.

На рис.2. представлены кинетические кривые реакции полимеризации OLA в присутствии *α*– Ala. Наблюдается линейная зависимость увеличения роста цепи OLA. Из приведенных данных следует, что при использовании в качестве инициатора t-BS скорость полимеризации в 2 раза больше, о чем можно судить по изменению молекулярного веса. Следует отметить, что в отсутствие инициатора полимеризация OLA практически не протекает [4]. Установлено, что каталитическая активность исследованных аминокислот при мощности 280 Вт изменяется в ряду: β-Phe–α–Ala > Gly > α–Ala > β–Ala, при этом оптимальное количество катализатора составляет 0,3 масс.%. Следует отметить, что при использовании в качестве катализатора полимеризации OLA β-Phe-α-Ala и Gly со временем наблюдается деструкция полимера, о чем свидетельствует уменьшение молекулярного веса (рис. 3). Разрушение полимера в присутствии β-Phe-α-Ala происходит при мощности 360 Вт.

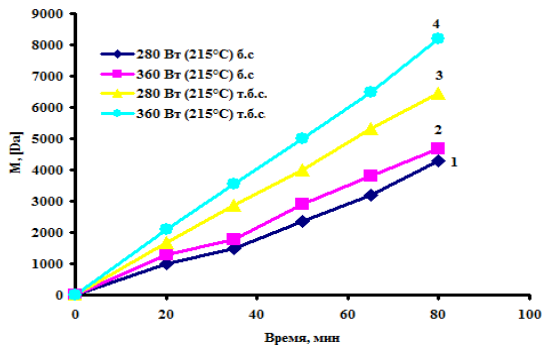


Рис. 2. Кинетика реакции полимеризации ОМК в присутствии 0,3 масс.% катализатора: α– Ala /Bz(1:1) при 280 Вт(1),360 Вт(2;) α– Ala /t-BS(1:1) при 280 Вт(3),360 Вт(4)

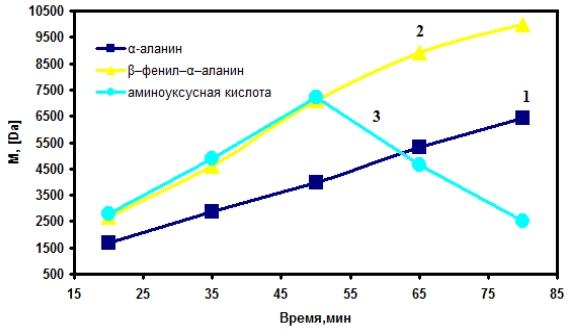


Рис. 3. Влияние времени проведения реакции на молекулярный вес ПМК при МВО 280 Вт: 1 – α–Ala /t-BS; 2 – β-Phe-α-Ala/t-BS; 3 – Gly/t-BS

Можно предположить, что в данном процессе присутствует так называемый, **«микроволновой эффект»,** т. е при одинаковой температуре и времени в реакционном пространстве при 280 и 360 Вт превращение OLA в полимер больше в случае облучения при 360 Вт.

Кинетические кривые полимеризации OLA в присутствии TSA представлены на рис.4.

При увеличении времени полимеризации наблюдается повышение молекулярной массы ПМК. Однако молекулярная масса ПМК растет неравномерно. При проведении реакции до 15 минут наблюдается слабый рост цепи OLA, образуются низкомолекулярные олигомеры. В области от 15 до 30

минут происходит резкое возрастание молекулярной массы полимера и, затем происходит рост цепи по линейной зависимости. Оптимальная концентрация TSA находится в пределах 0,3–0,4% (рис.5).

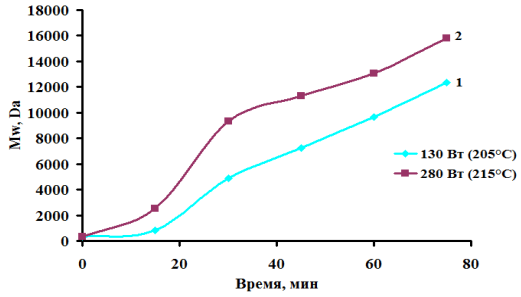


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы образца ПМК от времени в условиях МВО: 1 – 130 Вт; 2 – 280 Вт (TSA 0,3 % масс)

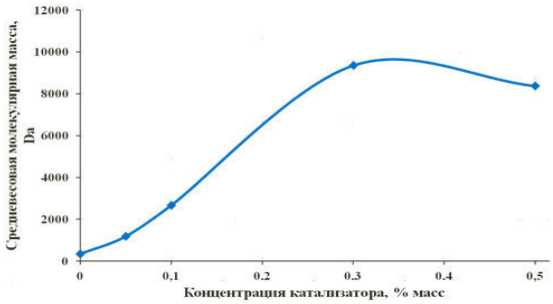


Рис.5. Зависимость средневесовой молекулярной массы образца ПМК от концентрации катализатора в условиях МВО

Физико-химические свойства синтезированных образцов представлены в табл.1. Синтезированные образцы обладают высокой оптической чистотой

Таблица 1

Условия синтеза и физико-химические свойства синтезированных образцов ОМК

Катализатор	Мощность, Вт	t, C	Время реакции, мин	T пл., C	Степень превращения	Mw, Da	$[\alpha]^*$ $\frac{\text{град}}{\text{дм}\cdot\text{г/см}^3}$
α–Ala	360	215	80	170	0,93	8200	-157
β-Phe–α–Ala	280		80	179	0,95	10000	-157
Gly	360		50	163	0,96	8000	-158
ТСК	280		35	181	0,94	9350	-157
без kat	280		160	120	0,95	3800	-155
без kat	360		60	109	0,94	1850	-156

Таким образом, нами впервые исследована кинетика полимеризации OLA в присутствии аминокислот и TSA в условиях МВО. Высказано предположение о наличии так называемого «микроволнового эффекта». Полученные данные позволяют выбирать оптимальные условия синтеза ОМК в присутствии аминокислот и TSA в условиях МВО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giachi G., Frediani M., Rosi L. and Frediani P., Synthesis and Processing of Biodegradable and Bio-Based Polymers by Microwave Irradiation. Microwave Heating ed. by Dr. Usha Chandra, Florence. – 2011. – P. 181–206.
2. Astrid J.R. Lasprilla, Guillermo A.R. Martinez, Betânia H. Lunelli, André L. Jardini, Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices –A review, Biotechnology Advances. – 2012. – Vol. 30. – P. 321–328.
3. Masutani K. and Kimura Y., PLA Synthesis. From the Monomer to the Polymer, in Poly (lactic acid) Science and Technology: Processing, Properties, Additives and Applications. Polymer Chemistry Series. – 2014. – Vol. 12. – P. 1–36.
4. Bakibaev A.A., Guba G.Ya. and at. Polymerization of Lactic Acid Using Microwave and Conventional Heating. Procedia Chemistry. – 2015. – Vol. 15. – P. 97 – 102.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ СИНТЕЗА N-МЕТИЛДЕЗОКСИГУАНОЗИНА

А.О. Зорин, Н.Б. Дементьева

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zorin.chem@gmail.com

DEVELOPMENT OF N-METHYL DEOXUGUANOSINE SYNTHETIC PROCEDURE

A.O. Zorin, N.B. Dementyeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A.Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zorin.chem@gmail.com

Abstract *Formaldehyde is commonly known to be a nasal carcinogen. Previous studies showed formaldehyde to react readily with deoxynucleosides – predominantly deoxyguanosine. Carcenogenicity studies on formaldehyde are still considered to be a "hot-topic", so it important for analytical methods – mainly chromatographic – to have standard substances that allow to detect any, up to trace, quantities of them. Therefore the aim of this work was to develop simple, optimal, and convenient synthetic procedure of preparation of N-deoxyguanosine.*

Введение. Сравнительно давно установлена тесная связь курения с развитием рака легкого. Однако сложный состав табачного дыма создает трудности в идентификации механизмов, которые запускают процесс канцерогенеза. В составе сигаретного дыма не менее 20 веществ, обладающих канцерогенным действием: полициклические ароматические соединения, нитрозоамины, альдегиды и др. [1, 2]. Все они входят в список канцерогенов Международного агенства по изучению рака. Так например, формальдегид признан не только канцерогеном, но и генотоксичным агентом, способным образовывать аддукты ДНК.

Недавние масс-спектрометрические исследования по сравнению уровня аддуктов ДНК формальдегида у курильщиков и некурящих показали, что уровень аддуктов ДНК формальдегида у курильщиков был выше, чем у некурящих, 179±5 фмоль/мкмоль и 15.5±3 фмоль/мкмоль дезоксиаденозин соответственно, что может указывать на роль формальдегида в индуцированнии рака [3].

В ходе исследований, проводимых Lu et al [4] было показано, что при подвержении подопытных крыс ингаляции формальдегида на протяжении 6 часов в день течении 5 дней были обнаружены аддукты нуклеозидов ДНК и формальдегида экзогенного происхождения в эпителии назальной полости. Таким образом, собранные данные указывали на то, что формальдегид является канцерогеном, вызывающим назофарингеальную карциному.

В исследовании Lu et al. [5] было показано, что метаболиты формальдегида образуют ДНК-аддукты, преимущественно связываясь с дезоксигуанозином и образуя нестабильный N_2-гидроксиметил-дизоксигуанозин, который в присутствии цианборгидрида превращается в N_2-метил-дезоксигуанозин.

Для достоверной идентификации и квантификации необходимо использование стандартных веществ, с помощью которых можно формировать библиотеки и собственные базы данных.

Известны различные способы синтеза N_2-метилдезоксигуанозина, где каждый из методов имеет рад достоинств и недостатков. Так например, известен способ синтеза меченного N_2-([C^{13}]метил)гуанозина для исследования при помощи ядерно-магнитного резонаса (ЯМР) [5]. Данный синтез включает открытие группы для введения С13-метиламиновой группировки. Для этого авторы статьи используют 29-деокси-6-О-(пентафлюрофенил)инозин и 29-деокси-6-О-[2-(4-нитрофенил)-этил]инозин как прекурсоры N-метилированных нуклеозидов. Также известна другая работа, которая несет в себе аналогичный алгоритм, отличаясь только типом меченного атома – ^{15}N в экзоциклической амино-позиции аденина, цитозина, гуанина или 2-аминопиридина олигонуклеотидов [6].Оба способа представляют собой трехстадийный синтез.

Известен другой способ синтеза при помощи восстановительного аминирования дезоксигуанозина.

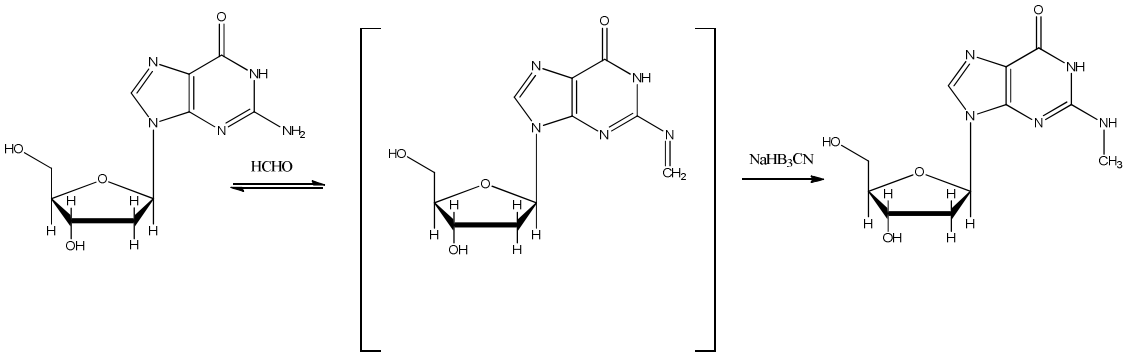


Рис. 1. Схема процесса получения N_2-метилдезоксигуанозина посредством восстановительного аминирования

Реакция проводится с использованием 37 % раствора формальдегида и восстановителя – цианоборогидрида натрия. За основу изобретения был взят именно этот метод, так как если не учитывать невысокий выход реакции и образование неидентифицированных побочных продуктов, то данный подход представляется перспективным и удобным способом получения N_2-метилдезоксигуанозина. Его привлекательность, прежде всего, заключается в том, что он является «one-pot»синтезом.

Экспериментальная часть.

Отличительным способом синтеза, как указывалось выше, является восстановительное аминирование формальдегида дезоксигуанозином. Поставленная задача решается тем, что процесс синтеза N2-метил-дезиксигаунозина проводится при оптимальном для данной реакции pH среды, соотношении реагентов, а также времени проведения. Так, было обнаружено, что при проведении реакции в 0,2 миллимолярном ацетатном буферном растворе при pH=5,74 реакция протекает наиболее селективно благодаря преимущественному образованию имина, который является интермедиатом в данном процессе.

Во избежание протекания побочной реакции восстановления формальдегида цианоборгидридом натрия, дезоксигуанозин и восстановитель добавлялись в реакционную смесь одновременно. При этом

известно [7], что при pH~6 преимущественно протекает восстановление иминов, и равновесие на стадии образовании имина сильно смещено влево. Таким образом, для улучшения выхода продукта необходимо было добиться смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции, что и было сделано при использовании избытка формальдегида.

Реакция проводится с использованием 37% раствора формальдегида и восстановителя – цианоборогидрида натрия. К 2 мл 0,2 mM раствору ацетатного буфера (pH=5,74) добавляется 25 микролитров 37% раствора формальдегида. После этого в реакционную смесь одновременно добавляется 4,5 мг дезоксигуанозиа и 1 мг цианоборгидрида натрия, и реакционная смесь перемешивается при 25 °C. Целовой продукт выделяется при помощи ВЭЖХ.

Выводы.

1. Разработана и оптимизирована методика синтеза N-метилдезоксигуанозина
2. Целевой продукт может использоваться в качестве стандартного вещества в хроматографическом анализе
3. Для протекания реакции требуется значительный избыток формальдегида, так как это смещает равновесие в сторону образования продуктов реакции.

Работа выполнена при поддержке научного фонда Д. И. Менделеева Томского Государственного Университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hoffmann D, Hoffmann I. The changing cigarette, 1950-1995. // J Toxicol Environ Health. – 1997. – T .50. – C. 307–364.
2. Hoffmann D, Hecht SS. Advances in tobacco carcinogenesis // I. Heidelberg (Germany): Springer-Verlag. – 1990 – T. 94. – C. 63–102.
3. M. Wang, G. Cheng, S. Balbo, S.G. Carmella, P.W. Villalta, S.S. Hecht. // Cancer Res. – 2009. – T. 69. – C. 7170–7174.
4. James A. Swenberg, Benjamin C. Moeller, Kun Lu, Julia E. Rager, Rebecca Fry, and Thomas B. Starr. Formaldehyde Carcinogenicity Research: 30 Years and Counting for Mode of Action, Epidemiology, and Cancer Risk Assessment // Toxicol Pathol. – 2013. T. 41. – № 2. – C. 181–189.
5. Mechtild Hofmann, Montse Acedo, Patricia Fagan, David Wemmer, Ramon Eritja and Antonio R. Díaz. Synthesis of oligodeoxynucleotides containing 6-N-([13C]methyl)adenine and 2-N-([13C]methyl)guanine // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1997. – T. 1. – C. 1825–1828.
6. Montse Acedo, Carme Fabrega, Anna Aviho, Myron Goodman, Patricia Fagan, David Wemmer and Ramon Eritja. A simple method for N-15 labelling of exocyclic amino groups in synthetic oligodeoxynucleotides // Nucleic Acids Res. – 1994. – T. 22. – C. 2982.
7. Richard F. Borch, Mark D. Bernstein, and H. Dupont Durst. The Cyanohydridoborate Anion as a Selective Reducing Agent // J. Am. Chem. Soc. – 1971. – T. 93. – C. 2897.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 11*H*-ИНДЕНО[1,2-*b*]-ХИНОКСАЛИНА КАК ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ JNK (C-JUN N-ТЕРМИНАЛЬНОЙ КИНАЗЫ)

А.Р. Коврижина

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.И.Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: anaskowry@gmail.com

SYNTHESIS OF NEW DERIVANTS 11H-INDENO[1,2-b] - QUINOXALINE AS PERSPECTIVE INHIBITORS OF JNK (C-JUN N-TERMINALNAL KINASE)

A.R.Kovrizhina

Scientific Supervisor: professor, doctor of chemistry, A.I. Khlebnikov

National research Tomsk polytechnic university,

Russia, Tomsk, Lenina Street, 30, 634050

E-mail: anaskowry@gmail.com

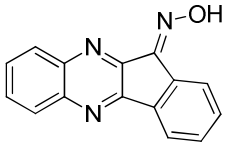
Annotation. *Various quinoxalines show biological activity and have such properties as antiviral, antibacterial, antimicrobial, anti-inflammatory, anticancer, antidepressant, vermicidal, and act as inhibitors of kinases [1]. JNK family enzymes (C-Jun N-terminal kinase) are involved in an embryonal heart development, a regulation of metabolism and normal functioning of a myocardium. Besides, they play an important role in the signaling pathways which lead to apoptosis and necrosis and, also, they regulate processes by which damage of brain neurons and cardiomyocytes during ischemia are depended on. In this regard, the development of specific inhibitors of JNK is a relevant objective of medical chemistry.*

Derivants with 11H-indeno[1,2-b]-quinoxaline system are described in literature, but there is not a lot of them. For example, it is known only 45 replaced (generally – methyl, nitro - alkoxy-, carboxyl groups) 11H-indeno[1,2-b]- quinoxaline-11-ones according to Reaxys base. For some of them provided data about inhibition of enzymes (glucosidase, SYK kinase) anticarcinogenic activity. Someone systematic researches on influence of the nature of the substituting group on activity and bioavailability of 11H-indeno [1,2-b]- quinoxalines are still unknown of carrying out.

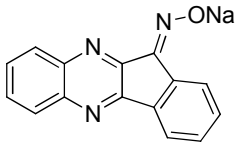
The expected results are urgent to from the fundamental and practical point of view. Methods of synthesis of new derivants of 11H-indeno[1,2-b] –quinoxaline will be developed, which will make a contribution to chemistry of the condensed heterocyclic systems. The obtained data will make a contribution to rational design of medicines for treatment of these diseases. Existence in synthesizable molecules of ionizable and biocompatible group does them by potentially more bioavailable and will give an opportunity for creation on their basis of pharmaceuticals.

Введение. Ранее [2] было обнаружено, что оксим 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалин-11-она (IQ-1,схема 1) и его натриевая соль (IQ-1S,схема 1) являются эффективными и специфическими ингибиторами семейства ферментов C-Jun N-терминальных киназ (JNK) и могут рассматриваться как базовые соединения для разработки противовоспалительных препаратов.

Схема 1



IQ-1



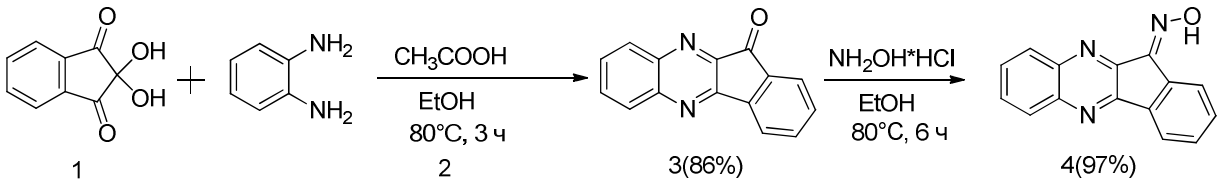
IQ-1S

Цель. Целью нашего исследования является разработка подходов к синтезу новых производных 11*H*-индено[1,2-*b*]-хиноксалина с выраженным нейропротекторным и противовоспалительным действием.

Методы исследования. Мы использовали возможность синтеза аналогов IQ-1 через производные о-фенилендиамина (2), поскольку оксимная группа легко вступает в реакции алкилирования и ацилирования.

Экспериментальная часть. Первым этапом нашего исследования было получение 11*H*-индено [1,2-*b*] хиноксалин-11-она (3) [2], вторым – получение 11*H*-индено [1,2-*b*] хиноксалин-11-он оксима (4) [3].

Схема 2

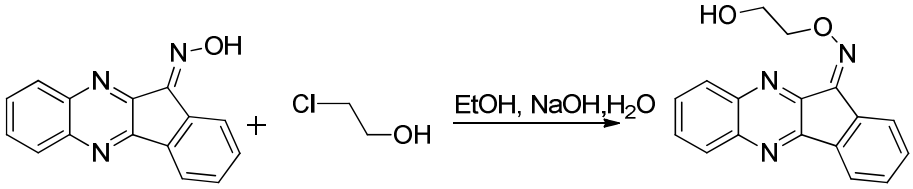


1 2 3(86%) 4(97%)

Известные производные с заместителями в ароматических циклах 11*H*-индено[1,2-*b*]хиноксалиновой системы ограничены в основном алкил- и галогенпроизводными.

В данном случае (схема 3) в качестве алкилирующего агента мы использовали этиленхлоргидрин (5). Растворителем являлся этиловый спирт. Главным условием реакции является основная среда. Синтез проходил под температурой 80-85 ˚С на протяжении 16 часов. Выход продукта составил 99,2 %.

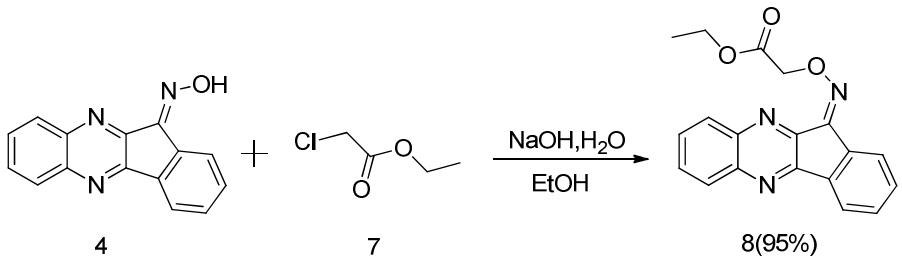
Схема 3



4 5 6 (99,2%)

В данном случае (схема 4) в качестве алкилирующего агента мы использовали этиловый эфир монохлоруксусной кислоты (7). Растворителем являлся этиловый спирт. Главным условием реакции является основная среда. Синтез проходил под температурой 80–85 °С на протяжении 16 часов. После перекристаллизации выход продукта составил 95%.

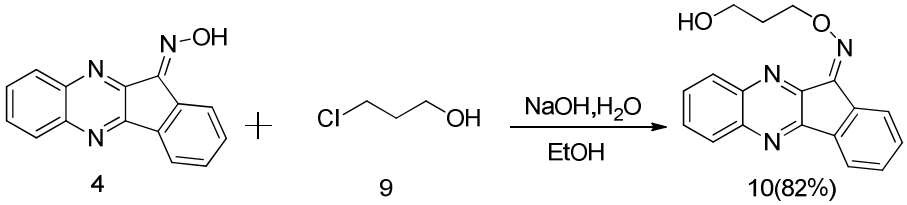
Схема 4



4 7 8(95%)

В данном случае (схема 5) в качестве алкилирующего агента мы использовали 3-хлор-1-пропанол (9). Растворителем являлся этиловый спирт. Главным условием реакции является основная среда. Синтез проходил под температурой 80-85 ˚С на протяжении 16 часов. Выход продукта составил 82 %.

Схема 5



4 9 10(82%)

Результаты. В результате проведенных реакций (схема 3,4,5) были получены неизвестные ранее продукты. Анализ соединения (8) методами ЯМР ^{1}H-спектроскопии показал, что им является соответствующий замещенный оксим: ЯМР ^{1} H (DMSO-d_6 , 300 Hz): 1,05 т ($\underline{CH_3}CH_2CO$) , 1,25 м ($CH_3\underline{CH_2}CO$) , 5,17 с (CH_2ON), 7,6–8,6 м (H_{ap}). Анализ соединения (10) методами ЯМР ^{1} H (DMSO-d_6 , 300 Hz): 2,17 м (OCH_2CH_2) , 3,90 т (CH_2OH , J 6.3 Гц), 4,74 т ($NOCH_2$, J 6 Гц) , 7,3 – 8,5 м (H_{ap}).

Выводы. В спектрах ЯМР 1H наблюдались характерные сигналы протонов боковых цепей, а также ароматических протонов инденохиноксалинового тетрацикла.

Дальнейшее исследование будет направлено на расширение круга заместителей алкилирующих реагентов, таких как остатки глюкозы и аминоксислот, галогенпроизводные карбоновых кислот.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vakhid A. Mamedov, Nataliya A. Zhukova. Progress in Quinoxaline Synthesis (Part 1). // Elsevier. – 2012. – Vol. 24. – .P.55.
2. I.A. Schepetkin, S. V Kushnarenko, G. Özek, L.N. Kirpotina, P. Sinharoy, G.A. Utegenova, K. T. Abidkulova, T. Özek, K.H. Baser, H. Kemal, A.R. Kovrizhina, A.I. Khlebnikov, D.S. Damron, M.T. Quinn. Modulation of Human Neutrophil Responses by the Essential Oils from Ferula akitschkensis and their Constituents // J. Agric. Food Chem. – 2016.
3. Khan, Madiha Sahar; Munawar, Munawar Ali; Ashraf, Mohammad; Alam, Umber; Ata, Athar; Asiri, Abdullah Mohamed; Kousar, Samina; Khan, Misbahul Ain // Bioorganic and Medicinal Chemistry. – 2014. – №3. – С. 22.
4. Tseng, Chih-Hua; Chen, You-Ren; Tzeng, Cherng-Chyi; Liu, Wangta; Chou, Chon-Kit; Chiu, Chien-Chih; Chen, Yeh-Long. Discovery of indeno[1,2-b]quinoxaline derivatives as potential anticancer agents // European Journal of Medicinal Chemistry. – 2016. – С. 108.

СИНТЕЗ НОВОГО ДИАЗО-ДИФОСФЕТИДИН-ДИАМИНА НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-АМИНО-4-ФЕНИЛТИАЗОЛА С ХЛОРИДОМ ФОСФОРА(III)

С.Ю. Паньшина,[1] Е.В. Томилова,[2] Е.К. Тайшибекова[3]

Научный руководитель: к.х.н., ассистент, Е. А. Мамаева[1], д.х.н. проф. А.А. Бакибаев[2], д.х.н. проф. Л.К. Салькеева

[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 30

[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет, 634050, Российская Федерация, г. Томск, пр. Ленина, 36

[3]Карагандинский государственный университет, 100028, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28

E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

THE SYNTHESIS OF A NOVEL DIAZO-DIPHOSPHETIDINE-DIAMINE BASED ON INTERACTION OF 2-AMINO-4-PHENYLTHIAZOLE WITH CHLORIDE PHOSPHORUS(III)

S.Yu. Panshina,[1] E.V. Tomilova,[2] E. K. Taishibekova[3]

Scientific Supervisor: assist. Prof. E.A. Mamaeva[1], Prof. A.A. Bakibaeb[2], Prof. L. K. Sal'keeva[3]

[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

[3]Karaganda State University, Kazakhstan, Karaganda, Universititskaya str., 28, 100028

E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Abstract. *In recent years, the obtaining and study of structural features of organophosphorus heterocyclic compounds with P–N bond, attracted considerable attention. Heterocycles which contain P–C, P–N, P–O and P–S bonds have a high biological activity and commercial importance. In this work, we have studied the reaction of interaction 2-amino-4-phenylthiazole with. phosphorus trichloride The conditions of reaction and structure of the resulting compounds were found.*

Введение. В последние годы получение и изучение гетероциклов, содержащих P–C, P–N, P–O, и P–S связи, привлекает значительное внимание исследователей [1]. Соединения, содержащие фосфор, азот и серу, связанные между собой ковалентной связью, имеют высокую биологическую активность и используются в качестве лигандов для создания катализаторов [2].

К таким гетероциклам относятся фосфорилированные 2-аминотиазолы, которые представляют значительный теоретический и практический интерес, оставаясь, сравнительно, мало изученной группой соединений.

Так, ранее в работе [4] были изучены реакции взаимодействия анилинов с трихлоридом фосфора в различных соотношениях, где продуктами являлись фосфазаны – олигомеры линейного и циклического строения, архитектура которых зависит от соотношения исходных веществ.

Как показывает анализ литературных данных, очень мало сведений о взаимодействии соединений трех и пяти валентного фосфора с 2-аминотиазолами. На основе указанных литературных данных [4]

нами была первые предпринята попытка препаративного синтеза ранее неизвестного диазо-дифосфетидин-диамина (II) на основе взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора.

В нашей работе была впервые изучена реакция взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) с трихлоридом фосфора, приводящая к образованию соединения (II), структура которого доказана спектральными данными.

Эксперимент проводился в среде сухого бензола под инертной атмосферой азота. При выборе растворителя мы руководствовались, прежде всего, наличием у растворителя свойства инертности по отношению к реагируемым веществам.

Реакцию взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола (I) и трихлорида фосфора в соотношении 2:1 соответственно проводили в течение 5 часов (Схема 1). Исходный субстрат (I) нагревали в растворителе до 50ºС, далее в при перемешивании периодически добавляли PCl_3, растворенный в бензоле. Реакция протекает экзотермично. В качестве акцептора выделяющегося гидрохлорида был выбран триэтиламин.

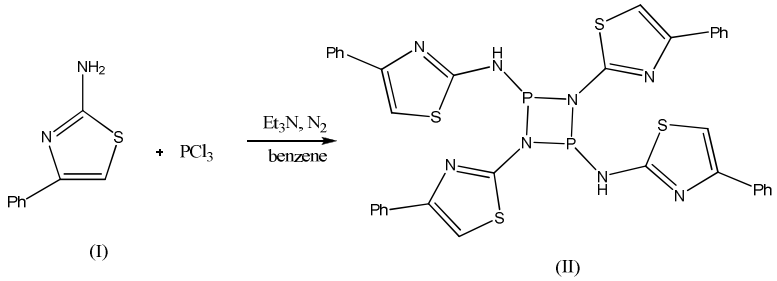


Схема 1. Получение N^2,N^4,1,3-тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4- диазо-2,4-дифосфетидин-диамина(II)

Наличие свободной аминогруппы в молекуле 2-амино-4-фенилтиазола (I) делает его достаточно активным субстратом в реакциях. Процесс взаимодействия соединения (I) с PCl_3 представляет реакцию конденсации, протекающую, предположительно, по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения. Образовавшийся N^2,N^4,1,3-тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4-диазо-2,4-дифосфетидин-диамин (II) – твердое вещество, очищенное перекристаллизацией из изопропилового спирта в виде белых кристаллов, растворимо в полярных и частично в неполярных органических растворителях. В воде продукт разлагается на исходный компонент (I) и фосфорную кислоту.

Выводы. Таким образом, нами была впервые изучена реакция взаимодействия 2-амино-4-фенилтиазола с трихлоридом фосфора. Также установлена структура полученного ранее неизвестного соединения – N^2,N^4,1,3-тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4- диазо-2,4-дифосфетидин-диамина (II).

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 МГц в растворах DMSO-d_6. Для ^{1}H ЯМР внутренний стандарт – ТМС, для ^{31}P ЯМР внутренний стандарт – фосфорная кислота H_3PO_4 80%.

ИК спектры записывали на приборе ИК Фурье-спектрометре ФТ-801 (FT-801).

Температура плавления веществ определена на приборе MP50 Melting Point System.

Контроль реакции и индивидуальность соединений контролировали методом тонкослойной хроматографии на стандартных пластинках «Silufol UV-254», пластинки детектировали парами йода и УФ лампой.

Синтез 2-амино-4-фенилтиазола (I). К смеси 24,0 г (0.2 моль) ацетофенона и 30,4 г (0.4 моль) тиомочевины добавляли 50.8 г йода. Смесь нагревали на водяной бане в закрытом сосуде в течение суток, разбавляли водой и нагревали до полного растворения. Образовавшуюся в ходе реакции серу отфильтровывали. Фильтрат охлаждали и подщелачивали водным аммиаком. Кристаллическое соединение отфильтровывали и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход соединения (I) 30,2 г (85%), т. пл. 148–150°С. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1635 (C=N), 3375, 3290 (NH_2). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д.: 3.7–3.9 (2H, NH_2), 6.92–7.25 (5H, C_6H_5, CH).

Синтез N^2,N^4,1,3-тетракис(4-фенилтиазол-2-ил)-1,3,2,4-диазо-2,4-дифосфетидин-диамина (II). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, в атмосфере азота поместили 5,0 г (0,028 моль) соединения (I) и 1,90 мл (0,014 моль) триэтиламина в 100 мл сухого бензола. Смесь нагревали до 50°С, после добавили 1,95 г (0,014 моль) трихлорида фосфора, растворенного в сухом бензоле в соотношении 1:2. Реакционную смесь нагревали при 50°С в течение 5 часов. Образовавшееся кристаллическое соединение отфильтровывали, промывали бензолом и перекристаллизовывали из изопропилового спирта. Выход (II) 2,82 г (52%), т. пл. 122°С. ИК спектр, ν, $см^{-1}$: 1441, 1598 (C=C), 1683 (C=N), 3375 (N–H), 2620 (P–NH), 1223 (P–N). Спектр ЯМР ^1H, δ, м.д. (DMSO-d_6).: м 7,29–7,32, м 7,38–7,44, д 7,80 (20H, C_6H_5), с 7,36 (2H, NH), с 7,08 (4H, CH). Спектр ЯМР ^{31}P δ, м.д. (DMSO-d_6): с -3,98 (2P, P–N).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alaghaz Abdel-Nasser M. A., Elbohy Salwa A. H. New tetrachlorocyclodiphosph(V)azane complexes of Co(II), Ni(II), and Cu(II): preparation, characterization, solid state electrical conductivity, and biological activity studies // Phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements. - 2008. – Vol. 183, № 8. – P. 2000–2019.
2. Amini M., Tarassoli A., Yousefi S. et al. Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions in water using in situ generated palladium (II) phosphazane complexes // Chinese chemical letters. - 2014. - Vol. 45, № 28. – P. 166–168.
3. Chen H-J., Haltiwanger R. C., Hill T. G. et al. Synthesis and structural study of 2,4-disubstituted 1,3-diaryl-1,3,2,4-diazadiphosphetidines // Inorganic chemistry – 1985. - Vol. 24, №. 26. – P. 4725–4730
4. Thompson M.L., Tarassoli A., Haltiwanger R. C. et al. Synthesis of two new 1,3,2,4-diazadiphosphetidine-based phosphazane oligomers: $[(PhNH)P_2(NPh)_2]_2NPh$ and $[(PhNH)PNPhI_3$ // Inorganic Chemistry. -1987. - Vol. 26, № 5. - P. 684–689.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА РАЗЛИЧНЫХ ИНИЦИАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

М.С. Полонский, В.А. Желнорович, Р.А. Котомкин

Научный руководитель: доцент, к. х. н. О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

Email: maksim23417@mail.ru

COMPARATIVE EVALUATION OF DIFFERENT RADICAL INITIATORS, USED FOR PRODUCTION OF GRAFT COPOLYMERS, BASED ON ATACTIC POLYPROPYLENE

M.S. Polonskiy, V.A.Zhelnorovich, R.A.Kotomkin

Scientific Supervisor: Docent, Candidate of chemical Sciences O.V. Rotar

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: maksim23417@mail.ru

Abstract. *The possibility of application of atactic polypropylene, which isn't used practically in Russian industry right now, is considered in this article. Some series of experiments with different reaction conditions, types of comonomer, types and concentrations of initiators were performed. It was revealed that the copolymer of atactic polypropylene and styrene with initiation made by azoisobutyronitrile has better physical characteristics compared with the reagents. It was concluded that this modification of atactic polypropylene could be produced at the same regions, where propylene factories are located, and the copolymer itself could be used as a chemical additive for bitumens in perspective.*

Введение. В настоящее время как в мире в целом, так и в России в частности можно отметить чрезвычайно высокий спрос на полипропилен. На данный момент полипропилен – третий в мире полимер по объёмам потребления, уступающий лишь полиэтилену и поливинилхлориду. В России же за период с 2000 по 2015 год потребление пропилена возросло практически в шесть раза: с 200 до 1200 тысяч тонн. Очевидно, что потребность в этом полимере будет продолжать расти, а значит, должны развиваться способы получения и расти объёмы производства полипропилена.

Актуальность. Сейчас, вне зависимости от способа получения полипропилена, около 2 – 3% от общей массы получаемого на производстве продукта составляет атактический полипропилен – материал более низкого качества по сравнению с полипропиленом изотактическим, а потому зачастую не находящий применения в производстве и отправляющийся на утилизацию. Организация безотходного производства полипропилена не только станет альтернативой утилизации атактики, но и, возможно, будет способствовать решению экологических и экономических задач.

Цель исследования. Анализ различных видов сополимеров и инициаторов сополимеризации для определения реагентов и их соотношения, обеспечивающего максимальный выход наиболее качественного продукта на основе АПП.

Сущность эксперимента. Сущность прививки по радикальному механизму заключается в образовании макрорадикалов полипропилена, к которым при последующей полимеризации

присоединяются боковые цепи другого полимера. Для получения привитых сополимеров в реакции «полимер – мономер» используются реакции химических превращений полимеров: наличие в атактического полипропилене остаточных двойных связей и виниловых мономеров приводит к получению нового привитого сополимера.

Для создания реакционных центров системы были использованы инициаторы радикального типа: динитрил азоизомасляной кислоты, перекись бензоила и пероксодисульфат калия.

Методика эксперимента. Прививку радикалов в эксперименте проводили в растворе гептана (нефраса) при температуре 80℃. Предварительно готовили раствор атактического полипропилена в гептане и раствор стирола с инициатором. Растворы смешивали в колбе и выдерживали реакционную смесь в течение трех часов. По окончании реакции смесь высаживали в изопропиловый спирт, фильтровали, осадок сушили сначала на воздухе, затем в вакууме. Состав привитого сополимера определяли методом инфракрасной спектроскопии.

Результаты эксперимента. В таблице приведены максимальные значения выхода привитого сополимера в зависимости от типов сомономера и инициатора. Из этих данных можно сделать вывод, что наибольший выход продукта достигается при использовании динитрила азоизомасляной кислоты и бензоилпероксида.

Таблица 1

Интервалы максимального выхода сополимера в зависимости от вида инициатора

Инициатор	Сомономер	Наибольший практический выход, %
Динитрил азоизомасляной кислоты	Стирол	85
	Дициклопентадиен	24
Пероксодисульфат калия	Стирол	30
	Дициклопентадиен	26
Бензоилпероксид	Стирол	85
	Дициклопентадиен	26

На основании экспериментальных данных была также построена зависимость выхода привитого сополимера от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты.

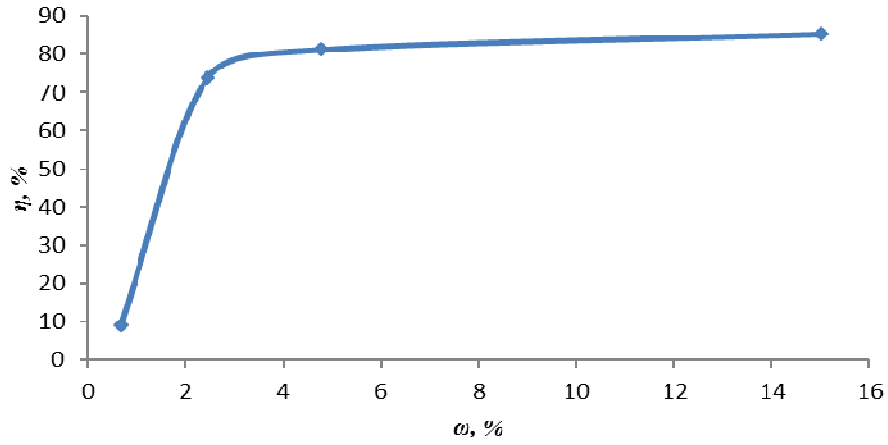


Рис.1 Зависимость выхода привитого сополимера от концентрации динитрила азоизомасляной кислоты

где ω – массовая концентрация инициатора, η – выход привитого сополимера.

Обсуждение результатов эксперимента. Из графика видно, что при низкой концентрации динитрил азоизомасляной кислоты неэффективен, однако вплоть до 5% концентрации наблюдается резкое увеличение процентного выхода. Дальнейшее же увеличение концентрации инициатора не влияет на выход привитого сополимера.

Были исследованы температуры размягчения привитых сополимеров. На основании экспериментальных данных можно сделать следующие выводы: прививка стирола и дициклопентадиена повышает температуру размягчения с 70 – 90℃ до 105 – 120℃. Таким образом, можно говорить, что в результате привитой сополимеризации подавляются или даже полностью устраняются такие отрицательные свойства полипропилена, как недостаточная стойкость к термоокислительной и световой деструкции. Также наблюдается увеличение механической прочности пленок сополимеров по сравнению с пленками атактического полипропилена. В итоге имеем продукт, качество которого выше, чем качество исходного атактического полипропилена, что значительно увеличивает область применения.

Выводы. Сегодня в России производится более 1200 тысяч тонн полипропилена в год, при данных мощностях объем атактического полипропилена составляет около 40 тысяч тонн в год. Ввиду улучшения физических свойств АПП при сополимеризации внедрение данного процесса в производство представляется рациональным. Наибольшей выгоды при этом можно добиться при организации предприятия по модификации АПП непосредственно в том же регионе, где расположено производство полипропилена, снижая тем самым затраты на его доставку. Подобный подход может и решить экологическую проблему, и стать прекрасным источником дохода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Costabile C., Milano G., Cavallo L., Longo P., Guerra G., Zambelli A. Stereoselectivity in Ziegler-Natta polymerization of conjugated dienes. 2. Mechanism for 1, 2 syndiotactic polymerization of diene monomers with high energy s-cis 4 coordination // Polym. – 2004. – V.45. – P.467–485.
2. Virkkunen V., Pietila L.-O., Sundholm F. DFT investigation of the regio-specificity of a model catalyst site for propene polymerisation // Polym. – 2003. – V.44. – P.3133 – 3139.
3. Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. – М.:Наука, 1985. – 534 с.
4. Тарасов Р.В., Макарова Л.В., Кадомцева А.А. Модификация битумов полимерами // Современные научные исследования и инновации. 2014. № 5 [Электронный ресурс] // URL: http://web.snauka.ru/issues/2014/05/34687
5. Хахулин П. А., Суханова А. Н., Семакин С. В., Мубаракшин Р. Р. Полимеризация пропилена в присутствии титан-магниевых каталитических систем с различными электронодонорными соединениями // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием: в 2 т., Томск, 13 – 16 Мая 2013. – Томск: ТПУ, 2013 – Т. 2 – С. 169 –170.

СИНТЕЗ КАРБОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ ГЛИЦЕРИНА И α-ОКСОКИСЛОТ

К.В. Рубцов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

SYNTHESIS OF CARBOCYCLES BASED ON GLYCEROL AND α-OXOACIDS

K.V. Rubtsov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: konst.rubtsov@gmail.com

Abstract. *It is demonstrated some synthetic ways for carbocyclic structures based on glycerol and α-oxoacids, such as glyoxylic and pyruvic acid. These compounds can be monomers for synthesis of biodegradable polymers. The relevance of this research is due to using cheap renewable resources in monomer and polymer synthesis. It was shown conditions of monomer synthesis, their purification and identification.*

Введение. Создание новых классов биоразлагаемых полимеров является актуальной задачей, причем использование возобновляемых источников в синтезе является конкурентным преимуществом таких материалов. Цель данной работы заключается в исследовании путей синтеза и выделения карбоциклов взаимодействием глицерина и производных глиоксалевой (ГК) и пировиноградной кислот (ПВК), а также в изучении состава получаемой реакционной смеси. Целевые продукты синтеза - это кристаллические соединения, которые могут быть мономерами для дальнейшего получения биоразлагаемых полимеров[1, 2]. Сырье для получения таких соединений является доступным и производится в промышленных масштабах[3]., что также указывает на актуальность исследования. Глицерин получают из возобновляемых источников, а ГК и ПВК участвуют в обменных процессах живых организмов и теоретически могут быть выделены из биомассы.

Экспериментальная часть. В качестве исходных материалов были использованы: глиоксалевая кислота (50% водный раствор), пировиноградная кислота, этиловый эфир пировингоградной кислоты, глицерин (ХЧ), серная кислота, N,N-диметилформамид. Для анализа продуктов использовались следующие методы: ЯМР-спектроскопия, ГХ-МС, ИК-спектроскопия.

Синтезы проводились по схеме, представленной на рисунке 1. Образование двух циклов возможно за счет бифункциональности ГК, которая как альдегид образует с глицерином циклические ацетали (Ia, Ib, R=H) и как карбоновая кислота вступает в реакцию этерификации с образованием циклического сложного эфира. ПВК, являясь кетокислотой, вступает в аналогичную реакцию этерификации по карбоксильной группе, а по второй функциональной группе образует циклические кетали (Ia, Ib, R=CH_3). При взаимодействии этилпирувата (ЭтП) с глицерином вместо этерификации будет протекать переэтерификация IIa и IIb. При этом в каждом случае конечными продуктами будут два структурных изомера (III и IV с R=H, CH_3), каждый из которых может полимеризоваться.

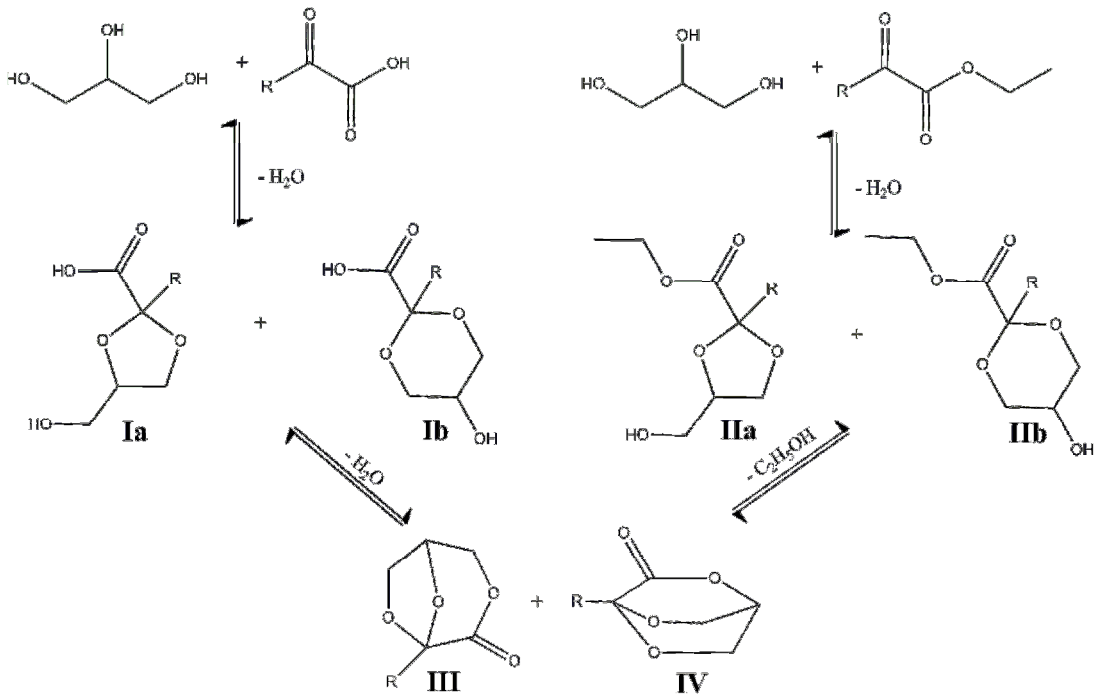


Рис. 1. Схема синтеза бициклических соединений с использованием глиоксалевой (R=H), пировиноградной кислот (R=CH_3) и их сложных эфиров

Синтез карбоциклов взаимодействием (ГК) с глицерином. Реакцию проводили в ротационном испарителе при температурах 100 и 110 ºС и давлении 20 мм рт. ст. до прекращения отгонки воды (около 3ч). Мольное соотношение компонентов в каждом синтезе было выбрано 1:1, а в качестве катализатора серная кислота. Было отмечено, что при достижении 110 ºС происходит образование твёрдого вспененного полимерного продукта белого цвета. Поэтому для выделения мономеров III и IV (R=H) использовали продукты синтеза при 100 ºС, проводя экстракцию хлороформом. После испарения растворителя не было замечено выпадения кристаллов, поэтому было сделано предположение, что III и IV получаются при температуре 110 ºС и за счет высокой реакционной способности сразу вступают в реакцию полимеризации с раскрытием цикла (Рис. 2).

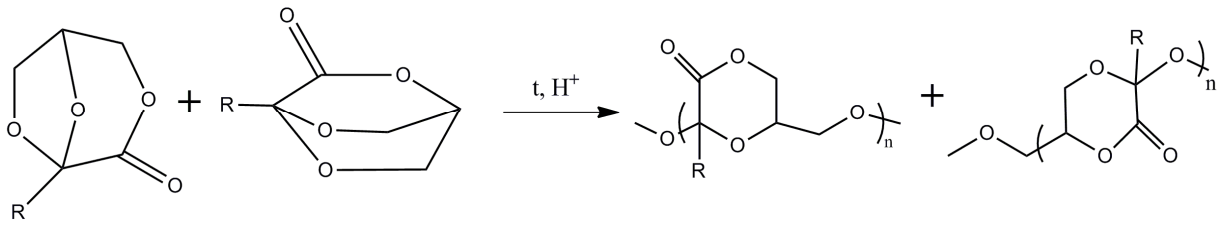


Рис. 2. Схема полимеризации с раскрытием цикла

Таким образом, выделение мономеров в свободном виде затруднено. Был также проведён пробный синтез в условиях микроволнового воздействия мощностью 130 Вт с образованием вспененного продукта, причем отгонка реакционной воды прекращалась уже через 40 минут, что значительно быстрее, чем при синтезе без облучения.

Синтез карбоциклов ПВК и ЭтП с глицерином. Реакции проводили, как и в случае с ГК, при 110 ºС и 20 мм рт.ст с тем же мольным соотношением. Конечные продукты III и IV (R=CH_3) будут

одинаковыми как при использовании ПВК, так и ЭтП. Поскольку глицерин и ЭтП не смешиваются, для гомогенизации смеси реакцию проводили в ДМФА, который по окончании реакции отгоняли при пониженном давлении. Реакционная смесь, по-видимому, представляющая из себя расплав III и IV, при охлаждении кристаллизуется. Полученный продукт перегоняли при 125–130 ºС и давлении 15–20 мм рт. ст.. ЯМР-спектр продукта с отнесением сигналов представлен на рисунке 3.

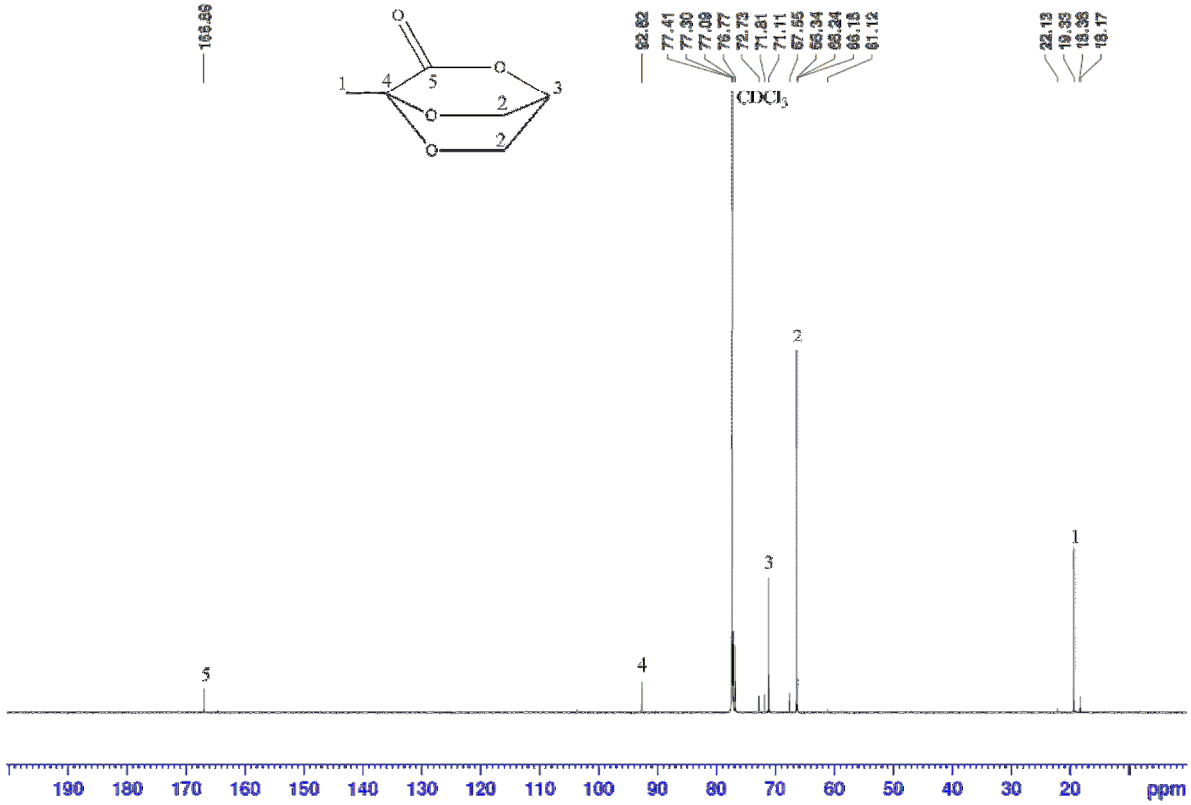


Рис. 3. ЯМР-спектр ^{13}C полученного продукта

Заключение. Анализ данных ЯМР-спектров (парность сигналов) и данных ГХ-МС (два вещества с одинаковыми масс-спектрами) свидетельствует об образовании смеси *III и IV (R=CH₃)*. Разделение и идентификация этих изомеров является предметом дальнейших исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Patent US8546519. Int. Cl. C08G63/00, C08G4/00, C08G65/34. Polyketal compounds, synthesis, and applications / S. Selifonov, Scott D. Rothstein, Douglas A. Wicks, Brian D. Mullen, Tara J. Mullen, Jason D. PRATT, Charles T. Williams, Chunyong Wu, Ning Zhou; filed 09.10.2008; publication date 01.10.2013
2. Gelas, Jacques and Thiallier, Andre. Synthèse du 4-oxo et de 4hhydroxy-3,6,8-trioxabicyclo[3.2.1]octanes // Carbohydrate Research – 1973. – Vol. 30(1). – P. 21–34.
3. Patent US8053468. Int. Cl. A61K31/34, C07D317/22. Glycerol levulinate ketals and their use. / S. Selifonov; filed 22.11.2006; publication date 08.11.2011.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРОПЕРОКСИДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ХЕЛАТОВ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО С ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.А.Чумаков

Научный руководитель: декан, к. х. н. Ю.Г.Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, проспект Ленина 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

STUDY OF MECHANISM OF HYDROPEROXIDE OXIDATION OF FERRIC XYLENOL ORANGE CHELATES IN AQUEOUS SOLUTION

A.A.Chumakov

Scientific Supervisor: dean, Ph.D. Yu.G.Slizhov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

Annotation. *We observed for the first time the reaction of hydrogen peroxide oxidation of ferric xylenol orange chelates in aqueous solution. We proposed the reaction mechanism. The opened reaction is important for improvement of analytical technique of FOX-method (ferrous oxidation in xylenol orange) for hydroperoxides quantification. The additional value depends on the nature of reaction products.*

Введение. Существует метод определения в водных и неводных растворах гидропероксидов ROOH, окисляющих ионы железа(II) в присутствии металлохромного индикатора ксиленолового оранжевого, хелатирующего образующиеся ионы железа(III) с окрашиванием раствора в фиолетовый цвет, – метод FOX, ferrous oxidation in xylenol orange [1,2].

Целью нашей работы является исследование механизма реакции, лежащей в основе впервые наблюдаемого нами и неописанного ранее в литературе быстрого обесцвечивания фиолетового водного раствора хелатов ксиленолового оранжевого (КО) с Fe^{3+} в присутствии пероксида водорода. Открытая реакция практически значима для улучшения аналитической техники метода FOX: она исключает возможность задержек фотометрии комплексов КО с Fe^{3+} при определении ROOH, требуя измерения оптической плотности мгновенно после реакции Fe^{2+}+ROOH, иначе результат будет занижен. Дополнительное практическое значение будет зависеть от природы продуктов реакции.

Экспериментальная часть. Оборудование: спектрофотометр СФ-56. Водный раствор КО $5\cdot10^{-5}$ моль/л имеет золотисто-жёлтую окраску λ_{max}=430 нм (рис.1, спектр 1). Добавки по отдельности железа(II) сульфата до $5\cdot10^{-5}$ моль/л ионов Fe^{2+} (КО:Fe^{2+}=1:1) или H_2O_2 до $5\cdot10^{-3}$ моль/л (H_2O_2:КО=100:1) не вызывают изменений спектра поглощения. Добавка и $FeSO_4$, и H_2O_2 (в любой последовательности) до указанных концентраций (H_2O_2:КО:Fe^{2+}=100:1:1) сопровождается моментальным изменением золотисто-жёлтой окраски раствора на фиолетовую с максимумом поглощения 575±5 нм (рис.1, спектр 2). Идентичное окрашивание с тем же максимумом поглощения (рис.1, спектр 2) наблюдается при добавлении железа(III) хлорида до $5\cdot10^{-5}$ моль/л ионов Fe^{3+} (КО:Fe^{3+}=1:1), и в отсутствие H_2O_2 фиолетовая окраска стабильна при длительном многодневном наблюдении.

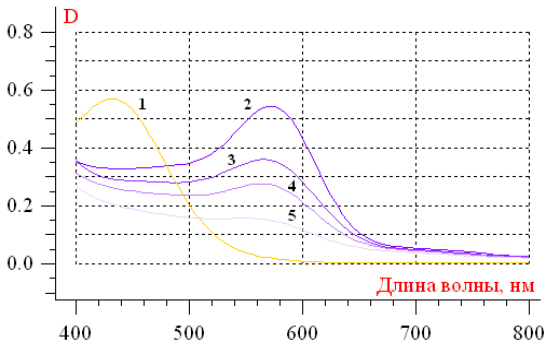


Рис. 1. Спектры поглощения: 1 – КО; 2 – КО+Fe^{2+}+H_2O_2 *или* КО+Fe^{3+}; 3–5 – КО+$Fe^{2(3)+}$+H_2O_2

Наблюдение за динамикой спектра поглощения в системах КО+Fe^{2+}+H_2O_2 и КО+Fe^{3+}+H_2O_2 выявило не описанное ранее в литературе уменьшение оптической плотности на 575 нм (рис.1, спектры 3–5). Скорость обесцвечивания пропорциональна концентрации H_2O_2 (рис.2).

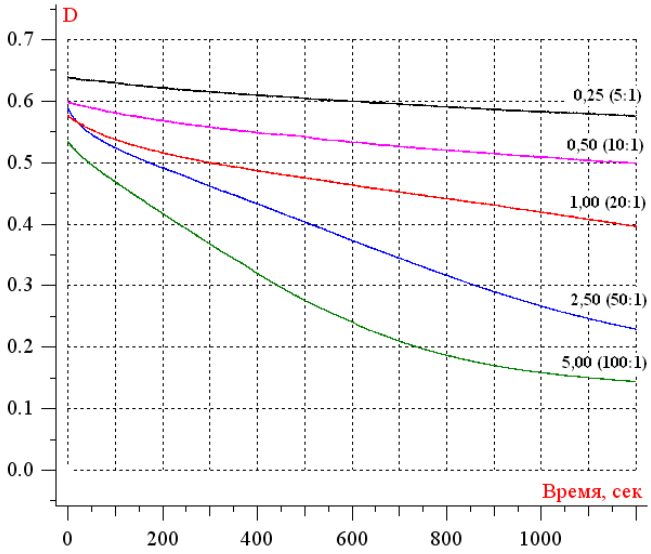


Рис. 2. Зависимость скорости деколорации (λ=575 *нм*) *раствора* КО+Fe^{3+}+H_2O_2 *от концентрации* H_2O_2 (*первая цифра, ммоль/л, в скобках указано соотношение* H_2O_2:*хелат*), D_0=0,625±0,025

Обсуждение. Молекула КО может находиться в одной из трёх изомерных форм (рис.3а,б,в). Насыщенная жёлтая окраска свидетельствует о структуре, имеющей протяжённую систему сопряжения (рис.3а и 3в). В любой форме КО является 3,5-замещённой *орто*-гидроксибензилиминодиуксусной кислотой (рис.3г). Фиолетовая окраска свидетельствует об участии фенольной гидроксильной группы в координации иона железа(III), поэтому наиболее вероятному строению хелатного комплекса соответствует формула железа(III) 3,5-замещённого *орто*-гидроксибензилиминодиацетата (рис.3д). Фиолетовое окрашивание в системе КО+Fe^{2+}+H_2O_2 свидетельствует об окислении пероксидом водорода железа(II) в трёхвалентную форму. И хотя реакция Фентона Fe^{2+}+H_2O_2 известна с XIX века [3], но до сих пор, как и для взаимодействия Fe^{3+}+H_2O_2, точно не верифицирована природа генерируемой из пероксида водорода высокоактивной формы кислорода вАФК [4]. Очевидно следующее: происходит льюисовское кислотно-основное связывание $Fe^{2(3)+}$ с H_2O_2 с последующим преобразованием комплекса дигидропероксожелеза(II) или (III), приводящим к формированию вАФК.

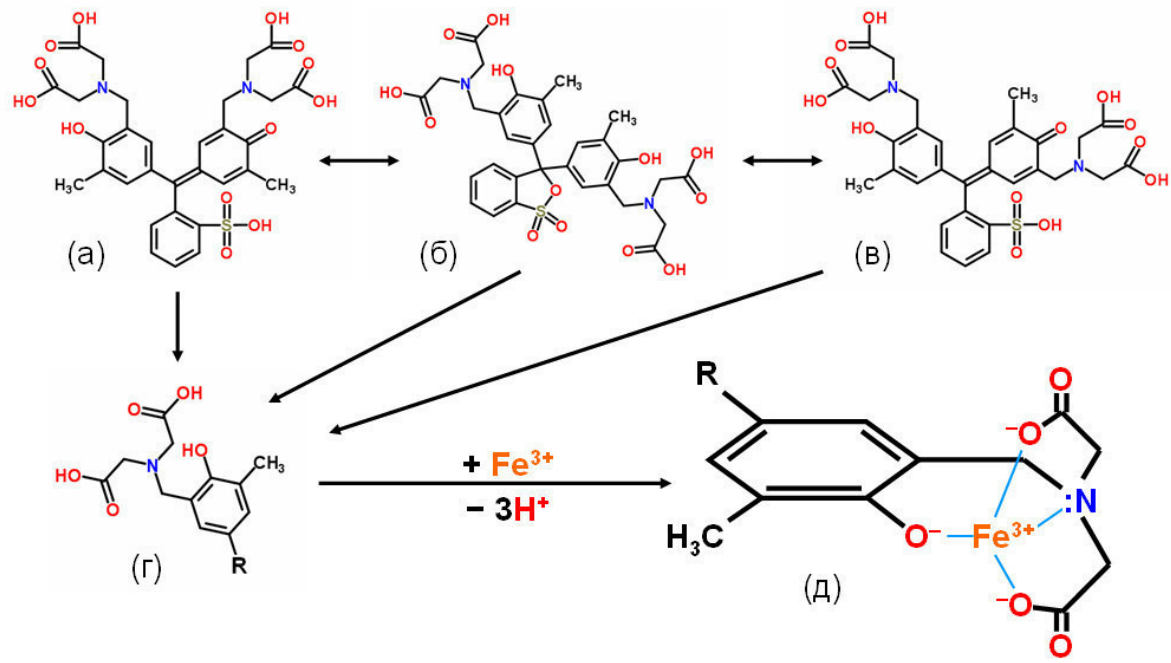


Рис.3. Ксиленоловый оранжевый (изомеры а,б,в) как замещённая орто-гидроксибензилиминодиуксусная кислота (г) и предполагаемое строение (д) её хелатного комплекса с ионом железа(III)

В основе обесцвечивания раствора лежит генерирование в комплексе дигидропероксожелеза(III) высокоактивной формы кислорода, окисляющей молекулу индикатора.

Заключение. В настоящее время остаётся невыясненной природа вАФК, а также первичных, промежуточных и конечных продуктов окисления органической молекулы. Идентификация всех интермедиатов и конечных продуктов открытой реакции позволит обосновать её практическое значение, дополнительное к значимости для оптимизации аналитической техники метода FOX. В частности, возможна потенциальная роль 3,5-замещённого *орто*-гидроксибензилиминодиацетата железа(III) как прототипа фармакологических утилизаторов эндогенного пероксида водорода при оксидативном дистрессе в биологических системах [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wolff S.P. Ferrous ion oxidation in presence of ferric ion indicator xylenol orange for measurement of hydroperoxides // Methods in Enzymology. – 1994. – V. 233. – P. 182–189.
2. Gay C., Collins J., Gebicki J.M. Hydroperoxide assay with the ferric–xylenol orange complex // Analytical Biochemistry. – 1999. – V. 273. – N. 2. – P. 149–155.
3. Fenton H.J.H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // Journal of the Chemical Society, Transactions. – 1894. – V. 65. – P. 899–910.
4. Freinbichler W., Colivicchi M.A., Stefanini C., Bianchi L., Ballini C., Misini B., Weinberger P., Linert W., Varešlija D., Tipton K.F., Della Corte L. Highly reactive oxygen species: detection, formation, and possible functions // Cellular and Molecular Life Sciences. – 2011. – V. 68. – N. 12. – P. 2067–2079.
4. Sies H. Hydrogen peroxide as a central redox signaling molecule in physiological oxidative stress: Oxidative eustress // Redox Biology. – 2017. – V. 11. – P. 613–619.

THE EXAMINATION OF IRON AND CALCIUM CHLORIDE SOLUTIONS BY PHOTON CORRELATION SPECTROSCOPY

E.A. Desyatnikova

Scientific Supervisor: Ph. D. L.V. Tsyro

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: katri081995@mail.ru

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ ЖЕЛЕЗА И КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Е.А. Десятникова

Научный руководитель: доцент, канд. хим. наук Л.В. Цыро

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: katri081995@mail.ru

Аннотация. *В работе представлены результаты изучения растворимости солей хлоридов железа и кальция в растворителях различной природы (вода, этиловый спирт, бензол) при комнатной температуре и нагревании. Для исследования размеров образующихся частиц был использован метод фотонной корреляционной спектроскопии. Выявлено различное поведение солей хлоридов железа и кальция в трех растворителях. Отличия полученных зависимостей объясняются различной природой образования исследуемых солей, их структурой, а, следовательно, и свойствами.*

Abstract. Being aware of substances solubility is significant for solving numerous practical issues. Solubility depends on the solute and solvent nature, temperature, and other factors. The study on substance solubility within various solvents makes it possible to choose a state in which the substance under analysis or the final synthesized product will be predominantly accumulated in the solid phase; this gives way to the process of its separation from the reaction mixture by means of simple decantation. The data collection provides the proper choice of solvent recrystallization. In addition to the preliminary study on an analyte's solubility, it is necessary to perform the quantitative evaluation of dissolution rate, which represents the kinetic parameters of the chemical reaction [1]. The kinetic data give us a chance to clarify the reaction mechanism, to identify the correlative functions between the molecules reactivity and their structure; besides, they provide the future prospect in the realm of chemical synthesis reactors planning, as well as modernizing old manufacturing processes and developing the new ones [2].

Unfortunately, nowadays there exist no theoretical data on the solubility concerning the enormous amount of different nature salts in various solvents – including such metal chlorides as iron and calcium, which are widely spread in diverse spheres of human activity, e.g., in food industry and metallurgy, medicine, construction, and other areas. Calcium chloride is used for regulating water hardness and calcium transport deficiencies within the body. This salt also appears to be applicable as an efficient hydrophobic substance. Iron chloride can be used as a good catalyst for organic or inorganic substances production, and what is more, it is commonly used as a well-precipitated component [3].

In relation to this problem, the following aim was set: to consider the theoretical grounds for the process of iron and calcium chloride salts dissolution within the solvents of different nature and to carry out experimental analysis of the mentioned processes at room and heated temperature via photon correlation spectroscopy.

The research method. The employed methods include the method of photon correlation spectroscopy (FCS), which displays a number of advantages: it proves to be informative for the study of sedimentation processes dynamics occurring in aqueous systems upon the application of heat. High accuracy and rapidity contribute to the strong points of the method, which is also significant for not perturbing in the object under analysis [4].

The research materials. Based on the initial samples, the analyzed solutions were prepared; we used iron and calcium chlorides plus solvents, such as water, ethanol, and benzol. The particle size of the dispersion phase was obtained for the prepared solutions allowing us to construct the functional connection between solubility and temperature. For this purpose, the analyzed sample was put in a 4 ml circular quartz cell. The experiment was conducted on UNICOR-SP photon correlation spectrometer: monochromatic radiation He-Ne laser (output power ~ 50 MW). Passing through the cell with the analyzed sample, the dispersed phase particles were dissipated and fixed by a photodetector; the signal was fed to the multichannel digital correlator PhotoCorSp embedded into one of the motherboard connectors in a computer. The angle between the laser beam passing through the cell and the photo-integrated block makes 90°. By means of «PhotoCor-Sp» software, it became possible to monitor the process of measurement, as well as to calculate the results. The observation target was to accumulate the correlation function. It has an exponential form, which is being used as the scattered light spectrum.

Fig.1 shows the particle size alteration in iron and calcium chloride aqueous solutions of different concentrations upon heating. The functional correlations describe the solubility enhancement coordinated with increasing temperature. As for 47% and 2% solutions, they were originally characterized by larger particles formation followed by size reduction upon the solution heating. This means that the salt solubility is being increased.

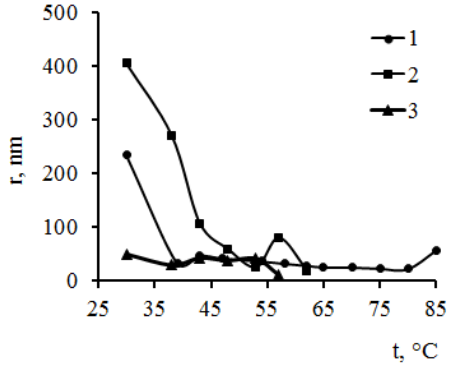


Fig. 1. The particle size alteration for iron *and calcium aqueous solutions upon heating: 1–2 % (mas.) $FeCl_3$; 2–47 % (mas.) $FeCl_3$; 3–2 % (mas.) $CaCl_2$*

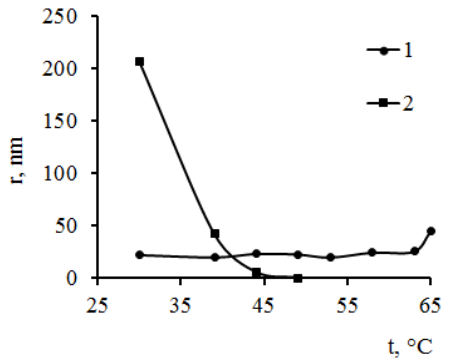


Fig. 2. The particle size alteration for 2,5 % (mas.) iron *and calcium alcohol solutions upon heating*

Having compared the particle size alterations for 2% iron and calcium chlorides aqueous solutions upon heating, we noted solubility increase in both of the cases. Besides, we observed the formation of calcium chloride molecular solution at the temperature of 50°C.

Fig. 2 shows the particle size alteration for iron and calcium chlorides alcohol solutions upon heating. In case of calcium chloride, the particle size is being sharply decreased upon the application of heat. Likewise, there has been observed the tendency towards the formation of the molecular solution at the same temperature of 50°C. In providing alcohol iron chloride, there appears to be practically no impact on the particle size alteration upon heating within a range from 30° to 63 °C; also, there is a slight increase in particle size at the temperature of 65°C .

Concerning benzol-based dissolution (Fig. 3), there has been 'expressive' dependence in the case of 0.5% iron chloride solution: it manifests the dynamic nature of both increase and decrease solubility. The largest particles are formed at 55°C. As for 0,5% and the 2,2% iron chloride solutions, a gradual decrease in solubility takes place. However, both solutions are characterized by the peak confirming the largest particles formation at 55 °C. Analyzing the behavior of two benzol-based solutions of iron and calcium chlorides, the opposite tendencies have been observed: the solubility of calcium chloride is being increased, and the solubility of iron chloride is being reduced upon heating.

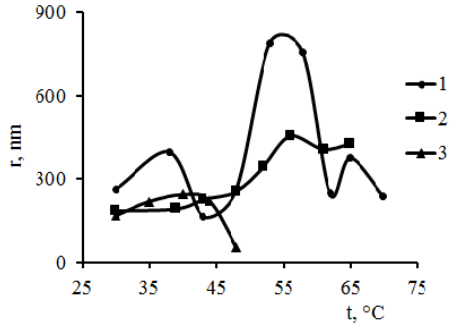


Fig. 3. The particle size alteration for benzol-based iron and calcium solutions upon heating: 1–0,5 % (mas.) $FeCl_3$; 2–2,2 % (mas.) $FeCl_3$; 3–2,2 % (mas.) $CaCl_2$

Conclusion. The behavior of iron and calcium chlorides is different for all the three solvents (water, alcohol, benzol). The solubility of calcium chloride is increased in all three solvents upon heating. In the case of iron chloride, there is an increase of solubility for water and a decrease for alcohol- and benzol-based solutions. The differences between the obtained correlations dependencies are explained by the diverse nature of formation, the structure, and the properties, respectively. Calcium chloride is a strong hygroscopic sorbent providing homolytic and heterolytic properties. Iron chloride is also hygroscopic characterized by paramagnetic properties.

REFERENCES

1. Krasnov, K.S. (1982) Physical chemistry. M.: Higher School.
2. Yusupova, A.A., Akhmetova, R.T. (2012). The activating influence of some metal chlorides in technology. The Journal of Kazan Technological University, V. 15, no. 21, pp. 23–24.
3. Unger, F.G., Tsyro, L.V., Tikhonova, M.V., Alexandrova, S.Ya., Afanasiev, D.A., Unger. A.F., Andreeva, L.N. (2009). The spin nature of the formation and deposition of particles in aqueous systems. The Polzunovsky Gazette, no. 3, pp. 77–81.
4. Cummins, G., Pike, A. (1978) The optical mixing spectroscopy and photon correlation. M.: The World.

INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF 4-METHYLPHENYL-O-B-D-GLUCOPYRANOSIDE BY TG-DTSCDTA-MS

E.V.Ikonnikova ,A.A. Ivanov

Scientific Supervisor: Assistant professor, Dr. M.E. Trusova

Language Advisor: Senior Teacher, Yu. P. Azhel

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: trusova@tpu.ru

ИССЛЕДОВНАИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ 4-МЕТИЛФЕНИЛ-О-В-Д-ГЛЮКОПИРАНОЗИД, МЕТОДОМ ТГ-ДСК-ДТА-МС

Е.В.Иконникова, А.А. Иванов

Научный руководитель:доцент, д.т.н. Трусова Марина Евгеньевна

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: janeikonnikova@gmail.com

Аннотация. *Были получены данные о термической стабильности 4-метилфенил-О-β-Д-глюкопиранозид. Данная субстанция обладает диуретическим эффектом сравнимым с современными диуретиками. Исследование термической стабильности проводили методом ТГ-ДСК-МС в инертной атмосфере аргона, в интервале температур 25–600 С°. Из полученных дериватограмм можно сделать вывод, что термическая стабильность субстанции соизмерима с термической стабильностью современных диуретиков. Был предположен механизм термического разложения субстанции и выявлены химические маркеры данного процесса.*

Introduction. Nowadays diuretics take important place in clinical practice for various diseases treatment. Diuretics is a group of pharmaceutical products used for excretion of water and salts from an organism[1]. Diuretics are ordered not only for chronic disease treatment, but also in emergency conditions for a patient. In addition, most of diuretics enter into the composition of complex medication for comorbidities treatment [2]. However, all diuretics have many side effects including a fatal outcome [3].

Russian scientists took out a patent 4-methylphenyl-O-β-D-glucopyranoside, which possesses diuretic activity and does not increase daily excretion of natrium and potassium ions. This compound differs significantly from modern diuretics. It is worth noting that the thermochemical properties of the compound have not been studied, and the thermal stability is the most important parameter when developing the technology for producing solid dosage forms. Thus, the aim of our research is to investigate the thermal stability of the 4-methylphenyl-O-β-D-glucopyranoside substance (Fig.1).

Materials and methods. Glycoside has been obtained from the corresponding tetraacetate. Deacetylation was perfomed by the Zempman method using sodium methoxide in methanol [4]. Acetate glycoside was obtained by fusion of α-glucose petaacetate with the corresponding aluminum phenolates.

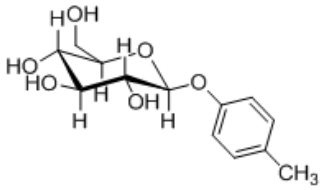


Fig. 1. Constitutional formula of 4-methylphenyl-O-β-D-glucopyranoside

Investigation of thermal stability was conducted using TG-DSC-MS on SDT Q600 V20.9 Build 20 synchronous analyzer. The analysis was performed in the temperature range of 25–600 C° under an inert argon atmosphere (100 ml / min). The heating rate was 5°C / min. Sample weight for TG-DSC-MS was 15,76 mg.

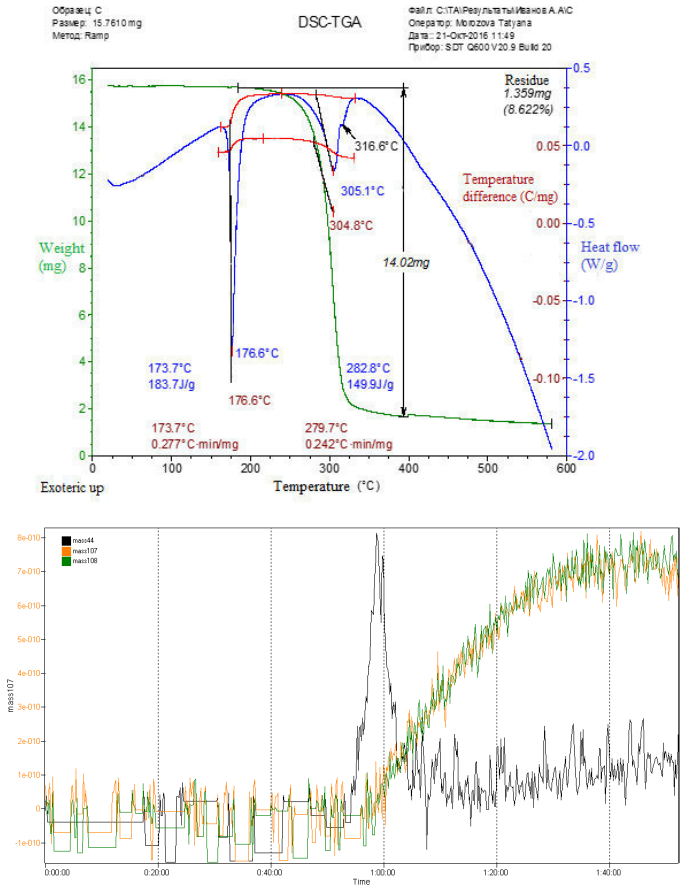


Fig. 2. TG-DSC and MID result of 4-methylphenyl-O-β-D-glucopyranoside

Experimental part. TG-DSC method provides defining the change in the sample mass and registers the effects of thermal processes at the same time. Also the tandem system of thermogravimetric equipment with mass detector allows us to determine simultaneously molecular ions of gaseous products. This allows us not only to determine the qualitative composition of the gaseous products, but also to know the temperate of the thermal decomposition of the substance.

It is shown in the thermograms that the decomposition process goes in one stage. It is obvious from the compound thermogram (Fig.2) that in the temperature range of 25–100°C the variability of mass indicating the

absence of crystal water is observed. The decomposition process starts immediately after melting the sample at 177°C (T_{melt}=178°C [5]). The decomposition process goes in one stage in the temperature range of 230–330°C. It should be said that the process is registered in the gaseous phase p-cresol (M_r=108 g/mol) and acetic aldehyde (M_r=44 g/mol). This fact indicates the simultaneous decomposition of the glycoside to the corresponding p-cresol and levoglucosan. Simultaneously p-cresol exhale with decomposition of the glycoside (T_r=201°C[6]) and levoglucosan at this temperature rapidly decomposes to form acetaldehyde (M_r=44 g/mol). Because of this fact the glycoside has rather high decomposition temperature of all of these processes are very intensely and simultaneously, does not allow dividing them into graphs.

Conclusion.

- The thermal stability of the compounds was studied by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, equipped with a mass detector (DSC-TG-MS). From the obtained date we can draw a conclusion, that the substance is heat-proof to a temperature of 177°C. Compound decomposition temperature is quite comparable to the decomposition temperature of modern diuretics: furosemide (T_{dec} = 200 ° C), amiloride (T_{dec} = 135 ° C) and spiranolacton (T_{dec} = 200 ° C [7]) indicating a sufficient stability of the studied substances to pharmaceutical products.
- Summarizing data will help develop an optimal process scheme for producing pharmaceutical shape. Also dates allow the development of methods for quality control and authenticity of the substance of TG method [8]. Assumptions mechanism of thermal decomposition can help ascertain chemicals markers, which allows developing the analytical approaches for quality control of substance during storage.

REFERENCES

1. Wile D. Diuretics: a review (2012). Annals of Clinical Biochemistry. 49 (5), pp. 419-431
2. Crowson M.G., Patki A., Tucci D.L. (2014).A Systematic Review of Diuretics in the Medical Management of Ménière's Disease, Otolaryngology - Head and Neck Surgery (United States), no 5, pp.824–834;
3. Roush G.C., Kaur R., Ernst M.E. (2012) Diuretics: A Review and Update.
4. Wile D. Diuretics: a review. Annals of Clinical Biochemistry., no 49 (5), pp. 419–431
5. Sica D.A. (2004) Diuretic-related side effects: development and treatment. Journal of clinical hypertension (Greenwich, Conn.), no 9, pp. 532–540;
6. Wouters L. (2013) Diuretics: Pharmacology, therapeutic uses and adverse side effects., pp. 1–143
7. Lee Y.S., Rho E.S., Min Y.K., Kim B.T., Kim K.H.(2001) Journal of Carbohydrate Chemistry Volume 20, Issue 6, , pp. 503–506.
8. Ramart-Lucas (1935) Rabate Bulletin de la Societe Chimique de France, vol. 2–5, pp. 1596,1605.

POROUS COVALENT ORGANIC POLYMERS USED IN LUMINESCENCE ANALYSIS METHOD

V.O.Marchenko

Linguistic advisor: Senior lecture O.P. Kabrysheva

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vom5@tpu.ru

ПОРИСТЫЕ КОВАЛЕНТНЫЕ ОРАГНИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В ЛЮМИНИСЦЕНТНЫХ МЕТОДАХ АНАЛИЗА

В.О.Марченко

Лингвистический консультант: Старший преподаватель О.П. Кабрышева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vom5@tpu.ru

Аннотация. *В последнее время химическая промышленность развивается колоссальными темпами, вследствие чего активно растёт объём применяемых химических продуктов, которые в свою очередь приводят к загрязнению почвы, водных биологических систем и окружающей среды. Для контроля качества окружающей среды используются различные методы анализа, мы решили рассмотреть один из наиболее быстрых и чувствительных методов, люминесцентный. Поэтому мы решили получить пять различных образцов пористых ковалентных веществ, которые могут быть использованы, как анализаторы при люминесцентном методе.*

Introduction. Nowadays the luminescent method of research, characterized by high sensitivity and speed, so it is more widely used in the veterinary-sanitary inspection and epidemiological surveillance.

The luminescent method of analysis covers a wide range of methods for the determination of various objects from simple ions and molecules to macromolecular compounds and biological objects. The object or its derivatives are detected by luminescence.

The quantitative luminescent analysis is based on the dependence between the luminescence intensity and the concentration of the luminescent substance. At low concentrations of the substance in the solution luminescence intensity is proportional to its content. At high concentrations of luminescent substance, violation of the proportions is observed. Quantitative fluorescence analysis technique includes the empirical determination of the relationship between the concentration of the test substance and the intensity of luminescence. The same dependence for a series of standard solutions with the given amount of analyzed substance has to be preset. According to the data obtained from measuring a series of standard solutions, the calibration curve is obtained. Whereby the sample solution on the luminescent emission intensity determining concentration of the substance therein. A number of methods of quantitative fluorescence analysis don't use a pre-defined calibration schedule, but the luminescence intensity of a standard solution is determined through the analysis.

The advantage of the methods of luminescent analysis is a very high sensitivity. Thus, a fluorescein dye can be detected by its luminescence when its concentration in the solution is about 10^{-8} mol / liter, and the absorption of light with a spectrophotometer occurs only at the concentrations of 10^{-5}–10^{-6} mol / liter. By

measuring the intensity of the luminescence solution with the given concentration of the substance, it is possible to determine the concentration of the substance in the test solutions. Another advantage of luminescent methods of analysis is that they are more tangible when working with multicomponent media, if analyzed substance or at least a region of the spectrum luminesces (it can be identified by means of optical filters), in which it mainly luminesces. For this purpose, photovoltaic fluorometers are used.

Luminescent techniques are divided into two groups:

1. The techniques based on their own observation of the luminescence of the analyzed substance (varietal analysis);

2. The techniques based on the observation or occurrence of luminescence quenching by the interaction of the analyzed substance with a reagent (fluorescent chemical analysis).

Between the two groups of analysis - varietal and chemical there is no sharp boundary, as the chemical luminescence analysis, when used as a rapid method, to a large extent becomes varietal and vice versa.

As the source of ultraviolet rays a special incandescent lamp or a discharge lamp is used.

Experimental material and procedure. The following results were derived from Lin Guo & Dapeng Cao [2]. The covalent–organic materials (COM) become better candidates as luminescent probes owing to their rich extended systems and high hydrothermal stability. A series of conjugated microporous polymer materials (CMP) have been synthesized and can be used as luminescent probes for the detection of reactive NO_x gases and oxidative ions.

Here, by tuning the ratios of two monomers of 1,3,6,8-tetrabromopyrene (TBP) and 1,3,5-tris-(4-bromophenyl) benzene (TBB), a series of porous covalent–organic polymers (COPs) is synthesized by using the Ni-catalyzed Yamamoto reaction. The resulting COP materials exhibit strong luminescence with wide emission peaks ranging from 533 up to 815 nm, also color tailoring can be achieved. Moreover, these porous COPs also exhibit high sensitivity and selectivity for sensing of nitroaromatic explosives and metal ions.

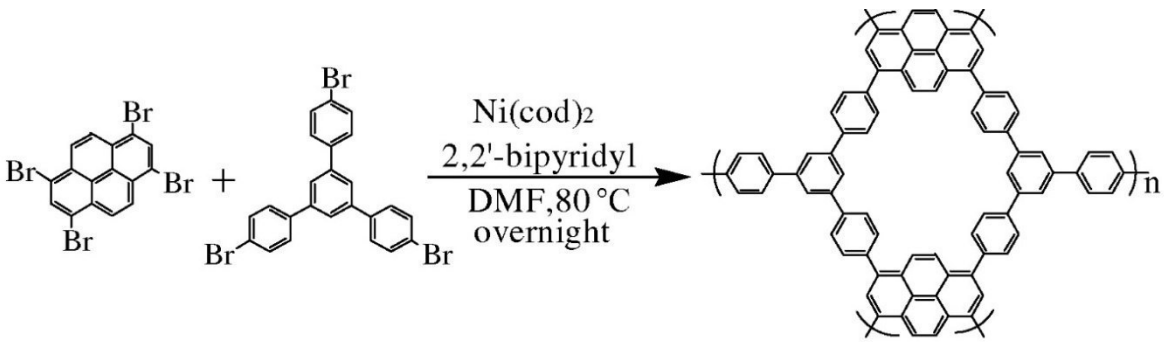


Fig. 1. Synthetic route to the COPs by using 1,3,6,8-tetrabromo pyrene (TBSP) and 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene (TBB) as double monomers via the nickel-catalyzed Yamamoto-type

The synthetic scheme of the COPs is shown in Fig. 1 The five COP samples were synthesized in five different monomer ratios 2 : 3, 1 : 1, 3 : 2, 4 : 1 and 9 : 1 by using the Ni-catalyzed Yamamoto reaction.

For convenience, the five COPs are marked as COP-61, COP-62, COP-63, COP-64 and COP-65, respectively.

The solid-state photoluminescence (PL) spectra of the five COPs at room temperature are shown in Fig. 2 and the detailed excitation. Compared to TBB (the luminescence intensity of TBB is very weak and only 72), the

luminescence intensity of the five COPs exhibits an increase of several orders of magnitude (in particular, COP-61 reaches 5500). Moreover, the emission peaks of the five COPs show a significant red-shift. The observation above may be attributed to the formation of extended π conjugation in the COPs. As shown in (Fig. 2), COP-61, COP-62 and COP-63 show a single emission peak of 533, 543 and 555 nm when excited at 344 nm, whereas COP-64 presents a broad peak located at 655 nm upon excitation at 469 nm. Interestingly, COP-65 shows a broad emission peak at 815 nm when excited at 532 nm, which is much longer than the emission peaks of all previously reported porous organic materials.

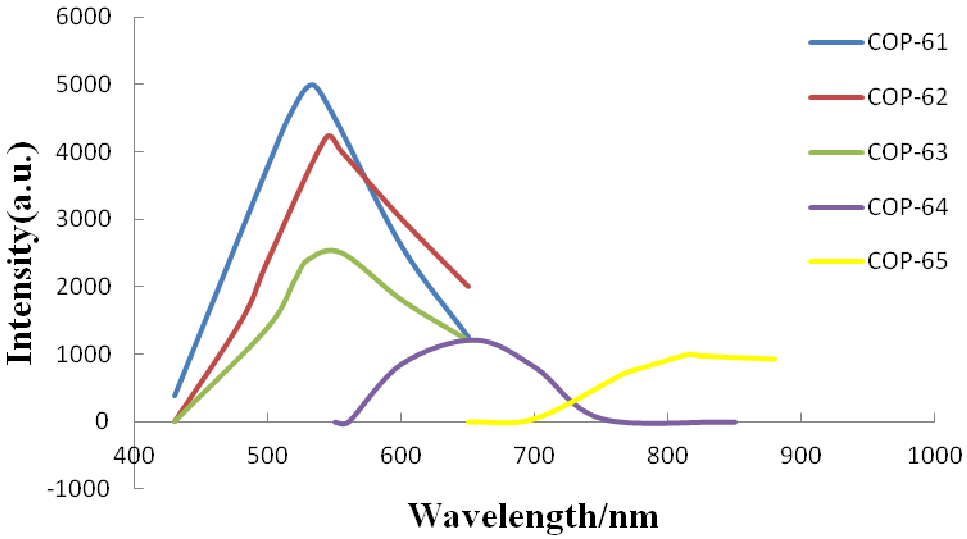


Fig. 2. PL spectra of the five solid COP materials

All the five COPs show strong solid state fluorescence with wide emitting colors ranging from yellow-green (COP-61), to light yellow green (COP-62), yellow (COP-63), orange (COP-64) and red (COP-65).

Conclusion. A series of porous covalent organic polymers (COPs) were synthesized using the Ni-catalyzed Yamamoto reaction. By adjusting the reactive ratios of two monomers, color diversity of the resultant COP samples was successfully achieved. Interestingly, the emission peaks of these porous COP samples cover a wide color range from 533 up to 815 nm. Further study indicates that these porous COPs can serve as luminescent sensors for highly sensitive and selective sensing of nitroaromatic explosives and metal ions. These materials might also find more applications in photocatalysis, organic electronics and medical imaging.

REFERENCES

1. Pilipenko A. T., Pyatnitskiy I. V. Analytical chemistry. Book 1 — M.: Chemistry, 1990. — pp. 359-360.
2. Lin Guo & Dapeng Cao (2015, September 7). Color tunable porous organic polymer luminescent probes for selective sensing of metal ions and nitroaromatic explosives // Journal of Materials Chemistry C, no. 33, pp. 8490-8494. Retrieved February 20, 2017, from Royal Society of Chemistry database.

CHEMICAL SHIFTS IN ^{1}H AND ^{13}C NMR SPECTRA OF SOME ARYLUREAS AND THEIR DERIVATIVES

A.A. Sorvanov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: wellitson@gmail.com

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ В ЯМР ^{1}H И ^{13}C СПЕКТРАХ АРИЛМОЧЕВИН И НЕКОТОРЫХ ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

А.А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: wellitson@gmail.com

Аннотация. Для более полного представления о влиянии природы различных заместителей на изменение химических сдвигов в спектрах ЯМР биологически активных соединений и полупродуктов их синтеза были записаны и интерпретированы спектры ЯМР ^{1}H и ^{13}C ряда арилмочевин и их производных **1–5** в растворах ДМСО и ДМСО-d_6. Дана попытка объяснить влияние природы гетероатома на сигналы углеродных атомов ароматических фрагментов молекул. Зафиксирована зависимость химических сдвигов протонов аминогруппы от структурных изменений.

Introduction. In the past two decades, the simple urea related systems have received exhaustive attention with respect to their pharmacological activity. A large number of urea derivatives and its related compounds (e.g., thiourea and guanidine) have been synthesized and found application as agrochemicals, dyes for cellulose fibers, antioxidants in gasoline, resin precursors, and synthetic intermediates especially with particular focus on carbamates and isocyanates obtainment. Moreover, several of urea derivatives have displayed a wide spectrum of biological activity. The pharmacological potency of the mentioned compounds has received significant attention for their applications as HIV-1 protease inhibitors (Human immunodeficiency virus), antidiabetic, antineoplastic, antihypertensive, antipsychotic, antidiuretic, and antibacterial agents [1–4]. ^{1}H and ^{13}C NMR spectra serve as a primary tool used by chemists to perform the structure elucidation of their products on a routine basis. However, complete and systematic analysis of chemical shifts in substituted ureas remains unaccomplished. The research targets of the current work are a) to show data obtained from experimental NMR spectra and b) to perform a number qualitative observations accompanied by a brief discussion of the latter.

Experimental. All compounds were synthesized and purificated manually according to the standard strategy [5,6]. For NMR experiments, the probes of all compounds were dissolved, transferred to a standard NMR capillary, and measured at room temperature. Proton nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) spectra were recorded in DMSO-d_6 on Tesla BS-567A spectrophotometer (100MHz). Carbon nuclear magnetic resonance (^{13}C NMR) spectra were recorded on Tesla BS-567A (25,14 MHz). All chemical shifts were measured in parts

per million downfield from Me_4Si (TMS) as an internal standard. ^{13}C NMR were recorded with no proton decoupling.

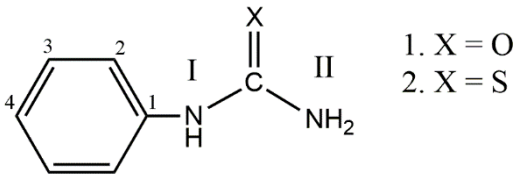


Fig. 1. Compounds 1,2

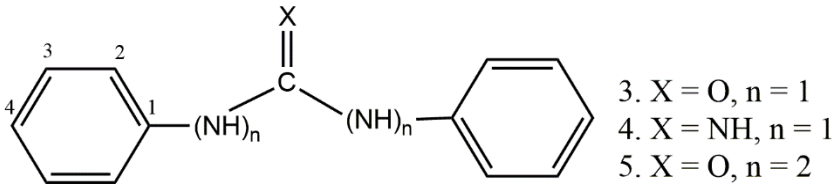


Fig. 2. Compounds 3–5

Results and discussion. Table 1 provides ^{1}H and ^{13}C Chemical shifts for compounds **1–5**.

Table 1

^{13}C and ^{1}H chemical shifts for arylureas and their derivatives

№	^{13}C NMR chemical shift, (Δ, ppm, relative to TMS), DMSO					^{1}H NMR chemical shifts (Δ, ppm, relative to TMS), DMSO-d_6				
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C=X	H_{ortho}, d	H_{meta}, t	H_{para}, t	NH (I)	NH_2 (II)
1	140,97	118,03	128,72	121,32	156,35	7,66	7,11	7,11	8,77	6,45
2	139,10	123,26	128,86	124,68	181,15	7,34	7,40	7,55	9,92	7,62
3	139,85	118,41	128,87	121,92	152,69	7,72	7,52	7,19	8,89	8,89
4	143,82	120,57	128,73	120,24	148,14	7,44	7,40	7,08	7,87	8,44
5	138,63	112,28	128,27	149,33	149,33	7,39	6,98	6,21	7,75	8,51

Analysis of the spectroscopic data for the examined compounds allowed us to make some qualitative observations. Firstly, C(1), C(2), C(4) have proved to be the most sensitive to structural alterations in between aromatic carbon atoms of compounds **1–5**. The differences between the largest and the smallest chemical shifts values in a data set are: ΔC(1) = 5,19 ppm; ΔC(2) = 10,98 ppm; ΔC(4) = 6,05 ppm. At the same time, for meta carbon atom C(3) this value has made only ΔC(3) = 0,6 ppm, which is relatively characteristic of monosubstituted benzenes [7]. The carbon atoms C(2) and C(4) in phenylthiourea **2** are strongly downfielded – when compared to those in other compounds. The signals of the same carbon atoms in the diphenylhydrazide **5** manifest weak diamagnetic shift. Notable shielding of C(2) and C(4) of diphenylhydrazide **5** in comparison with compounds **1–4** is obviously determined by fact that nitrogen π-electron pair delocalization towards phenyl ring and C=X groups takes place in **1–4**. Therefore, mesomeric effect of nitrogen on aromatic ring becomes reduced. This circumstance is reflected by a relative – in comparison with substituted anilines [8] – deshielding of

positions C(2) and C(4). At the same time, analogous nitrogen atom did not tie up with C=X group, and thus, its lone pair participates in mesomeric effect much more actively – due to non-competitive conditions. Chemical shifts of atoms C(1)-C(4) are relatively close to chemical shifts of the similar atoms in aniline [8].

Besides, it is worth mentioning that the ipso-atom C(1) of guanidine **4** is highly descreened for compounds **1–3,5** where chemical shifts of the C(1) fluctuate within a close band.

It is well known that transition from oxygen-containing compounds to their thio-analogues leads to a downfield shift. The same effect can be observed for phenylthiourea **2** (in comparison with phenylurea **1**).

As it can be seen from the spectroscopic data, the nature of heteroatom has enormous influence on carbon's atom within C=X group chemical shift. Shifts alternate according to the following order: C=S > C=O > C=N. The range of alteration is equal to 33,01 ppm.

In the ^{1}H NMR spectra, chemical shifts of protons in ortho-, meta- and para- phenyl ring positions display slight differences – as distinct from ^{13}C NMR spectra. Yet, it must be noted that amino proton connected to aromatic structure is vulnerable to structural variations in the "bridge-type" component of compounds **1–5**. The most distinct shift of proton attached to a nitrogen is caused by C=S group (exactly the same impact is observed for CF_3CO- group in the N-phenyl-N'-trifluoroacetylurea [9]). Chemical shift of amino proton for compounds **4–5** is decreased by nearly 1 ppm – compared to arylureas.

REFERENCES

1. Vega-Pérez J.M. et al. (2012). Isoprenyl-thiourea and urea derivatives as new farnesyl diphosphate analogues: Synthesis and in vitro antimicrobial and cytotoxic activities [Electronic version]. Eur. J. Med. Chem., no. 58, p. 591–612.
2. Kim I.H. et al. (2007). 1,3-Disubstituted ureas functionalized with ether groups are potent inhibitors of the soluble epoxide hydrolase with improved pharmacokinetic properties [Electronic version]. Journal of medicinal chemistry, no. 50, p. 5217–5226.
3. Bakibaev A.A. (1996) Urea in Organic Synthesis. Part 11. Reactions of Arylcarbinols with Urea to Synthesize Biologically Active Arylmethylurea Derivatives. Zh. Org. Khim., T. 32, no. 10, p. 1486–1490.
4. Bakibaev A.A. et al. (1994). Synthetic anticonvulsants, antihypoxic agents, and inducers of the liver monooxygenase system. Pharmaceutical Chemistry Journal, Vol. 28, no. 3, p. 168–169.
5. Vishnyakova T.P., Golubeva I.A., Glebova E.V. (1985). Substituted Ureas. Methods of Synthesis and Applications // Russ. Chem. Rev., no. 54 (3), p. 249–261.
6. Buehler C.A., Pearson D.E. (1977). Survey of Organic Synthesis. NewYork: Wiley, 592 p.
7. Vereschagin A.N. (1987). Inductive Effect (Induktivnyi effect). M: Nauka, 32 p.
8. Bradamante S., Pagani G.A. (1980). Substituent effect treatment of interactions between contiguous functionalities G-X. 2. Remote response to polar-inductive and mesomeric influence of X on G = -O- and -NH- [Electronic version]. J. Org. Chem., Vol. 45, no. 1, p. 114–122.
9. Giffney C.J., O'Connor C.J. (1975). Substituent effects on the NMR spectra of substituted acetanilides and phenylureas [Electronic version]. Journal of Magnetic Resonance, Vol. 18, Issue 2, p. 230–234.

ИЗУЧЕНИЕ АКТИВНОСТИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ К ОБРАЗОВАНИЮ ЖЕЛЕЗООРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ

А.Р. Алпысова

Научный руководитель: к.х.н. С.М. Сергазина

Кокшетауский государственный университет им. Ш. Уалиханова

Казахстан, г. Кокшетау, ул. Акана сери 24, 020000

E-mail: anar_kz@bk.ru

STUDY OF DRINKING WATER ACTIVITY TOWARDS THE FORMATION ORGANOFERRIC COMPLEXES

A.R Alpysova

Scientific Supervisor: Cand. of chemistry S.M Sergazina

Sh. Ualikhanov Kokshetau State University

Kazakhstan, Kokshetau, st. Akan Seri 24, 020000

E-mail: anar_kz@bk.ru

Abstract. *The article considers one of the methods of the study of drinking water activity towards the formation of organoferric complexes that helps to solve the problem of asiderotic anemia.*

Введение. Учеными отмечено, что основной проблемой в освоении дальних рубежей космоса будет являться потеря костной системой астронавтов кальция и снижения уровня гемоглобина в крови [1].

В Казахстане стоит острая проблема с заболеваемостью населения железодефицитной анемией [2]. На наш взгляд, выше указанные проблемы могут быть на прямую связаны с качеством и свойствами питьевых вод, потребляемых населением и космонавтами.

Исследования влияния на организм человека питьевых вод, обработанных различными физическими полями, показывают, что питьевые воды могут влиять на содержание гемоглобина в крови [3,4].

Исходя из проблем потребления качественной питьевой воды целью исследования стало: изучить активность питьевой воды к образованию железоорганических комплексов.

Объекты исследования: вода из скважин месторождений подземных вод Букпа, Кулагер-Арасан, Кенетколь, а также вода, полученная из аппарата по очистке воды.

Способ обработки воды красными лазерным светом существенно влияет на образование в воде железоорганических комплексов. На этом явлении необходимо остановиться подробнее, так как оно открывает новый взгляд на роль воды в водно-солевом обмене и в усвоении организмом микроэлементов, в том числе железа, важного элемента для кроветворения.

В присутствие лигандов (растворенных органических веществ), склонных к комплексообразованию, содержание растворимых органических соединений окисного железа (Fe^{+3}) в воде увеличивается с повышением прочности связи «железо-лиганд». Представляется возможным по

изменению концентрации растворенных соединений железа в водном растворе оценивать прочность комплексов с окисным железом.

Материалы и методы исследования. Для проведения исследования взят нетрадиционный метод в изучении свойств питьевых вод, который используется в теплоэнергетике для оценки воздействия воды на трубы теплоцентралей. Данный метод разработан и запатентован Н.А. Белоконовой, доцентом, доктором технических наук Уральского государственного медицинского университета [5].

Принцип метода заключается в следующем: образцы исходных вод, обработанных лучами красного лазерного света и лучами ультрафиолетового света (УФ), исследовались на содержание органических комплексов с окисным железом; затем в образцы помещалась металлическая пластинка, и через некоторое время определялось содержание образовавшегося органического комплекса с растворенным из пластинки Fe^{+3} *(рис.1).*

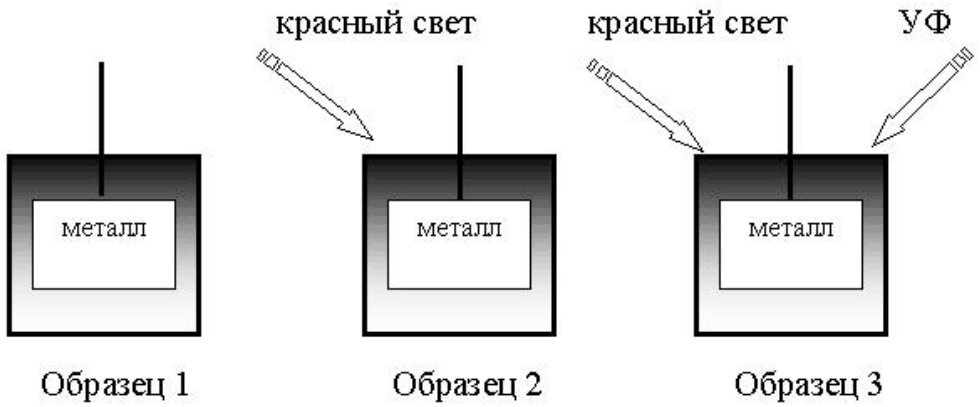


Рис. 1. Оценка химической активности воды по отношению к железу

Способность органических соединений к комплексообразованию оценивалась по значению коэффициента активности k_a. Химическая активность органических соединений рассчитывалась по аттестационной методике: «Методика определения химической активности органических соединений в пробах питьевых и природных вод спектрофотометрическим методом», свидетельство об аттестации 224.01.03.168/2003.

В диапазоне значений коэффициента k_a от 0 до + n, чем больше n, тем в большей степени органическое соединение проявляет химическую активность к образованию растворимых комплексных соединений с железом. В диапазоне значений коэффициента от 0 до – n, чем меньше значение n, тем меньше химическая активность органического соединения к образованию растворимых соединений с железом.

Результаты. Выявленное свойство может быть важным в биохимических реакциях, протекающих на клеточном уровне. А также следует рассмотреть данное свойство, применяя этот метод на других водах. Химическая активность воды, обработанной красным светом и УФ несколько ниже, но сопоставима с активностью исходной воды. Резко отличается по анализируемому свойству вода, обработанная красным светом: k_a = -9,5. Необходимо отметить, что дополнительная УФ обработка

питьевой воды возвращает химическую активность органического соединения к активности исходной воды *(рис. 2)*.

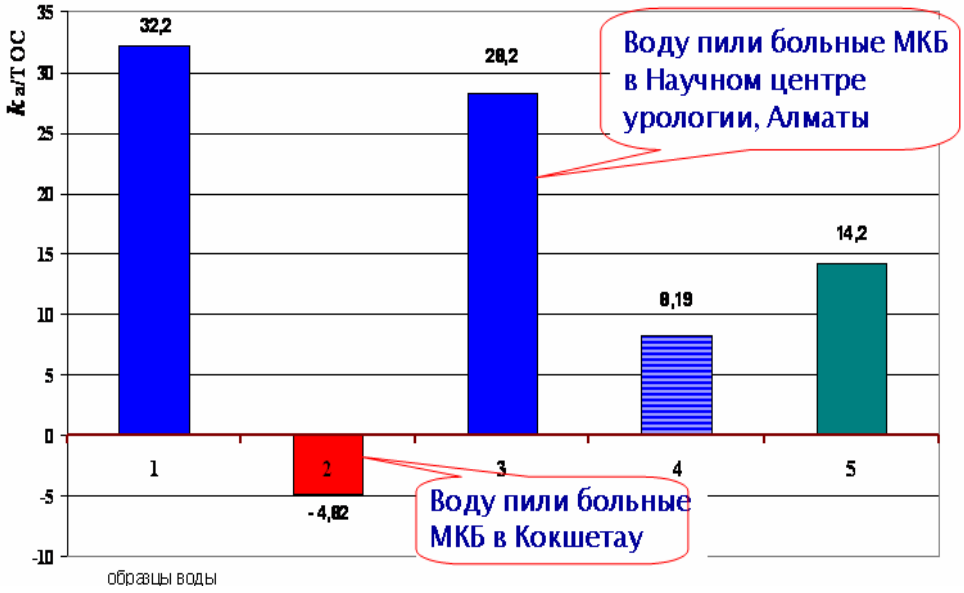


Рис. 2. График химической активности воды по отношению к железу Fe^{+3}

Вывод. Можно сделать вывод: красный свет не способствует формированию в воде органических соединений с окисным железом, которое плохо усваивается организмом человека. Исследование показывает, что можно производить питьевую воду, способствующую нормализации содержания гемоглобина в крови.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блох А.М. Структура воды и геологические процессы. Издательство «Недра».1969. – 216с.
2. Тажибаев Ш.С. Обзор проблем анемии в Казахстане// Здоровье и болезнь. Материалы Международной научно- практической конференции «Питание и здоровье». – Алматы, 2009г. – С.184–189.
3. Вода - космическое явление. Кооперативные свойства. Биологическая активность. Под редакцией Рахманина Ю.М. Кондратова В.К. – М: РАЕН, 2002. – 427с.
4. Пятов Е.А. Опыт улучшения физиологических свойств природных питьевых вод в свете реализации Концепции устойчивого развития Казахстана// Труды: Международная научно- практическая конференция «Вода: ресурсы, качество, мониторинг, использование и охрана вод». – Алматы, 2008. – С. 29–31.
5. Белаконова Н.А, Калиниченко И.И., Пятов Е.А., Антропова О.А. Определение устойчивости и биологической активности органических соединений железа (II, III) в водных растворах. //Вестник уральской медицинской академической науки. – 2010. – №2(30). – С.86–88.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПЛАНИРОВАНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДИК СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ГЕОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ

Д.Е. Бабенков, Ю.Е. Салосина, Ю.А. Повесьма
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.И. Отмахов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: denis_babenkov@list.ru

THE USE OF MODELING AND EXPERIMENTAL DESIGN TO CREATE SPECTRAL ANALYSIS TECHNIQUES OF GEOLOGICAL OBJECTS

D.E. Babenkov, Yu.E. Salosina, Yu.A. Povesma
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Otmakhov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: denis_babenkov@list.ru

Abstract. *Our investigation will be very useful for geologists, because they find themselves in situation when they don't have enough information about the object very often. In these cases they use a lot of geochemical indicators to complete the picture. These indicators are different element and isotopic ratios. Therefore reliable information about concentration of elements is very important. Arc spectral emission analysis has some advantages in this area, because it can analyze solid objects without dissolution. In this reason it is very relevant to create techniques for analysis of geological objects especially for this method. To achieve successful metrological characteristics we have used experimental design, because it allows to obtain optimal indexes of analysis and to calculate relations of these indexes from parameters of analysis. The optimal indexes of analysis parameters were obtained and checked.*

Введение. Анализ геологических объектов актуален, поскольку является ключевым инструментом в поисках полезных ископаемых, а также необходим для получения информации о климатических обстановках, условиях формирования пород и изучения механизмов процессов, проходящих в литосфере. Так, например, использование геохимических индикаторов является наиболее простым способом сопоставления пластов в случае, если они являются «пустыми», т.е. не несут в себе остатков органических веществ.

Горные породы являются наиболее сложными в изучении в связи со сложным минеральным составом, где одно вещество может быть представлено в различных изоморфных и полиморфных модификациях. К тому же данные объекты зачастую содержат множество основных, матричных, и примесных компонентов. Всё это в сумме оказывает существенное влияние на результаты анализа. Данный тип влияния в значительной степени осложняет получение достоверных данных об объекте, поэтому создание методик анализа в этой области является важной задачей. Метод дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии (ДАЭС) позволяет работать с твердотельными образцами, что исключает необходимость «мокрой» пробоподготовки. Это весомое преимущество, поскольку растворение таких сложных образцов зачастую носит многостадийный характер, негативно сказывающийся на

достоверности результатов анализа. Также в ходе разложения возможно внесение в пробу примесей из используемых реагентов.

Создание такой методики очень трудоёмко, поскольку связано с множеством факторов, зачастую от аналитика не зависящих. К ним можно отнести особенности метода анализа в целом, особенности работы прибора, тонкости его настроек, индивидуальность анализируемого образца, выбранные режимы съёмки и т.д. Однако фокусировка на ключевых моментах, опора на существенную теоретическую базу и понимание логики принципов метода позволяют разобраться в данной проблеме. Нам удалось выделить основные вариативные параметры анализа, которые влияют на его результат. А чтобы выбрать в большую или меньшую сторону, и в какой степени, их необходимо изменить мы воспользовались планированием эксперимента [1, 2]. Использование данной процедуры позволяет составить определённую план-схему анализа, выделить параметры, которые в большей степени влияют на анализ, и оценить их значимость и влияние на тот или иной метрологический показатель в конкретном случае. Не менее важно, что планирование эксперимента позволяет выявить не только характер зависимости отклика от условий проведения анализа, но и смоделировать полиномиальное уравнение этой зависимости с учётом взаимного влияния параметров друг на друга.

Экспериментальная часть. В нашем эксперименте в качестве объекта анализа был использован стандартный образец гранодиорита GSP-2 (США, Колорадо). В качестве основных параметров для варьирования были выбраны: степень разбавления пробы графитом (X_1), обжиг пробы в процессе съёмки (X_2), концентрация вводимого в пробу носителя NaCl (X_3), сила тока в дуге (X_4) и время экспозиции (X_5). План эксперимента представлен в таблице 1.

Таблица 1

План-схема дробного факторного эксперимента с дробностью реплики 1/2 и пятью варьируемыми параметрами

№ опыта	X_1 Разбавление пробы	X_2 Обжиг в съёмке, с	X_3 Концентрация носителя, %	X_4 Сила тока, А	$X_5(X_2X_3)$ Экспозиция, с
1	10x	2	1	$\overline{15}$	15
2	10x	2	1	$\overline{15}$	15
3	100x	2	1	20	15
4	100x	2	1	20	15
5	10x	0	1	20	30
6	10x	0	1	20	30
7	100x	0	1	$\overline{15}$	30
8	100x	0	1	$\overline{15}$	30
9	10x	2	5	$\overline{15}$	30
10	10x	2	5	$\overline{15}$	30
11	100x	2	5	20	30

Таблица 1 (Продолжение)

12	100x	2	5	20	30
13	10x	0	5	20	15
14	10x	0	5	20	15
15	100x	0	5	$\overline{15}$	15
16	100x	0	5	$\overline{15}$	15

Таким образом, в ходе дробного факторного эксперимента с дробностью реплики 1/2 и пятью варьируемыми параметрами, откликом в котором послужила относительная погрешность измерений (P=0,95, f=5) в условиях повторяемости, было показано следующее:

1) Оптимальная степень разбавления пробы графитовым порошком – в 20 раз.
2) Оптимальное время обжига пробы в процессе анализа – 1с.
3) Концентрация носителя – 1,5–2%.
4) Сила тока – 17–20 А.
5) Время экспозиции – 25–27 с.

Поскольку оптимальное значение относительной случайной погрешности измерений выбиралось одновременно для ряда элементов, то подбор оптимумов осуществлялся эмпирическим путём, опираясь на полученные в ходе эксперимента корреляционные уравнения. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Значения варьируемых параметров для возможных оптимумов анализа

№ п/п	X_1 Разбавление пробы	X_2 Обжиг в съёмке, с	X_3 Концентрация носителя,	X_4 Сила тока, А	$X_5(X_2X_3)$ Экспозиция, с
1	22,67	1,09	2,04	17,23	24,45
2	17,49	1,09	1,61	16,80	26,92

Исследования проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования «Аналитический центр геохимии природных систем» Национального исследовательского Томского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовский Г.И., Филаретов Г.Ф. Планирование эксперимента. – Минск: Изд-во БГУ, 1982. – 302 с.
2. Ермаков С. М. Математическая теория планирования эксперимента. – М: Наука, 1983. – 392 с.
3. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1–II. С. 82–85.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГРАДАЦИИ ТРАССЕРОВ

А.А. Билялов
Научный руководитель: профессор, д.г.-м.н. И.В. Гончаров
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: 1asdf75@gmail.com

STUDY OF TRACERS DEGRADATION

A.A. Bilyalov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.V. Goncharov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: 1asdf75@gmail.com

Abstract. *Tracer studies have long been known as a method for the determination of hydrodynamic connection between the wells or the filtration properties of reservoir rocks to determine the effectiveness of the support system of reservoir pressure at oil fields. In this paper we considered the influence of the composition of the formation water on the detection and stability of the most commonly used indicators in our studies, such as nitrate ions, phosphate ions, urea and thiourea. Instead of the traditional tracers have been proposed new substances that have a low detection limit and are more stable in the formation water.*

Введение. Трассерные или индикаторные исследования давно известны в качестве метода определения гидродинамической связи между скважинами, фильтрационных свойств пород - коллекторов с целью определения эффективности системы поддержки пластового давления на нефтяном месторождении. Сложный компонентный состав пластовой воды, биодеградация и температурное воздействие могут отрицательно сказаться на времени жизни трассеров. Лишь небольшое количество работ посвящено данной тематике.

Было рассмотрено влияние состава пластовой воды на определение и устойчивость наиболее часто применяемых индикаторов в отечественных исследованиях, таких как нитрат - ионы, фосфат - ионы, карбамид, тиокарбамид [1]. Вместо традиционных трассеров предложены новые вещества, которые имеют низкий предел детектирования и являются более стабильными в пластовой воде[2].

Цель данной работы – изучить влияние состава воды на устойчивость ряда трассеров. Для исследования была взята пластовая вода с одного из месторождений Западной Сибири.

Материалы и методы исследований. Готовили растворы пластовой и дистиллированной воды с известной концентрацией трассеров и затем каждый день в течение одного месяца отбирали из емкостей с растворами пробы и определяли содержание искомых компонентов. Стеклянные емкости с растворами хранились при стандартных условиях: t = 20 ^{o}C, p = 101,3 кПа в недоступном для света месте.

Концентрацию веществ определяли на спектрофотометре HACH LANGE DR 3900 а также на жидкостном хроматографе Agilent 1260 с диодно – матричным детектором. Подробнее методы определения описаны в Таблице 1.

Таблица 1

Методики для определения веществ

№	Компонент	Методика	Предел детектирования, мг/л
1	Нитрат – ионы	ПНД Ф 14.1:2.4 – 95	0,1
2	Фосфат – ионы	ПНД Ф 14.1:2.248-07	0,05
3	Флуоресцеин	ЛЮМЭКС М 05-04-2002	0,01
4	Карбамид	Взаимодействие с реактивом Эрлиха (пара-Диметиламинобензальдегид)	5
5	Тиокарбамид	Взаимодействие с пентацианоаквaферратом (III) натрия	0,1
6	2,3,4,5 - Тетрафторбензойная кислота	Длина волны детектирования λ = 210 нм Колонка Zorbax Eclipse XDB C18 150mm*4.6mm*5µm Скорость потока: 1 ml/min Изократический режим A:B = 60:40 A – Ацетонитрил B – Буферный раствор (0,1% H_3PO_4)	0,025
7	2,7 нафталиндисульфокислота	Длина волны детектирования λ = 210 нм Колонка Zorbax Eclipse XDB C18 150mm*4.6mm*5µm Скорость потока: 0,5 ml/min Изократический режим A:B = 60:40 A – Ацетонитрил B – Буферный раствор (0,1% Na_2HPO_4 ; 0,1% KH_2PO_4)	0,025

Результаты исследований на изменение концентрации в пластовой и дистиллированной воде представлены в таблице 2.

Таблица 2

Изменение концентрации трассеров в прошествии одного месяца с даты приготовления растворов

Вещество	В дистиллированной воде		В пластовой воде	
	Начальная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Начальная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л
Карбамид	100	99,75	104,88	103,48

Таблица 2 (Продолжение)

Нитрат – ионы	10	7,67	6,68	2,50
Тиокарбамид	17,07	12,96	20,25	20,01
Фосфат – ионы	6	5,98	6,48	6,27
Флуоресцеин	1	0,877	1	1,105
2,6-Нафталиндисульфокислота	5,01	4,972	5,0585	4,99
2,3,4,5–Тетрафторбензойная кислота	5,072	5,035	5,0046	4,92

Выводы. По данным из таблицы 2 можно заметить, что наименее устойчивыми являются нитрат – ионы и тиокарбамид в дистиллированной воде. Нитрат - ионы восстанавливаются до нитрит – ионов, что подтверждено результатами анализов на изменение концентрации нитрит – ионов, которая увеличивалась обратно пропорционально содержанию нитратов. В случае с тиокарбамидом, дистиллированной водой поглощался углекислый газ из воздуха, что изменяло pH до 5–6 (слабо – кислого), вследствие чего растворимость и определяемая концентрация уменьшились. Чего не произошло в пластовой воде при pH 8–9. Возможно влияние растворенного углерода, который может завышать измерения при фотометрическом определении [3]. Изменение концентрации для 2,3,4,5 – тетрафторбензойной кислоты и 2,6 нафталиндисульфокислоты незначительно и может быть связано с ошибкой оператора.

Таким образом, при планировании трассерных исследований рекомендуется проведение предварительных подготовительных работ на выявление совместимости веществ с пластовой водой, пластовыми условиями (P, t). В дальнейшем планируется провести исследования на определение устойчивости растворов используемых веществ к повышенному давлению, температуре а также исследования по выявлению адсорбции на поверхности разных типов керна.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколовский Э.В., Соловьев Г.Б., Тренчиков Ю.И. Индикаторные методы изучения нефтегазоносных пластов. – М.: Недра, 1986. – 157 с.
2. Leibundgut Ch., Maloszewski P & Külls, C Tracers in Hydrology. Wiley, Chichester, UK, 2009. – 432 p.
3. Zemel, B., Tracers in Oil Field 1994, New York: Elsevier.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДОГО КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАДМИЯ В РАСТВОРАХ

Г.А. Бурилова

Научный руководитель: доцент кафедры аналитической химии, к.х.н. С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: galina.burilova@mail.ru

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF CADMIUM WITH A SOLID COMPOSITE ELECTRODE

G.A. Burilova

Scientific Supervisor: Docent of Department of Analytical Chemistry, S.V. Shumar

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

E-mail: Galina.burilova@mail.ru

***Abstract**. The article presents the results of a study the possibility of potentiometric titration of the solution containing Cd (II) by the solution of sodium diethylditheocarbamate (DDTC-Na) using carbon composite electrode(CCE). The conditions for potentiometric determination of Cd (II) (working concentration range, pH, supporting electrolyte, working concentration range, frequency ultrasound).The titration curves were processed by the linearization method. This method is based on the transformation of the titration curve into a line of multiphase regression, whose parameters determine the equivalence point with high accuracy.*

Введение. Контроль, за содержанием кадмия в различных объектах окружающей среды возложен на физические и физико-химические методы анализа. Электрохимические методы анализа выгодно отличаются низкой стоимостью оборудования и высокой точностью анализа. Разработка способов анализа химических веществ с использованием новых сенсоров, расширение концентрационного диапазона определяемых концентраций, увеличение чувствительности и точности – актуальная задача потенциометрического анализа. **Цель работы:** изучить возможность использования твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения ионов кадмия (II) методом потенциометрического титрования. Полифункциональные свойства твердого композитного углеродсодержащего электрода(ССЕ) позволяют использовать его в различных методах электрохимического анализа (кулонометрия, вольтамперометрия, потенциометрия и др.). Данный сенсор имеет длительное время жизни без обновления поверхности, низкую стоимость, обладает возможностью объемной и поверхностной модификацией как проводящей, так и изолирующей фазы [1]. Ранее была установлена принципиальная возможность его использования для потенциометрического определения некоторых тяжелых металлов [2].

Материалы и методы исследования. Потенциометрическое титрование проводилось на pH метре/иономере ИТАН (Томьаналит г.Томск). Кривые потенциометрического титрования обрабатывали с помощью метода фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова, который позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физико-химические параметры системы. Данный

способ позволяет выбирать любые участки на кривых титрования для нахождения точки эквивалентности, даже в случае отсутствия выраженных скачков потенциала. Метод разработан на кафедре аналитической химии ТГУ, вычислительный алгоритм реализован программой DIFTTITR [3]. В качестве титранта для проведения осадительного потенциометрического титрования использовали диэтилдитиокарбамат натрия. В слабокислых, нейтральных и щелочных средах образуется $Cd(DDTC)_2$ малорастворимый комплекс белого цвета.

В качестве фоновых электролитов применяли растворы: нитрата калия, тартрата калия-натрия, ацетатный, фосфатный и аммиачные буферные растворы. Модельные растворы Cd(II) $1{,}9\times10^{-3}\div4{,}75\times10^{-5}$М готовили методом последовательного разбавления исходного стандартного раствора. Электродом сравнения служил насыщенный хлорид-серебряный электрод. В качестве индикаторного электрода исследовано поведение ССЕ.

Результаты и обсуждения. На рис.1 представлены кривые потенциометрического титрования модельных растворов кадмия(II) при различных значениях кислотности среды. Титрование в присутствии буферных растворов позволяет предотвратить побочные реакции гидролиза ионов кадмия(II), стабилизировать потенциал индикаторного электрода в сильно разбавленных растворах.

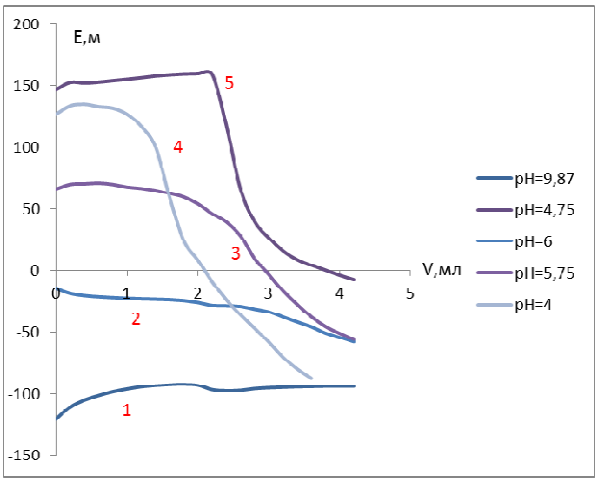


Рис. 1. Зависимость ЭДС электрохимической ячейки от концентрации ионов Cd (II) $1{,}9\times10^{-3}$ М Cd(II) при титровании 0,024 М раствором ДДТКNa, с использованием различных фоновых электролитов: 1-аммиачный буферный раствор(pH=9,87), 2-фосфатный буферный раствор(pH=6), 3-тартратный буферный раствор(pH=5,75), 4-без фона(pH=4),5-ацетатный буферный раствор(pH=4,75)

Наибольшие скачки потенциала в точке эквивалентности, и наибольшая чувствительность, обнаружены при проведении титрования в слабокислых и нейтральных средах. В сильно кислых средах pH<3 титрование кадмия (II) затруднено, вследствие разложения DDTC-Na. С увеличением кислотности среды высота скачка потенциала уменьшается, вероятно, это связано с образованием прочных аммиачных комплексов кадмия. В ходе проведенного эксперимента был установлен диапазон рабочих концентраций $1\times10^{-3}\div5\times10^{-5}$М. Погрешность потенциометрического определения кадмия(II) увеличивается с разбавлением раствора и не превышает 5,6% в указанном диапазоне концентраций, Sr колеблется в пределах от 0,001 до 0,037. В сильно разбавленных растворах увеличение погрешности определения связано с уменьшением чувствительности электрода, что приводит к уменьшению скачка

потенциала в области точки эквивалентности. Для оптимизации процесса титрования, увеличения скорости реакции, снижения адсорбции и как следствие улучшения аналитических характеристик электрода, было исследовано влияния ультразвука на электродные характеристики сенсора. На рис.2 представлены кривые титрования раствора Cd (II) с воздействием ультразвука и без него. Скачек потенциала на кривой титрования увеличивается после воздействия ультразвука, что приводит к увеличению точности определения и чувствительности.

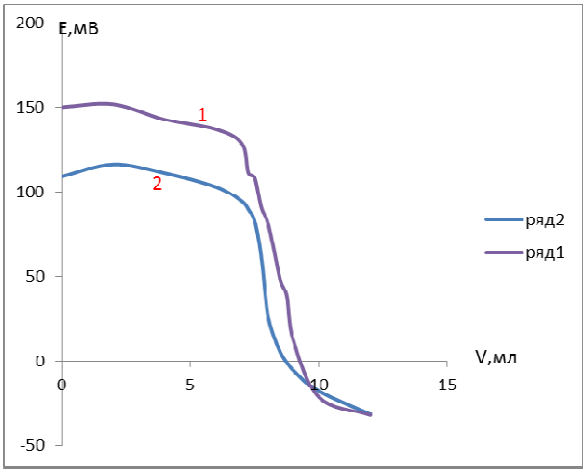


Рис. 2. Зависимость ЭДС электрохимической ячейки от концентрации ионов Cd (II) 4,75×10^{-5}М при титровании раствором DDTC-Na с концентрацией 1,1×10^{-4} М:1 - при воздействии ультразвука; 2- без воздействия ультразвука

В результате проведенного эксперимента обнаружено, что УЗ влияет на активацию поверхности электрода.

Выводы. В ходе работы изучили возможность использования твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения ионов кадмия (II) методом потенциометрического титрования, определены оптимальные условия определения кадмия(II) потенциометрическим титрованием с *DDTC-Na.* Использование ультразвукового воздействия приводит к увеличению скачка потенциала в точке эквивалентности, к изменению структуры осадка, увеличению скорости реакции, снижению адсорбции и очистке поверхности электрода и интенсификации процесса титрования в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Носкова Г.Н. Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: Автореф. Диссертация на соискание научной степени. Доктор химических наук – Томск, 2012. – 12 с.
2. Кузьминаская Е.А., Шумар С.В. Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использование твёрдых композитных электродов.//Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. – 2015.
3. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158 с.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ С ПРИВИТЫМИ СЛОЯМИ ХЕЛАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Е.А. Ващенко, Е.А. Пахнутова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.Г. Слижов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

ADSORPTION PROPERTIES OF SURFACES SILOCHROM C-120 GRAFTED ACETYLACETONATE LAYERS OF TRANSITION METALS

E.A. Vaschenko, E.A. Pakhnutova

Scientific Supervisor: Ph., D. Yu.G. Slizhov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: pakhnutovae@mail.ru

Annotation. *Studied the adsorption properties of the surface Silipor 200 and chemically modified on the basis of its sorption materials containing acetylacetonates, ethylacetoacetate, malonates of nickel. As test compounds were used n-alkanes (C_6-C_9) and the adsorbates whose molecules have different electron-withdrawing and electron donating properties. From the experimental data on the retention of adsorbates designed their differential molar heat of adsorption $\bar{q}_{dif,\,1}$, change the standard differential molar entropy $\Delta\bar{S}_{S1,\,C}$ and for polar adsorbates contributions $\Delta\,\bar{q}_{dif,\,1(spec)}$ for energy dispersive and specific interactions.*

В практике газовой хроматографии широко применяется модифицирование адсорбентов. Это позволяет направленно изменять химию поверхности хроматографических материалов, что расширяет круг решаемых аналитических задач.

Перспективными модификаторами являются комплексные соединения хелатного типа, ион металла в которых определяет формирование хелатного ансамбля и селективность через донорно-акцепторные взаимодействия, а органический лиганд – высокие кинетические характеристики и термостабильность материала [1,2]. Варьирование состава модифицирующего комплекса, а именно природы лиганда или металла, обеспечивает широкие возможности регулирования термической устойчивости, хроматографических свойств, скорости установления сорбционного равновесия, параметров десорбции и элюирования веществ. В связи с этим, проблема синтеза и исследования свойств хелатсодержащих материалов является актуальной [3].

Объектом исследования в данной работе был выбран SiO_2 марки Силипор 200, химически модифицированный ацетилацетонатом, этилацетоацетатом и малонатом никеля [4]. Параметры пористой структуры и термическая устойчивость исследуемых адсорбентов приведены в табл. 1.

Газохроматографическим методом на исследуемых материалах на основе Силипора изучали адсорбцию различных тестовых соединений: предельных и ароматических углеводородов, кетонов, спиртов, нитросоединений. Исследования проводили на газовом хроматографе «Chrom 5» с пламенно-ионизационным детектором в изотермическом режиме. Использовали стеклянные колонки длиной 1,2 м и внутренним диаметром 3 мм. Расход газа-носителя (гелий) - 30 $см^3$/мин.

Таблица 1

Параметры пористой структуры и термическая устойчивость сорбентов

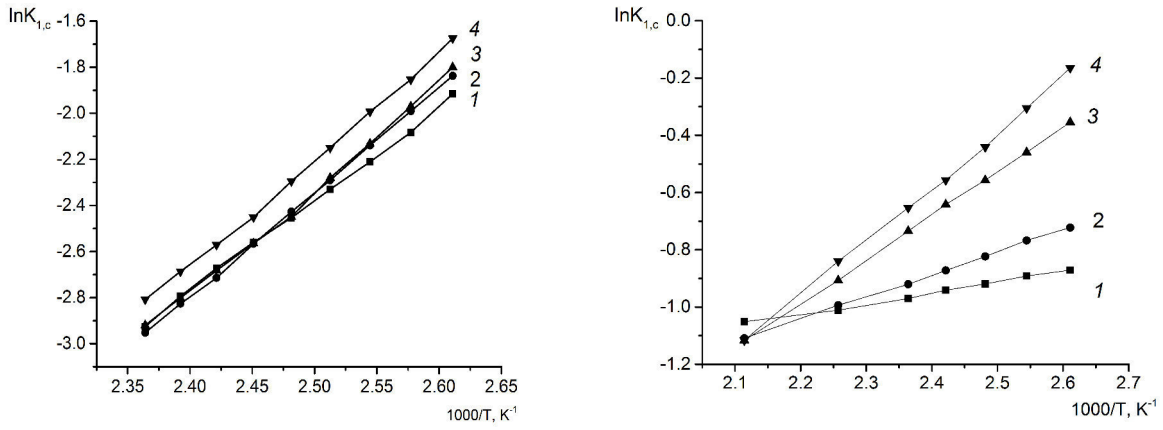
Сорбент	$S_{уд}$, м²/г	Объем пор, см³/г	Размер пор, нм	T_{max}, °С
Силипор 200	200	0,91	17	-
Силипор 200 + ацетилацетонат никеля	173	0,71	16	300
Силипор 200 + этилацетоацетат никеля	169	0,70	16	210
Силипор 200 + малонат никеля	174	0,78	14	220

Основными определяемыми из эксперимента величинами являлись удельные объемы удерживания, отнесенные к единице поверхности адсорбента $V_{g,1}$, которые при малых объемах вводимой пробы представляют собой константы Генри адсорбции $K_{1,C}$ (см³/м²) [5]. Термодинамические характеристики адсорбции $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,C}$ рассчитывали, исходя из линейной зависимости [6]:

$$lnK_{1,C} = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,C}}{R} + 1,$$

где $\bar{q}_{dif,1} = -\bar{U}$ - дифференциальная молярная теплота адсорбции, $\Delta\bar{S}^{\circ}_{1,C} = \bar{S}^{\circ}_{1} - S^{\circ}_{g,C}$ - изменение стандартной дифференциальной молярной энтропии.

На рис. 1 представлены зависимости логарифма констант Генри адсорбции от обратной температуры на исходном и химически модифицированном Силипоре 200 для бензола и бутанона-2.

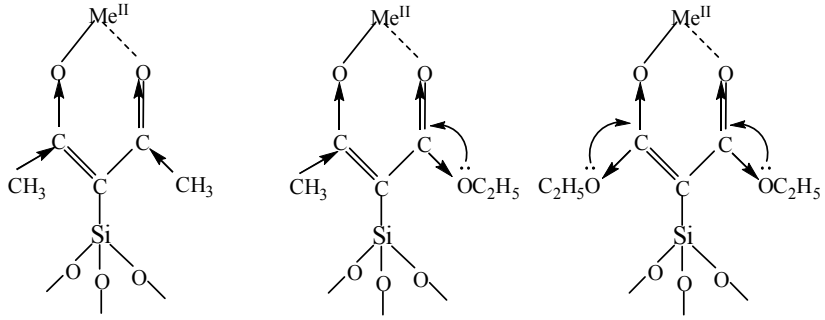


а б

Рис. 1. Зависимости логарифма константы Генри адсорбции бензола (а) и бутанона-2 (б) от обратной температуры на исходном Силипоре 200 (1) и химически модифицированном ацетилацетонатом (2), этилацетоацетатом (3) и малонатом никеля (4)

Для всех адсорбентов наблюдается линейная зависимость между ln $K_{1,C}$ и 1000/T и монотонное уменьшение значений $K_{1,C}$ с ростом температуры. При переходе от исходных к модифицированным адсорбентам в случае адсорбции бензола не наблюдается изменения угла наклона прямой зависимости ln $K_{1,C}$ от 1000/T (рис. 1а). Варьирование природы лиганда в составе модифицирующего комплекса

способствует повышению констант Генри за счет увеличения межмолекулярных π-π-взаимодействий в ряду ацетилацетонат < этилацетоацетат < малонат. Модифицирование адсорбентов хелатами никеля (рис. 1б) в случае адсорбции полярных органических соединений (на примере бутанона-2) приводит к изменению угла наклона прямой зависимости ln $K_{l,C}$ от 1000/T, что объясняется строением комплексов на поверхности SiO_2, а также распределением электронной плотности в лигандах и его влиянием на акцепторные свойства металла [7]:



При этом силикагели со слоями этилацетоацетатов никеля отличаются самыми высокими значениями $K_{l,C.}$ Аналогичные зависимости наблюдаются для этанола и нитропропана.

В случае н-алканов незначительное увеличение $K_{l,C}$ при близких значениях удельного удерживаемого объема адсорбатов, способного только к дисперсионным взаимодействиям, обусловлено снижением площади удельной поверхности хелатсодержащих адсорбентов в результате модифицирования Силипора 200.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wasiak W. Chemically bonded chelates as selective complexing sorbents for gaschromatography. Silica chemically-modified by n-benzoylthiourea groups // Journal of chromatography A. 1995. – Vol. 690. – № 1. – P. 93–102.
2. Слижов Ю.Г., Гавриленко М. А. Применение внутрикомплексных соединений в газовой хроматографии. – Томск: Изд-во ТГУ. –2000. – 140 с.
3. Bazylak G., Maslowska J. Use of metal complexes for modification of selectivity of stationary phases in gas chromatography // Technologia i Chemia. – 1994. – Vol. 657. – № 51. – P. 139–148.
4. Pakhnutova E.A., Slizhov Yu. G. Synthesis and study of structural and chromatographic characteristics of chelate-containing sorbents based on silica // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 86. – Is. 4. – P. 529–533.
5. Кураева Ю.Г., Онучак Л.А., Кудряшов С.Ю. Адсорбционные и селективные свойства адсорбентов CARBOPACK B И Силохрома С-120, модифицированных холестерическим жидким кристаллом // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – № 1. – С. 140–147.
6. Паркаева С.А., Белякова Л.Д., Ревина А.А., Ларионов О.Г. Адсорбционные свойства кремнезема, модифицированного стабильными наночастицами палладия, по данным газовой хроматографии // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т.10. – № 5. – С. 713–722.
7. Пахнутова Е.А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографических сорбентов на основе силикагелей с привитыми хелатами β-дикарбонильных соединений: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Томск, 2015. – 26 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНОВОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОКОВ ОТ ЖИРОРАСТВОРИМЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

Н.А.Волкова, Д.М.Китаева, И.В.Пухова

Научные руководители: доцент, к.х.н., Л.Б.Наумова, профессор, д.ф.-м.н., И.А.Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

e-mail: natalivolkova-95@mail.ru

USING OF POLYPROPYLENE FIBERS FOR CLEANING OF INDUSTRIAL WASTE WATER FROM THE FAT-SOLUBLE ORGANIC POLLUTANTS

N.A.Volkova, D.M.Kitaeva, I.V.Pukhova

Scientific supervisor: PhD A/Professor, L.B.Naumova, Professor, I.A.Kursina

National Research Tomsk State University,

634050, Lenina av., 36, Tomsk. Russia

e-mail: natalivolkova-95@mail.ru

Abstract. *The paper shows the perspective of using methods of ion implantation and microwave irradiation for modifying polypropylene fiber by iron (II), lanthanum (II) and iron metal ions. It was shown that this method is very useful in order to obtain a material with a high photocatalytic activity for extracting liposoluble dyes from non-aqueous media under UV and visible light.*

Введение. Использование дешевых и доступных сорбентов для очистки стоков различных производств от неорганических, органических, радиоактивных загрязнителей и нефтепродуктов является в настоящее время весьма актуальным. Для этих целей успешно используются цеолиты, торфы, глины, опилки и др. Гидрофобное полипропиленовое волокно является дешевым материалом, так как получено из отходов производства полипропилена и их производных, а также из вторичного сырья (пластиковые бутылки, банки, пакеты, одноразовые шприцы). Полипропиленовое (ПП) волокно хорошо зарекомендовало себя как сорбент нефти, бензина, масел, мазута [1]. Жирорастворимые красители широко используют для целей окрашивания жиров, восков, кремов для обуви, каучука, пластмассовых изделий, спиртовых лаков, органического стекла, волокон и нитей текстильного назначения. Однако попадание их в сточные воды вызывает серьезную экологическую проблему. Целью данной работы является изучение возможности использования дешевого полипропиленового волокна в целях очистки производственных стоков от синтетических жирорастворимых красителей.

Материалы и методы исследования. Объектам исследования служило ПП волокно (ватоподобная масса), полученное в ТГАСУ из бытовых отходов полипропиленовых производств согласно ТУ 2282-001-9396305-99. Согласно литературным данным ПП волокно является аморфным, гидрофобным материалом. Последнее обусловлено отсутствием в молекулах ПП волокна полярных групп. С целью активации поверхности ПП волокна в работе проводили модифицирование материала с использованием методов ионной имплантации (ИИ) на оборудовании MEVVA5.RU в институте

сильноточной электроники СО РАН и СВЧ - облучения. Метод ИИ заключается в введении атомов примесей в объём ПП волокна путем бомбардировки его поверхности пучком ускоренных ионов (условия активации ваты с обеих сторон: La^{2+}, Fe^{2+}, $U_{уск}$ = 5 кВ, f = 0,5–2 Гц). Имплантируемые ионы внедряются в материал мишени на глубину от 0,01 до 1 мкм, формируя в ней особое структурно - фазовое состояние. Модифицирование методом ИИ позволяет придать поверхности ПП волокна свойства гидрофильности. Активация поверхности ПП волокна СВЧ облучением осуществляется за счёт закрепления наночастиц металла, в данном случае железа, по всему объёму волокна с последующей его обработкой в СВЧ - облучателе. Все условия модифицирования тщательно подбирались во избежание плавления ПП волокна. В качестве жирорастворимых красителей были выбраны азокрасители – Синий Судан(1,4 – бис (изопропиламино) антрахинон), Красный Судан (1, - [4-(фенилазо) фенилазо] – 2 - нафтол) и Желтый Судан (1-[фенилазо]-2-нафтол). Синтетические жирорастворимые красители хорошо растворимы в неполярных и малополярных органических растворителях, но не растворимы в воде. В качестве неводных сред были выбраны следующие комбинации: этиловый спирт: вода (1:10); ДМФ: изоамиловый спирт (3:2); изоамиловый спирт: этиловый спирт (3:2). В подобранных неводных средах наблюдали хорошее растворение жирорастворимых красителей. Степень извлечения жирорастворимых красителей с участием ПП волокна изучали в статических условиях при постоянном перемешивании раствора с ПП волокном на магнитной мешалке в обычных условиях, а также в условиях системы Раффа - Фентона (УФ излучатель: ртутно-кварцевая лампа мощностью 250 Вт; λ=320–400 нм) и видимого излучения (ВИ). В качестве видимого излучателя служила ртутно - кварцевая лампа мощностью 250 Вт; λ=700 нм). Навеска ПП волокна составила 0,05 г; концентрация красителя 10 мг/л; объем раствора 20,0 мл; время контакта от 2 до 24 часов соответственно. При условии внешних воздействий время облучения пробы при прочих равных условиях составило 20 минут. При этом полагали, что в условиях системы Раффа-Фентона (M^{n+} + H_2O_2 +УФО) и видимого излучения (M^{n+} + H_2O_2+ВИ), образовавшиеся радикалы HO• и HO_2• способны окислять органические загрязнители. Контроль за содержанием красителей в исходных и равновесных растворах осуществляли спектрофотометрически (прибор Spekol 11) при соответствующих длинах волн (λ = 480 нм для жирорастворимого Желтого; λ = 500 нм для жирорастворимого Красного и λ = 580 нм для Синего соответственно). Концентрация H_2O_2 в 20 мл раствора составляла $1 \cdot 10^{-3}$ М. Степень извлечения (R, %) рассчитывали по формуле: $R = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \cdot 100\%$, где C_0 - исходная концентрация красителя; C_i - его равновесная концентрация.

Результаты. Исследования по извлечению красителей из неводных сред в обычных условиях в зависимости от времени контакта с ПП волокном показали, что увеличение времени от 2-х до 24 часов не влияет на степень их извлечения. Красители Желтый, Красный и Синий практически не извлекаются из сред ДМФ: изоамиловый спирт (1:3); изоамиловый спирт: этиловый спирт (3:2). В среде же этилового спирта с водой (1:10) красители Красный и Синий извлекаются практически полностью за 2 часа; краситель Желтый из указанных сред в этих условиях не извлекается (табл.1). Различия в адсорбционной способности красителей в данных средах связаны, вероятно, с особенностями их межмолекулярных взаимодействий с волокном, и механизм этого взаимодействия пока не выяснен. Модифицированные образцы ПП волокна были впервые апробированы в качестве катализаторов для деградации исследуемых жирорастворимых красителей в неводных средах в условиях УФО и ВИ (табл.2). Погрешность определения красителей составила 3–8%.

Таблица 1

Степень извлечения жирорастворимых красителей (R,%) из неводных сред исходным ПП волокном

Среда	Степень извлечения красителей, R,%		
	красный	синий	желтый
ДМФ: $C_5H_{11}OH$ (3:2)	2,1	9,4	2,4
$C_5H_{11}OH$: C_2H_5OH (3:2)	8,1	9,7	5,6
C_2H_5OH: H_2O (1:10)	76	86	-

Таблица 2

Степень извлечения красителей с использованием модифицированных ПП волокон методом ИИ (активация Fe^{2+}) в условиях УФО ($M^{n+} + H_2O_2$ + УФО) и видимого излучения ($M^{n+} + H_2O_2$ + ВИ)

Среда	Степень извлечения красителей, R,%					
	красный		синий		желтый	
	УФО	ВИ	УФО	ВИ	УФО	ВИ
ДМФ: $C_5H_{11}OH$ (3:2)	70	73	65	70	62	69
$C_5H_{11}OH$: C_2H_5OH (3:2)	69	74	80	80	70	72
C_2H_5OH: H_2O (1:10)	92	96	89	94	68	70

Таблица 3

Степень извлечения жирорастворимых красителей с использованием модифицированных ПП волокон методом СВЧ (активация Fe^0) в условиях ($M^{n+}+H_2O_2$+УФО) и видимого излучения ($M^{n+}+H_2O_2$+ВУ)

Среда	Степень извлечения красителей, R,%					
	красный		синий		желтый	
	УФО	ВИ	УФО	ВИ	УФО	ВИ
ДМФ: $C_5H_{11}OH$ (3:2)	75	77	90	96	64	66
$C_5H_{11}OH$: C_2H_5OH (3:2)	70	74	92	95	68	73
C_2H_5OH+ H_2O (1:10)	96	98	100	100	78	79

Из табл. 2,3 видно, что модифицированные ПП волокна проявляют высокую каталитическую активность при извлечении/окислительной деструкции жирорастворимых красителей в неводных средах в условиях УФ и видимого излучения. Аналогичные результаты были получены на модифицированном методом ИИ ПП волокне (активация La^{2+}).

Заключение. По результатам работы можно заключить, что модифицирование ПП волокон с использованием методов ионной имплантации и СВЧ облучения, является перспективным и дает возможность получить дешевые фотоактивные катализаторы для извлечения/деградации жирорастворимых красителей из промышленных стоков в условиях УФ и видимого излучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Привалова Н.М., Двадненко М.В. и др. Очистка нефтесодержащих сточных вод с помощью природных и искусственных сорбентов// Научный журнал КубГАУ.– 2015. – № 113(09). – С. 1–10.

НЕЦЕЛЕВОЙ МЕТАБОЛОМНЫЙ СКРИНИНГ ОБРАЗЦОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С ДИАГНОЗОМ РАКА ЛЕГКОГО ДЛЯ ПОИСКА ЗНАЧИМЫХ МЕТАБОЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ВЭЖХ-МС

Н.Б. Дементьева, А.А. Понаморева

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: dementevanatasha@mail.ru

UNTARGETED METABOLOMIC PROFILING OF PLASMA SAMPES OF PATIENTS WITH LUNG CANCER FOR IDENTIFICATION OF SIGNIFICANT METABOLITES BY THE HPLC-MS METHOD

N.B.Dementeva, A.A. Ponamoreva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: dementevanatasha@mail.ru

Abstract. *In the present study, we present untargeted metabolomic profiling of plasma samples received from patients with lung cancer and healthy volunteers using the HPLC-MS method for definition of differences between profiles in the groups.*

Введение. Изучение изменений в организме онкологических больных путем анализа их биологических жидкостей может дать ценную информацию при изучении патогенных процессов происходящих в клетках. На сегодняшний день онкологические заболевания находятся в группе лидеров по количеству смертей, ведь диагностируются они, как правило, на поздних стадиях, когда терапия может оказаться бессильной [1]. В связи с этим нецелевое метаболомное профилирование и выявление различий между профилями здоровых и больных пациентов с помощью метода ВЭЖХ-МС может дать ценную информацию для поиска биомаркеров различных типов рака и приблизить медицину к созданию способов ранней диагностики онкологических заболеваний.

Материалы и методы исследования. В исследование были включены образцы плазмы крови 100 пациентов с диагнозом рака легкого и 100 здоровых добровольцев, полученные с использованием стандартных протоколов по сбору и подготовке биологического материала собранные в научно-исследовательском институте онкологии города Томска, которые хранились при -80˚С до проведения анализа. Диагноз рака легкого у пациентов был подтвержден с помощью гистологического анализа биопсийного материала. Вместе с рандомизированными образцами плазмы крови в аналитический процесс были включены образцы контроля качества (QC) для оценки аналитической изменчивости методики анализа в процессе проведения исследования [2]. Эксперименты проводились с использованием ВЭЖХ-МС системы высокого разрешения на базе хроматографа Agilent 1260 (Agilent, США), и времяпролетного масс-анализатора Agilent 6550 iFunnel (Agilent, США) с использованием обращеннофазной колонки Agilent Poroshell 120 EC-C18, 2,1x100 мм (Agilent, США) с размером частиц

2,7 микрон. Масс-спектрометр работал в режиме положительной электрораспылительной ионизации при скорости сбора данных 1 Гц в диапазоне сканирования m/z 50–1000.

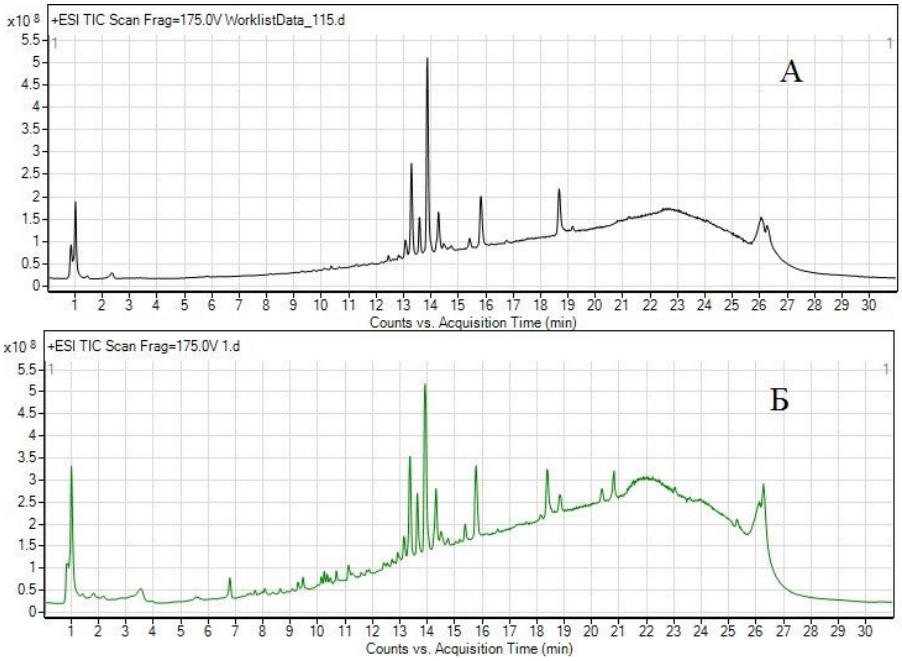


Рис. 1. Масс-спектр образца плазмы крови здорового добровольца (А) и пациента с диагнозом рак легкого (Б)

Файлы данных ВЭЖХ-МС были выровнены и подготовлены для проведения статистического анализа с использованием программного обеспечения R версии 3.1.3 и MZmine. Далее, для выявления метаболомных профилей и различий между образцами двух групп была проведена статистическая обработка данных с использованием программ SIMCA-P (Umetrics) и программного пакета R версии 3.1.3 [3-4].

Результаты. При помощи различных статистических методов была изучена структура метаболомных данных и выявлены основные компоненты, отвечающие за различия между классами здоровых добровольцев и пациентов с диагнозом рака легкого[3].

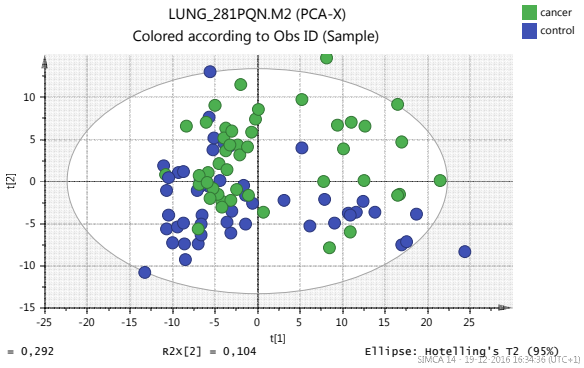


Рис. 2. Модель, основанная на методе главных компонентов (зеленый – наличие диагноза рак легкого, синий – отсутствие рака легкого)

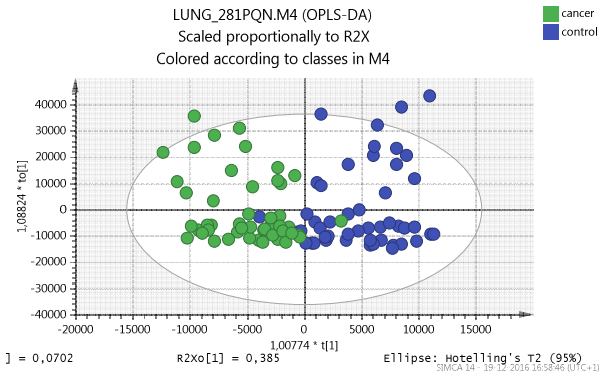


Рис. 3. Ортогональный дискриминантный анализ скейлинговых данных при помощи проекции на латентные структуры (зеленый – наличие диагноза рак легкого, синий – отсутствие рака легкого)

Далее, при помощи p-значения скорректированного по методу Бонферрони были определены наиболее весомые переменные, которые вносят основной вклад в модели. Далее проведена их первичная идентификация по точным массам с помощью программного обеспечения масс-спектрометра MassHunter (Agilent, США) и электронной базы данных HMDB для поиска метаболитов найденных в организме человека (http://www.hmdb.ca).

Таблица 1

Наиболее весомые переменные, отвечающие за различия между двумя классами образцов

Значимый компонент	Молекулярная масса	Идентифицированное соединение
M302T717	302, 2879	Сфинганин
M520T795	520, 3402	LysoPC (18: 2 (9Z, 12Z))
M281T1154	281, 2482	Линолевая кислота
M144T59	144, 0811	Винилацетилглицин
M335T1154	335, 1669	Липоиллизин
M521T796	521, 3436	рац-4-гидрокси-4-О- (бета-D-глюкуронид)-транс-ретинилацетат
M352T1111	352, 1781	N-Ацетил-4-О-ацетилнеураминовой кислоты

Выводы. С помощью метода ВЭЖХ-МС проведен нецелевой скрининг метаболитов в образцах плазмы крови пациентов с диагнозом рак легкого и группы здоровых добровольцев. Образцы были подготовлены в соответствии с протоколами, применяемыми для метаболомных исследований в ведущих европейских центрах. С помощью методов статистического анализа были выявлены метаболиты, отвечающие за различия между группами, и проведена их первичная идентификация.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Etzioni R., Urban N., Ramsey S., McIntosh M., Schwartz S., Reid B. The case for early detection // Nature Reviews Cancer. – 2003. – T.3. – C. 243–252.
2. Wei Z., Jianwen S., Tolstikov V. A. Comprehensive Workflow of Mass Spectrometry-Based Untargeted Metabolomics in Cancer Metabolic Biomarker Discovery Using Human Plasma and Urine Metabolites // Metabolomics. – 2013. – . T. 3. – C. 787–819.
3. Wishart D. Advances in metabolite identification // Bioanalysis. – 2011. – T. 3. – C. 1769–1782.
4. Westerhuis J., Hoefsloot H., Smit S., Vis D., Smilde A., van Velzen E., van Duijnhoven Ferdi A., van Dorsten J. Assessment of PLSDA cross validation // Metabolomics. – 2008. – T. 4. – № 1. – C. 81–89.

IN SITU ОКИСЛЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРОШКА АСД-4 ВАНАДИЕВЫМ ГИДРОГЕЛЕМ V_2O_5

Д.А. Еселевич, Н.А. Попов, З.С. Винокуров
Научный руководитель: д.х.н. В.Г. Шевченко
Институт химии твердого тела УрО РАН,
Россия, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, 620990
E-mail: diablohulk@gmail.com

IN SITU OXIDATION OF POWDER ASD-4 MODIFIED BY VANADIUM HYDROGEL V_2O_5

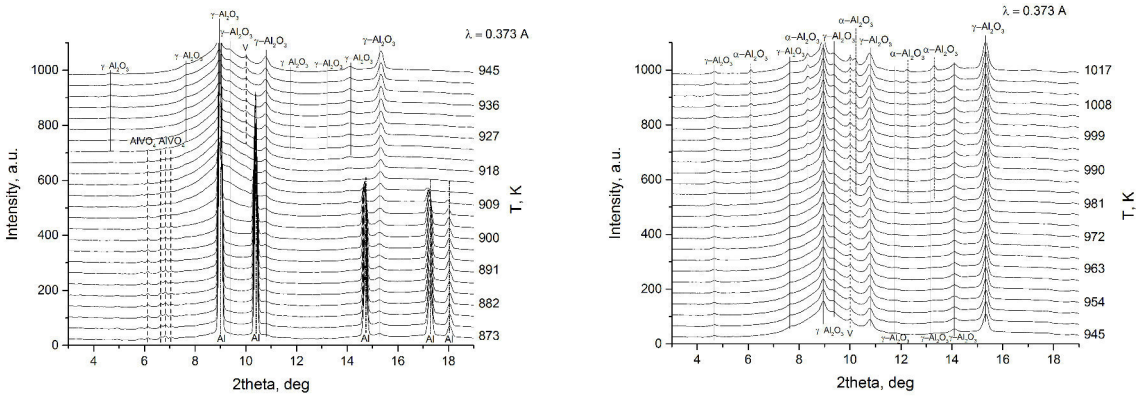
D.A. Eselevich, N.A. Popov, Z.S. Vinokurov
Scientific Supervisor: Dr. V.G. Shevcheko
Institute of Solid State Chemistry, Russia, Ekaterinburg, Pervomaiskaya str., 91, 620990
E-mail: diablohulk@gmail.com

Abstract. *In this work studied in detail the process of phase formation directly in the oxidation of the modified powder ASD-4 of vanadium hydrogel upon heating in air 3° increments in the range of 873–1073 K by X-ray diffraction method using synchrotron radiation. The evaluation of film thickness on the surface of the initial and the modified aluminum powder at temperatures up to 923 K. It is shown that the low-temperature destruction of Me oxide shell and a sharp acceleration of the modified powder of oxidation due to the formation of a large number of compounds in the whole area of active interaction by polyvalence vanadium.*

Введение. Порошки алюминия широко применяются в качестве горючих компонентов в энергетических конденсированных системах различного назначения. Поскольку оксидная пленка на их поверхности обладает высокими защитными свойствами, поиск эффективных способов активации дисперсного алюминия при его окислении является важной и актуальной задачей. В настоящей работе проведено комплексное изучение процесса окисления порошка алюминия, поверхность которого модифицированная ванадий содержащим гидрогелем $V_2O_5 \bullet nH_2O$.

Результаты и обсуждение. В исследовании использовали порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом [1]. Удельная поверхность порошка составляла 0,4 $м^2/г$, содержание активного металла 98,7 масс. %, при практически сферической форме частиц. Методика получения ванадиевого гидрогеля сводилась к синтезу $V_2O_5 \cdot nH_2O$ путем термогидролиза V_2O_5 при выливании его расплава в интенсивно перемешиваемую дистиллированную воду [2]. Таким образом, были получены образцы с содержанием ванадия 0,8 масс. %.

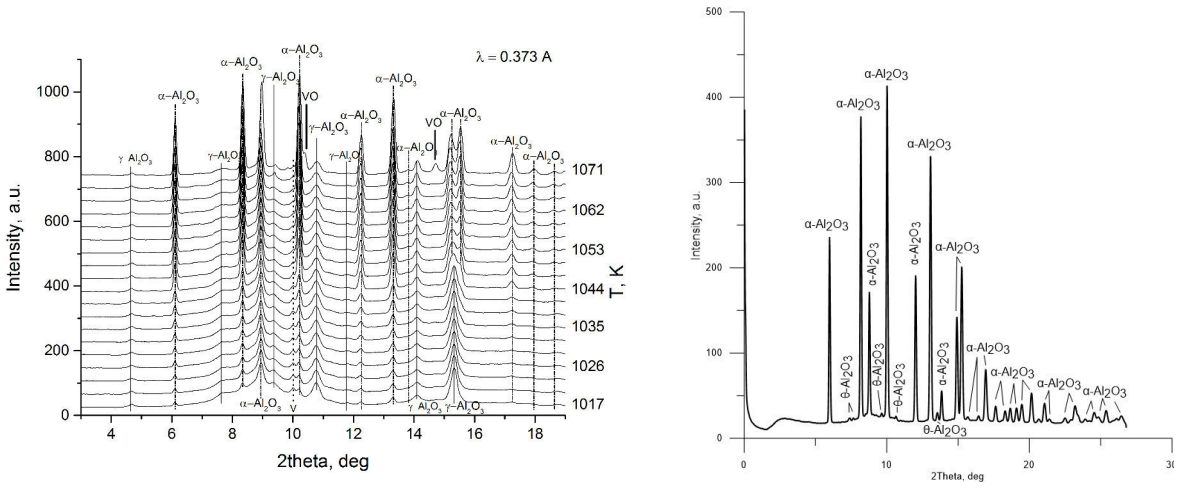
По результатам дифракционных исследований на станции 4-го канала вывода СИ накопителя ВЭПП-3 на базе оборудования СЦСТИ ИЯФ СО РАН начальный фазовый состав (873 К) представлен в виде Al, γ-Al_2O_3 и $AlVO_4$ (рис. 1а). При 945 К возникают рефлексы, характерные для металлического ванадия, также наблюдается рост интенсивностей линей γ-Al_2O_3 при одновременном исчезновении линий, соответствующих $AlVO_4$ (рис. 1а) и твердого металлического алюминия при температуре около 913–915 К. На следующем этапе при 981 К фиксируется α-Al_2O_3. При 1017 К фазовый состав представлен в виде: γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 и V (рис. 1б).



а) б)

Рис. 1. Серия дифрактограмм системы Al-V_2O_5 при: а) 873–945 К; б) 945–1017 К

При дальнейшем нагреве (рис. 2а) наблюдается рост количества α-Al_2O_3, при уменьшении максимумов интенсивностей, соответствующих γ-Al_2O_3. При 1071 К исчезают максимумы, характерные для металлического V и появляется линия оксида ванадия VO. Дальнейший рост температуры вплоть до 1373 К приводит к появлению на дифрактограмме (рис. 2б) интенсивных максимумов, соответствующие α-Al_2O_3 и небольшого количества θ-Al_2O_3. Отсутствие фаз, связанных с ванадием, объясняется тем, что при малом его количестве, свыше температуры 1123 К он растворяется в алюминии.



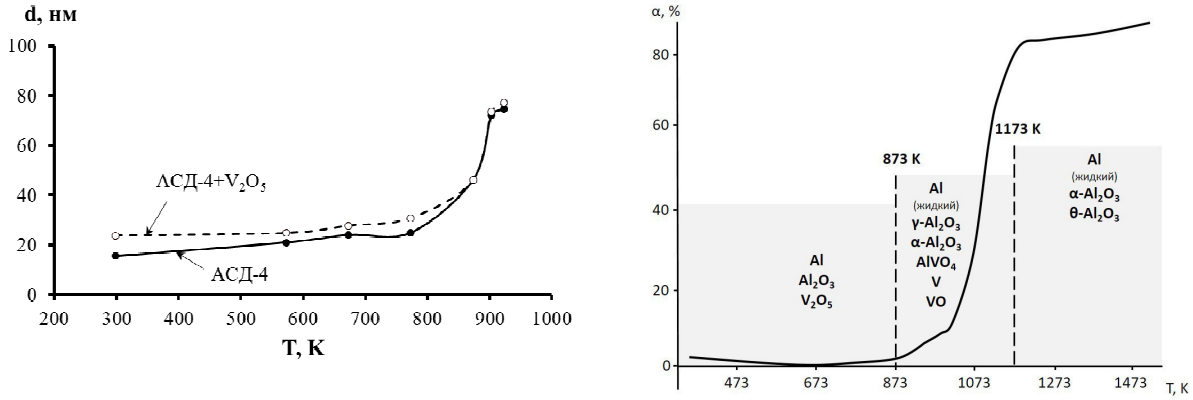
а) б)

Рис. 2. Серия дифрактограмм системы Al-V_2O_5 при: а) 1017–1071 К; б) 1373 К

Эллипсометрическое исследование окисления модифицированного порошка алюминия в интервале 298–873 К показало, что для исходного порошка АСД-4 средняя толщина оксидной пленки равна 16 ± 5 нм при объемной доле алюминия q = 0,93. Для порошка АСД-4 + V_2O_5 средняя толщина модифицированного слоя (оксид + V_2O_5) составляла около 24 ± 5 нм. Следовательно, толщина оксида ванадия составила около 8 нм. На рис. 3а приведены зависимости толщины поверхностных пленок, прессованных образцов от температуры, свидетельствующие о том, что во всем исследованном диапазоне 298–923 К порошки ведут себя одинаково. Значительные изменения на температурных

зависимостях наблюдаются при температурах выше 773 К, когда начинается формирование кристаллического оксида γ-Al_2O_3 [3]. Эти данные согласуются и с термогравиметрией порошков АСД-4 [4]. Активный рост толщины пленки выше 773 К объясняется ускорением диффузии ионов кислорода в процессе перехода аморфной оксидной пленки в кристаллическое состояние.

С учетом полученных в настоящей работе экспериментальных результатов о процессах фазообразования в интервале активного окисления и полученных ранее данных об изменении массы в ходе окисления [5], на рис. 3б представлена кривая ТГ порошка АСД-4, модифицированного V_2O_5, на которой указаны температурные области зафиксированных дифракционным методом фаз и рефлексов, образующимся в ходе быстропротекающих реакций взаимодействия в ходе окислительного нагрева.



а) б)

Рис. 3. Зависимость толщины оксидной пленки в порошках Al от T (а) и ТГ АСД-4, модифицированного V_2O_5•nH_2O (б)

Работа частично поддержана РФФИ № 16-32-00061 мол_а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Силаев В. А., Путимцев Б. Н. Получение легированных порошков распылением расплавов азотом. Получение, свойства и применение металлических порошков. - Киев: ИПМ АН СССР, 1976. – 144 с.
2. Пат. 2509790 РФ. МПК B22F 1/00. Способ активации порошка алюминия / В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, А. В. Конюкова, В. Н. Красильников. Заявлено 05.12.12; Опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 10 с.
3. Акашев Л. А., Попов Н. А., Кузнецов М. В. [и др.]. Термическое окисление поверхности бинарных сплавов Al+РЗМ // Журнал физической химии. - 2015. – Т. 89. – № 5. – С. 287 - 291.
4. Кононенко В. И., Шевченко В. Г. Физикохимия активации дисперсных систем на основе алюминия. - Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 238 с.
5. Шевченко В. Г., Красильников В. Н., Еселевич Д. А. [и др.]. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4 // Физика горения и взрыва. – 2015. – № 5. – С. 70–76.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ИМПЛАНТИРОВАННОГО СЕРЕБРА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Зуза Д.А., Лапуть О.А., Понарин Н.В.

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. И. А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zzdnl@yandex.ru

SILVER CONCENTRATION IN POLYLACTIC ACID BASED COMPOSITES AFTER ION IMPLANTATION

Zuza D.A., Laput O.A., Ponarin N.V.

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zzdnl@yandex.ru

Abstract. *In the present work we investigated the effect of silver ion implantation with exposure doses of $1 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, accelerating voltage of 20 kV and ion energy of 40 keV on polylactic acid (PL), hydroxuapatite (HA) and their composites (PL/HA) in the ratio of 80/20 and 60/40, respectively. For determine the concentration of silver was used 2 methods: AES of microwave plasma and XPS.*

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к композиционным материалам на полимерной основе, что обусловлено поиском и разработкой оптимальных материалов для создания имуннотолерантных и биоразлагаемых костных имплантатов [1]. Использование в составе полимерных композитов синтетического материала - заменителя костной ткани – гидроксиапатита позволяет регулировать скорость разложения имплантатов в теле живого организма, что делает такие материалы перспективными для практического применения в биомедицине. Обработка различных материалов ионными пучками является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий благодаря экологичности и широкому диапазону режимов ведения процесса [2]. Актуальной задачей является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Целью настоящей работы является определение концентрации серебра в поверхностном слое композитов на основе полилактида и гидроксиапатита после имплантации его ионов при экспозиционных дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2.

Материалы и методы исследования. Композиционные материалы с дисперсным гидроксиапатитом (ГА) были получены смешением раствора полилактида в хлороформе (с = 0,1 г/мл) и порошка ГА при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 80/20 и 60/40, соответственно. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течение 20 минут с частотой 40 кГц, затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта, и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40°С. Полученные материалы подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар. Исследование элементного состава проводили методом РФЭС на приборе

Versa Probe II, режимы измерения для образцов 100um, 25W, 15kV, Pass Energy (PE) 23eV, сканирование по площади 500x500 мкм. Концентрация серебра определялась методом эмиссионной спектроскопии микроволновой плазмы на приборе Agilent 4100. В качестве инертного газа использовался азот.

Результаты. На рис.1 а, в представлены РФЭ-спектры C1s исходных ПЛ/ГА, так и подвергнутые имплантации ионами серебра (рис.1 б, г) с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2. Из рис.1 а, в видно, что спектры имеют по 3 ярко выраженных пика. Энергия связи электронов для первого пика равна ~287,5 эВ, для второго пика ~285,2 эВ и для третьего ~283,5 эВ. Справочные данные (Таблица 1) указывают на то, что пики немного смещены, примерно на 2 эВ каждый, это объясняется тем, что исходные образцы полилактида представляют структуру *L*-лактида, в отличие от справочных данных, соответствующих *D,L*–лактиду. Также несоответствие можно объяснить наличием частичных примесей в образце. После имплантации серебра заметно, что первые два пика, немного сгладились, однако первый пик также различим, это связано с увеличением числа метильных групп. Энергия связи электронов 3d-уровня Ag соответствует состоянию Ag^0. Очевидно, что Ag не образует новых связей со структурными единицами матрицы и находится в металлическом состоянии.

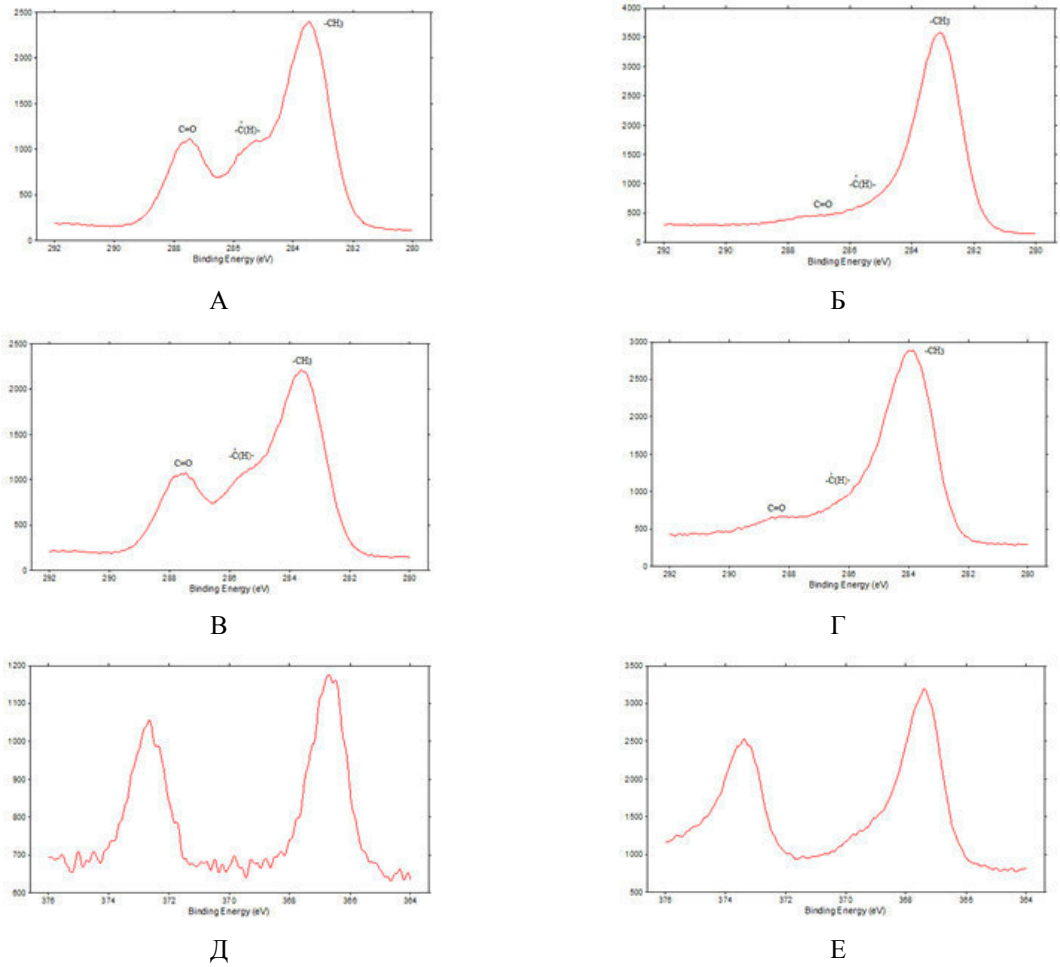
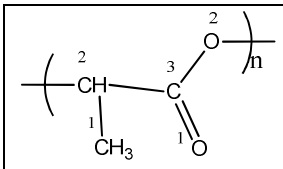


Рис.1. РФЭС спектры: а) - C1s ПЛ/ГА 80/20 исходный, б) - C1s ПЛ/ГА 80/20 после имплантации, в) - C1s ПЛ/ГА 60/40 исходный, г) - C1s ПЛ/ГА 60/40 после имплантации, д) - Ag3d ПЛ/ГА 80/20, е) - Ag3d ПЛ/ГА 60/20

Таблица 1

РФЭС данные для чистого полилактида

	C 1s		
	1	2	3
Энергия связи, эВ	285,00	286,98	289,06

На рис.2 представлена зависимость массовой доли серебра на поверхности композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита в соотношениях 80/20 и 60/40 от экспозиционных доз облучения $1x10^{15}$ и $1x10^{16}$ ион/см^2. Можно заметить, что массовая доля серебра в облученных образцах ПЛ/ГА 80/20 больше, чем в образцах ПЛ/ГА 60/40, при этом с увеличением дозы экспозиции это значение практически не изменяется. Вместе с тем, для образцов ПЛ/ГА 60/40 массовая доля серебра увеличивается с повышением дозы примерно в 40 раз.

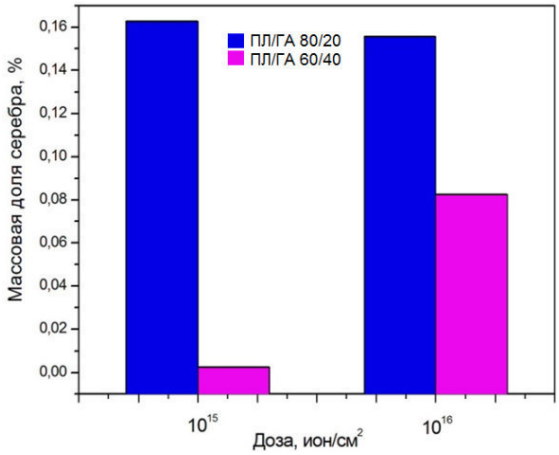


Рис. 2. Массовая доля серебра в образцах ПЛ/ГА 80/20 и 60/40 при экспозиционных дозах облучения $1\cdot10^{15}$ и $1\cdot10^{16}$ ион/см^2

Заключение. Таким образом, проведено измерение концентрации серебра после имплантации его ионов в приповерхностный слой композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита при экспозиционных дозах облучения $1\cdot10^{15}$ и $1\cdot10^{16}$ ион/см^2. Установлено, что массовая доля серебра в образцах ПЛ/ГА 80/20 с экспозиционной дозой облучения $1\cdot10^{15}$ ион/см^2 и $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 практически одинакова и составляет примерно 0,16%. В образцах ПЛ/ГА 60/40 массовая доля серебра значительно разнится, при дозе облучения $1\cdot10^{15}$ ион/см^2 она составила 0,002%, а при дозе облучения $1\cdot10^{16}$ ион/см^2 составила 0,08%.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ а 15-08-05496.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M., Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid-polyglycolic acid copolymers, Biomaterials. – 1996. – Vol.17. – P. 93–102.
2. Sviridov D. V., Ion implantation in polymers: chemical aspects // Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. – 2003. – Vol. 1, P. 88–106.

РАЗРАБОТКА УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ИЗОМЕРОВ 4,5-ДИГИДРОСИИМИДАЗОЛИДИН-2-ТИОНА

К.Е. Иванова, Н.Б. Дементьева, А.Е. Никулина, О.А. Котельников
Научные руководители: к.х.н., зав. ЛОС ТГУ В.С. Мальков; зав. ЛФХМА ТГУ Д.В. Новиков
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ivanovakris94tsu@gmail.com

DEVELOPMENT OF CHROMATOGRAPHIC SEPARATION OF STEREOISOMERS 4,5-DIHYDROXYIMIDAZOLIDINE- 2-THIONE

K.E. Ivanova, N.B. Dementeva, A.E. Niculina, O.A. Kotelnikov
Scientific Supervisor: PhD., Head of LOS TSU V.S. Malkov, Head of LPCMA TSU D.V. Novikov
National research Tomsk state university,
Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ivanovakris94tsu@gmail.com

Abstract. *This study presents the method of HPLC separation of cis- and trans-4,5-dihydroxyimidazolidine-2-thione stereoisomers. Different columns were used for this study, but the best separation was achieved by using the HILIC column. This method allows to determine the ratio between isomers and impurities included in the sample. Also, existence of cis- and trans isomers and its ratio were determined by ^{1}H NMR spectroscopy. The results, obtained by the NMR agrees with the results obtained by using our HPLC method.*

Введение. В настоящей работе рассмотрен вопрос разработки условий хроматографического разделения пространственных изомеров органического соединения 4,5-дигидроксимидазолидин-2-тиона. 4,5-дигидроксимидазолидин-2-тион (ДГИТ) – продукт взаимодействия глиоксаля и тиомочевины, использующийся в качестве промежуточного продукта для синтеза ценных органических соединений [1, 2]. ДГИТ обладает антикоррозионными свойства и может использоваться в качестве ингибитора кислотной коррозии стали [3, 4, 5]. В результате синтеза получается смесь пространственных изомеров (Рис. 1), что подтверждается экспериментально полученными спектрами ^{1}Н-ЯМР (рис. 2). Исследование ДГИТ представляет интерес, так как кроме схем синтеза и сведений по структуре соединения, в литературе отсутствует какая-либо информация по определению количественного соотношения изомеров.

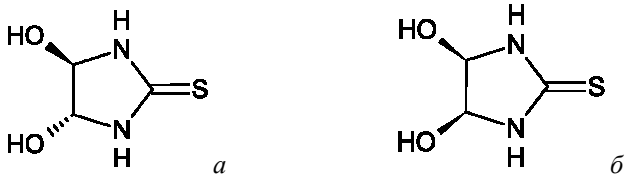


Рис. 1. Структурные формулы пространственных изомеров транс-4,5-дигидроксиимидозолидин-2-тион (а) и цис-4,5-дигидроксиимидозолидин-2-тион (б)

Материалы и методы исследования. Образец 4,5-дигидроксимидазолидин-2-тиона, синтезирован в Лаборатории органического синтеза ТГУ.

Спектры ^{1}H-ЯМР получены на спектрометре AVANCE III HD 400 МГц (Bruker, Германия) Хроматографическое разделение проводили с помощью метода высокоэффективной жидкостной хроматографии на приборе Ultimate 3000 (Dionex, США), с использованием различных аналитических колонок: ZORBAX Eclipse Plus C8 4.6×250 мм, 5 мкм (Agilent, США), PerfectSil Target ODS-3 HD 4.6×250 мм, 5 мкм (MZ ANALYSENTECHNIK, Германия) и Luna HILIC 4.6×150 мм, 5 мкм (Phenomenex, США). Детектирование проводили на спектрофотометрическом детекторе при длине волны 238 нм.

Результаты исследования. Для идентификации структуры, а так же подтверждения наличия в образце смеси изомеров использовали метод ЯМР спектроскопии на ядрах ^{1}H (Рис. 2). Сигналы: ([2H6]DMSO, δ, м.д., J/Гц): 4,730 (д, 2 H, CH, J=7,2), 6,259 (д, 2 H, OH, J=7,2), 8,842 (с, 2 H, NH) соответствуют транс-изомеру ДГИТ, а сигналы: ([2H6]DMSO, δ, м.д., J/Гц): 5,047 (д., 2 H, CH), 5,810 (д., 2 H, OH), 8,660 (с, 2 H, NH) цис-изомеру [6]. При этом сигналы от протонов, соответствующих транс-изомеру, интенсивнее, что говорит о преобладании данного изомера в образце. Соотношение цис- и транс-изомеров рассчитали по соотношению соответствующих интенсивностей сигналов на ^{1}H-ЯМР спектре.

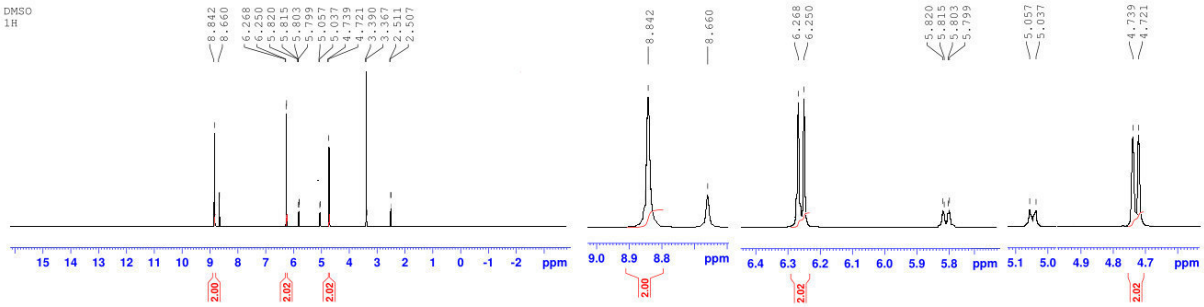


Рис. 2. Спектр ^{1}H-ЯМР 4,5-дигидроксиимидозолидин-2-тиона

Показано, что на колонках с неполярной неподвижной фазой ZORBAX C8 и ODS-3 разделение пространственных изомеров ДГИТ без сложных процессов пробоподготовки не представляется возможным, но есть разделение с примесью тиомочевины (Рис. 3а).

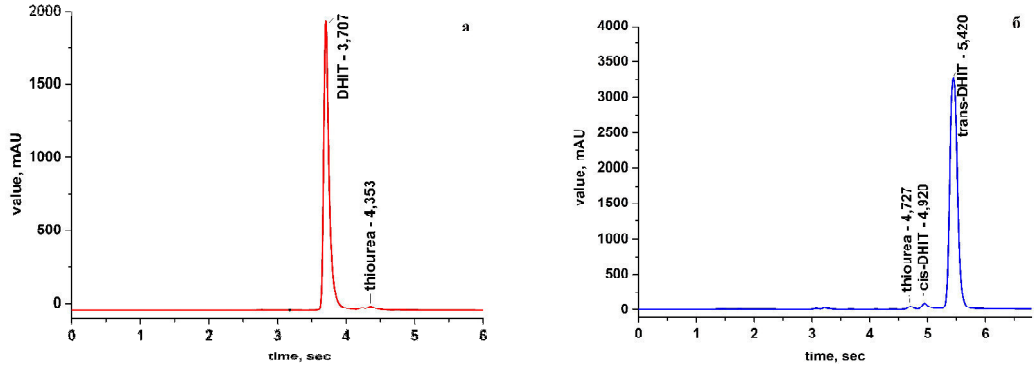


Рис. 3. Хроматограммы 0,1% раствора образца ДГИТ, полученные на колонках C8 (а) и HILIC (б)

На колонке HILIC изомеры ДГИТ, а также присутствующая в качестве примеси тиомочевина хорошо разделяются ($R_{s1\text{-}2}$=1,24, $R_{s2\text{-}3}$=2,22; A_{s1}=0,7, A_{s2}=1, A_{s3}=1,2) при изократическом элюировании

смесью ацетонитрил/вода в соотношении 95:5 (об. %), соответственно (Рис. 3б). Для идентификации провели проверку спектральных отношений пиков соединений с временами удерживания t_{R2}=4,92 и t_{R3}=5,42 при детектировании на трех длинах волн. Спектральное отношение соответствующих хроматографических пиков сохранилось (таблица 1), что свидетельствует об одинаковой природе аналитов. Результаты ВЭЖХ анализа (содержание цис-изомера 1 %) соответствуют результатам, полученным методом ЯМР-спектроскопии (содержание цис-изомера 1 %).

Таблица 1

Данные по спектральным отношениям хроматографических пиков цис- и транс-изомеров ДГИТ при разных длинах волн

Длина волны λ, нм	Цис-ДГИТ (t_R=4,92)		Транс-ДГИТ (t_R=5,42)		Отношение площадей цис-ДГИТ/транс-ДГИТ
	Площадь, отн. ед.	Спектральное отношение	Площадь, отн. ед.	Спектральное отношение	
204	0,1008	75,6	7,7967	73,4	0,01
229	0,0441	33,1	3,3821	31,9	0,01
238	0,1333	100,0	10,6172	100,0	0,01

Выводы. В ходе проведенного исследования разработана методика хроматографического разделения цис- и транс-изомеров ДГИТ, результаты которой согласуются с данными полученными методом ЯМР. Так же в ходе эксперимента выявлен процесс превращение цис-ДГИТ в транс-форму с течением времени, так как при исследовании одного и того же образца на протяжении 6 месяцев количественное соотношение изомеров изменилось. Данный факт обуславливает актуальность дальнейшего исследования динамики перехода изомеров из цис- в транс- форму с использованием разработанных условий хроматографического разделения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. F. Slezak, H. Bluestone, T. Magee and J. Wotis. Preparation of substituted glycoluril and their N-chlorinated derivatives // J. Org. Chem. – l962. – P. 2181-2183.
2. Газиева Г. А., Кравченко А. Н., Сигачев А. С., Стручкова М. И., Махова Н. Н. Тиоуреидоалкилирование гетероаналогов мочевин // Известия АН, Сер. хим. – 2009. – С. 1884-1892.
3. Pat. 58207377 JP, C23F 11/16; C23F 11/04; C23F 11/06. Anticorrosive / Kageyama Kunio; applicants Nippon synthetic chem. ind co ltd. – pub. 02.12.1983. – P.1 – 2.
4. Pat. 6084271 JP, C07D233/84; C23F11/16. 4,5-dihydroxyimidazolidin-2-thion / Yamashita Akira, Kageyama Kunio. – pub. 13.05.1985.
5. Разработка новых ингибиторов кислотной коррозии стали на основе циклических производных тиомочевины / А. Е. Никулина, Л. Е. Одышева, В. С. Мальков // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XI Международной конференция студентов и молодых ученых / Минобрнауки РФ НИ ТГУ; под ред. Е.А. Вайтулевич. – Томск, 2014. – 439 с.
6. Нелюбина Ю.В. Синтез, строение и распределение электронной области в кристалле 4,5-дигидроксиимидозолидин-2-тионов // Известия Академии Наук, Серия химическая. – 2009. – № 7 – С. 1315 – 1322.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MAX-ФАЗЫ Ti_3SiC_2, СОДЕРЖАЩЕЙ БОРИДЫ

Н.И. Каракчиева[1]

Научный руководитель: ст.н.с., канд. тех. наук О.К. Лепакова[2], д-р физ.-мат. наук, зав.лаб. Н.И. Афанасьев[2]

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет, Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2] ТНЦ СО РАН, Отдел структурной макрокинетики, Томск, 634021, пр. Академический, 10/4, Россия

E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

THE SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON MAX-PHASE Ti_3SiC_2 CONTAINING BORIDES

N.I. Karakchieva[1]

Scientific Supervisor: Ph.D O.K. Lepakova[2], Prof., Dr. N.I. Afanasiev[2]

[1] National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

[2]Tomsk Scientific Center SB RAS, Tomsk, 634021, Pr. Akademichesky 10/4, Russia

E-mail: kosovanatalia@yandex.ru

Abstract. *Researched microstructure, phase composition and heat resistance of materials based on Ti_3SiC_2 nanolaminate obtained by self-propagating high-temperature synthesis with partial replacement of carbon atoms in Ti_3SiC_2 crystal lattice by atoms of boron. Studies have shown that titanium diboride is found in foods with a boron content of 0,2 and 0,5 mol.%. Test on heat resistance (temperature 800 ºC and aging 30 hours) showed that the investigated work materials based on Ti_3SiC_2 compounds are characterized by high heat resistance in comparison with titanium carbide.*

Материалы на основе соединения Ti_3SiC_2 с наноламинатной структурой сочетают в себе свойства керамики и металлов, характеризуются высокими значениями модулей упругости (326 ГПа) и сдвига (135 ГПа), значительными вязкостью разрушения (7÷12 МПа•м0,5), прочностью, трещиностойкостью, термостойкостью, химической стойкостью и низкой плотностью (4,52 г/см^3). [1–11].

В работе [12] на основе неэмпирического метода функционала электронной плотности показано влияние примесей азота, кислорода и бора на параметры решётки, локальные искажения, стабильность и электронную структуру силикокарбида Ti_3SiC_2. Однако указанные выше примеси могут оказывать влияние на фазовый состав, структуру и физико-механические свойства синтезируемых материалов.

Целью настоящего исследования являлось изучение фазового состава, микроструктуры и жаростойкости композитов на основе Ti_3SiC_2, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) при частичной замене атомов углерода в кристаллической решётке Ti_3SiC_2 атомами бора.

В работе были изучены продукты СВ-синтеза составов 3Ti-1,2Si-2C, 3Ti-1,2Si-(1,9C + 0,1B), 3Ti-1,2Si-(1,8C + 0,2B), 3Ti-1,2Si-(1,5C + 0,5B).

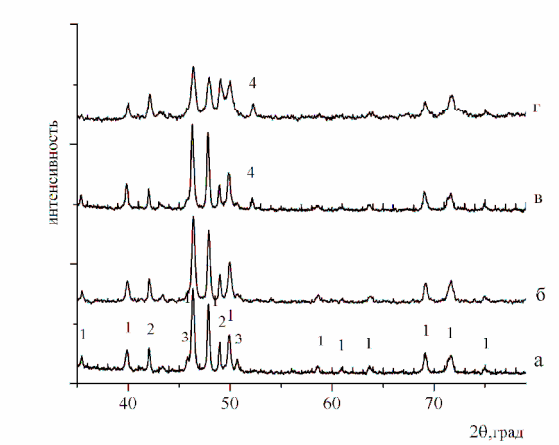


Рис. 1. Дифрактограммы СВ-синтезированных продуктов составов: а – 3Ti-1,2Si-2C, б – 3Ti-1,2Si-(1,9C + 0,1B), в – 3Ti-1,2Si-(1,8C + 0,2B), г – 3Ti-1,2Si-(1,5C + 0,5B). 1- Ti_3SiC_2, 2-TiC, 3-$TiSi_2$, 4-TiB_2

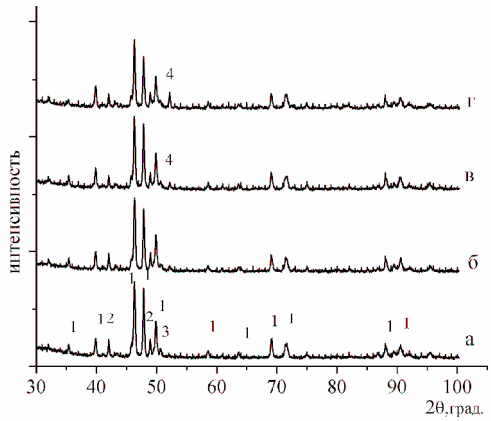


Рис. 2. Дифрактограммы образцов с различным содержанием бора, подвергнутых окислению при температуре 800ºС в течение 30 часов. 1- Ti_3SiC_2, 2-TiC, 3-$TiSi_2$, 4-TiB_2

Как следует из анализа дифрактограмм, диборид титана идентифицируется только в продуктах с содержанием бора 0,2 и 0,5 мол.% Образцы системы 3Ti-1,2Si-2(C,B), полученные методом СВС с различным содержанием бора в исходной шихте, были испытаны на жаростойкость. Жаростойкость оценивали по привесу окисленных на воздухе образцов в электропечи на основании ГОСТ 6130-71. Исследования проводили при температуре 800ºС, продолжительность выдержки составляла 30 часов. Привес образцов определяли на аналитических весах с точностью 10^{-4} г. (таблице 1). В таблице для сравнения приведены данные по жаростойкости для карбида титана, легированного хромом.

Таблица 1

Окисление СВС - композита состава 3Ti-1,2Si-2(C,B)

Содержание бора в исходной шихте, % мол.	Привес (Δm/s), г/м^2
0	23
0,1	31
0,2	24
0,5	21
TiC-5,1%Cr	144*

*- по данным [13].

Как видно из таблицы, привес для изученных образцов составил 20–30 г/м^2. Однако, по данным рентгенофазового анализа (рис. 2) в образцах, подвергнутых окислению на воздухе, никаких оксидов не обнаружено. Возможно, привес связан с незначительным окислением наружных поверхностей образцов.

Сравнение с данными по окислению карбида титана, легированного хромом (табл. 1), показало, что все исследованные в работе образцы обладают более высокой жаростойкостью.

Проведённые исследования показали, что пористые СВС-композиционные материалы на основе наноламината $Ti_3Si(C,B)_2$ вплоть до температуры 800 ºС обладают хорошей жаростойкостью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Faber L., Barsoum M.W., Zavaliangos A., El - Raghy T. Dislocations and Stacking Faults in Ti_3SiC_2 // J. Am Ceram. Soc. – 1998. – № 6. – P. 1677–1681.
2. Faber L., Barsoum M.W., Zavaliangos A., El - Raghy T. Dislocations and Stacking Faults in Ti_3SiC_2 // J. Am Ceram. Soc. – 1998. – № 6. – P. 1677–1681.
3. Barsoum M.W. The Mn+1AXn phases: A new class of solids. Thermodinamically Stable nanolaminates // Prog. Solid St. Chem. – 2000. – № 28. – P. 201–281.
4. Barsoum M.W., El–Raghy T., Radovic M. Ti_3SiC_2: a layered machinable ductile carbide. // Interceram. – 2000. –V. 49. – № 4. – P. 226–233.
5. Li J.F, Pan W., Sato F., Watanabe R. Mechanical properties of. polycrystalline Ti_3SiC_2 at ambient and elevated temperatures. // Acta Materialia. – 2001. – № 49. – P. 937–945.
6. Sun Z.M., Murugaiah A., Zhen T., Zhou A., Barsoum M.W. Microstructure and mechanical properties of porous Ti_3SiC_2 // Acta Materialia. – 2005. – № 53. – P. 4359–4366.
7. Горбань В.Ф., Винокуров В.Б., Григорьев О.Н. и др. Микро- и макроиндетирование титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 // Порошковая металлургия. – 2005. – № 3/4. – С. 93–105.
8. Бродниковский Н.П., Бурка М.П., Вербило Д.Г. и др. Структура и механические свойства пористого титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 // Порошковая металлургия. – 2003. – № 7/8. – С. 109–120.
9. Фирстов С.А., Печковский Э.П., Иванова И.И. и др. Влияние состава и пористости спечённых титановых наноламинатов на механические свойства при высоких температурах. // Проблемы прочности. – 2006.– № 6. – С.79–94.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Иванова И.И. и др. Механические свойства пористых наноламинатов-композитов Ti_3SiC_2/TiC, Ti_3AlC_2/TiC, Ti_4AlN_3/TiN в интервале температур 20–1300 ºС // Порошковая металлургия. – 2010. – № 7/8. – С.56–68.
11. Бродниковский Н.П., Головаш А.В., Григорьев О.Н. и др. Механическое поведение титанокремнистого карбида Ti_3SiC_2 в зависимости от структурного состояния и условий деформирования. // Металлофизика. Новейшие технологии. – 2003. – Т.23. – № 9. – С.1179–1200.
12. Barsoum M.W. and El-Raghy T. The MAX Phases: Unique New Carbide and Nitride Materials. // American Scientist. – 2001. – V.89. – № 4. – P.334–343.
13. Медведева Н.И. Влияние примесей бора, азота, кислорода на электронную структуру и деформационное поведение Ti_3SiC_2 // ФТТ. – Т.55. – Вып.3. С.500–503.
14. Манакова О.С. Структура и свойства дисперсионно-твердеющего материала Ti-Nb-C со связкой / О.С. Манакова, В.В. Курбаткина, Е.А. Левашов // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия –2015.– №1. – С. 12–18.

ОКИСЛЕНИЕ И КОРРОЗИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ В O_2 И В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Н.М. Кочурова[1,2]

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. А.Н. Саланов[2]

[1]Новосибирский государственный технический университет,

Россия, г. Новосибирск, пр. Карла-Маркса, 20, 630073

[2]Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090

E-mail: netttiiil@gmail.com

OXIDATION AND ETCHING OF POLYCRYSTALLINE PLATINUM IN O_2 AND DURING THE OXIDATION OF NH_3

N.M. Kochurova[1,2]

Scientific Supervisor: Dr. A.N. Salanov[2]

[1]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx str., 20, 630073

[2]Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, Russia, Novosibirsk, pr. Lavrentieva 5, 630090

E-mail: netttiiil@gmail.com

Abstract. *To reveal the mechanism of the catalytic etching of platinum catalyst gauzes during the NH_3 oxidation, we carried out detailed investigation of the surface microstructure of platinum catalysts treated in oxygen, and in the reaction medium (NH_3+O_2). SEM study of the polycrystalline platinum surface microstructure after treatment in O_2 and in the reaction mixture NH_3 + air shows different microstructural rearrangement of the surface. In the O_2 atmosphere the surface graphite-like film is destroyed during the oxygen reaction with carbon resulting in the growth of grains to 10–200 μm. During these processes the grain surface morphology does not significantly change and remains practically smooth. In the reaction mixture NH_3 + air the surface graphite-like film is quickly destroyed, and oxygen is penetrated at the grain boundaries, dislocations and other defects. The NH_3 reaction with the penetrated oxygen results in local overheating in the defect area leading to intense release of Pt atoms to the surface. Pt atoms migrate on the surface and gradually form new crystalline faces and facets. As a result, a continuous corrosion layer covering the entire surface of polycrystalline platinum is formed.*

Введение. Окисление аммиака воздухом широко используется в химической промышленности для получения азотной кислоты [1]. Основным катализатором являются платиноидные сетки с преимущественным содержанием платины. Известно, что во время этого процесса происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя сеток (каталитическая коррозия), которая приводит к потерям платины и существенно снижает каталитическую активность [2]. В основном рассматриваются два механизма каталитической коррозии, связанные с повышением подвижности поверхностных атомов металла под действием адсорбатов и образованием летучих оксидов платины (PtO_2 и др.) [2]. Для того, чтобы определить механизм каталитической коррозии платиноидных сеток в процессе окисления аммиака, было проведено детальное исследование микроструктуры поверхности платиновых катализаторов, обработанных в кислороде и в реакционной среде (~10%NH_3 в воздухе).

Материалы и методы исследования. В качестве катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt с размером 10 x 5 x 0,04 мм. В кислороде образцы отжигали в проточном кварцевом реакторе в потоке (21,5%O_2, 78,5%He) при давлении 1 атм и скорости потока 1,5 л/ч. Каталитический процесс окисления NH_3 кислородом проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси (~10%NH_3 в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора 1133 К и общем давлении 3,6 атм. Образец закрепляли перед пакетом с четырьмя платиноидными сетками, необходимыми для поддержания стандартных условий окисления аммиака, и выдерживали при данной температуре в течение 5 часов. Платинодиные сетки были изготовлены из поликристаллической проволоки (d = 92 мкм) с составом (вес.%) 81% Pt, 15% Pd, 3,5% Rh и 0,5% Ru. Микроструктурные превращения и морфологию поверхности поликристаллических фольг изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460 LV (Jeol), пространственное разрешение которого составляет 3 нм, а интервал увеличений от 10 до 300000 крат. Было установлено, что поверхность исходной платиновой фольги была покрыта сплошной графитообразной углеродной плёнкой толщиной 5–10 нм.

Результаты. На рис. 1 приведены микроскопические изображения поверхности Pt(poly), обработанной в O_2 и в реакционной смеси 10%NH_3 в воздухе при T = 1133 К в течение 3–5 часов, рис. 1 а, в, д и рис. 1 б, г, е, соответственно. После обработки в O_2 на поверхности наблюдаются зёрна различных форм и размеров и чёткие межзёренные границы рис. 1 а, в. Кроме того, видны тёмные включения с размером около 1 мкм, связанные по-видимому с фрагментами исходной поверхностной графитоподобной плёнки, рис. 1 в. На поверхности зёрен фасеток, кристаллических образований обнаружено не было. После обработки Pt(poly) в реакционной среде (10%NH_3 в воздухе) обнаружена существенная реконструкция поверхности. На рис. 1 б видны чёткие межзёренные границы и зёрна различного размера. Поверхность зёрен покрыта кристаллическими фасетками, располагающимися параллельными рядами. Форма фасеток и их расположение существенно различаются на соседних зёрнах. Структура поверхности зёрен, по-видимому, влияет на процесс фасетирования поверхности платины.

Заключение. В процессе каталитического окисления аммиака при взаимодействие кислорода с платиной происходит удаление с поверхности графитообразного слоя с последующей диссациативной хемосорбцией кислорода на поверхности платины. Известно, что растворение кислорода в решётке платины с образованием оксидных фаз протекает медленно. Однако, атомы кислорода могут внедряться на дислокациях, межзёренных границах и других дефектах. Взаимодействие молекул аммиака с атомами кислорода на дефектах приводит к локальному перегреву поверхности в области дефектов и атомы платины начинают выделяться на поверхность, мигрируя по ней и встраиваются в более энергетически выгодные места, формируя коррозионный слой. Полученные данные указывают на определяющую роль реакции каталитического окисления NH_3 в микроструктурной перестройке поверхности платины. Реакция кислорода с платиной приводит только к постепенному росту зёрен и формированию межзёренных границ.

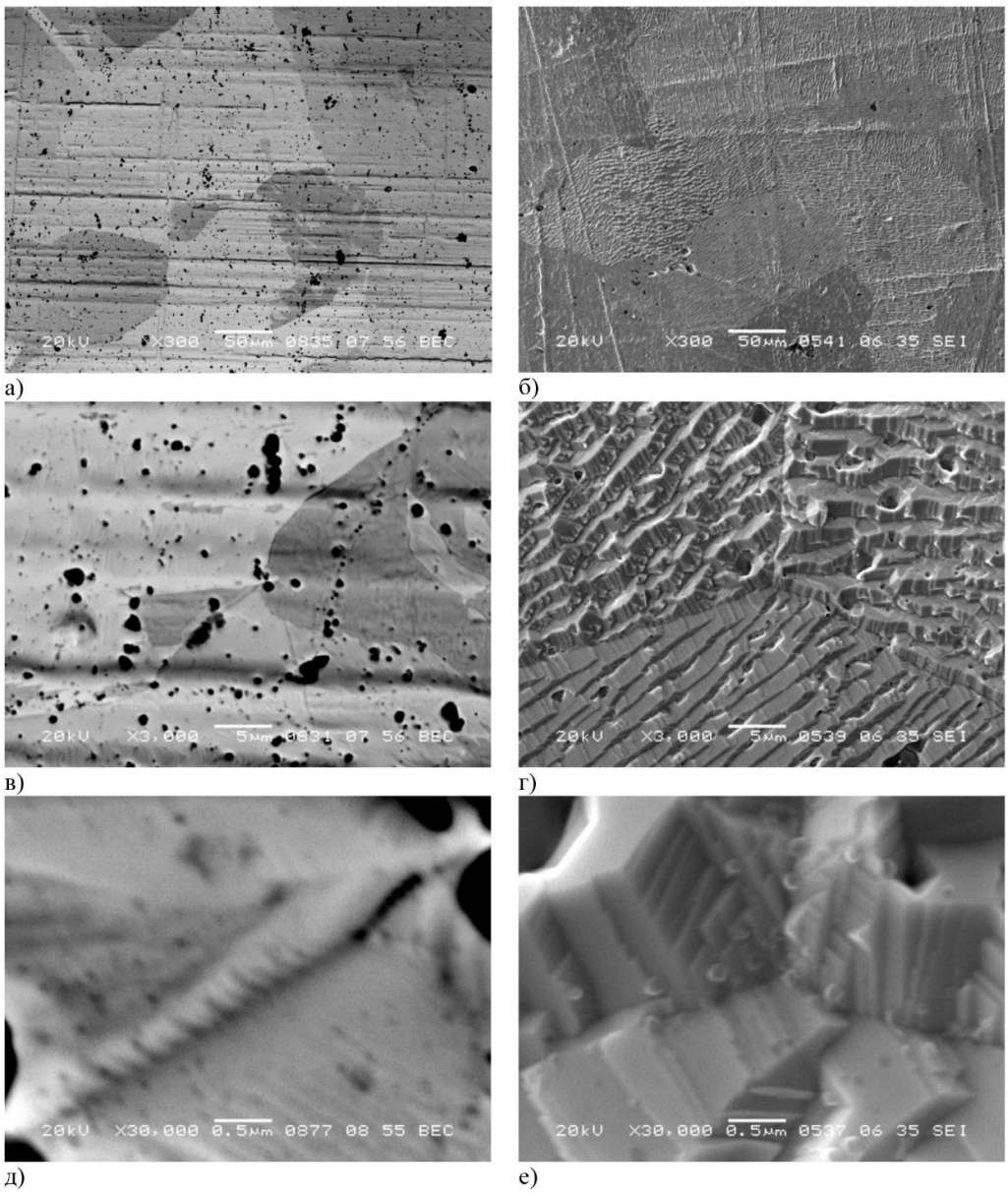


Рис. 1. Микроскопические изображения поликристаллической фольги Pt (poly), обработанной в кислороде (21,5%O_2, 78,5%He) при T = 1133 K в течение 3 часов (а, в, д) и микроснимки поликристаллической фольги Pt (poly), полученные после каталитической реакции окисления NH_3 (~10%NH_3 в воздухе) при T = 1133 K в течение 5 часов (б, г, е). Микроснимки получены в режиме вторичных (а, в, д) и обратно-отражённых электронов (б, г, е) при увеличениях х300, х3 000 и х 30 000

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект №0303-2016-0002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis, Springer Science+Business Media, LLC. – 2011.
2. McCabe R. W., Pignet T., Schmidt L. D. (1974). Catalytic Etching of Platinum in NH_3 Oxidation. Journal of catalysis, no. 32, pp. 114–126.

ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА, ГИДРОКСИАПАТИТА И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

О.А. Лапуть, И.В. Пухова

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: olesyalaput@gmail.com

EFFECT OF SILVER ION IMPLANTATION ON POLYLACTIC ACID, HYDROXUAPATITE AND THEIR COMPOSITES SURFACE PROPERTIES

O.A. Laput, I.V. Pukhova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: olesyalaput@gmail.com

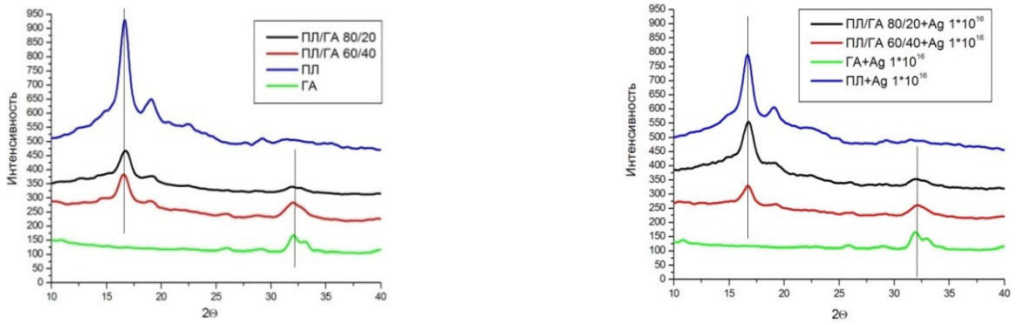
Abstract. *In the present work we investigated the effect of silver ion implantation with exposure doses of $1 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm^2, accelerating voltage of 20 kV and ion energy of 40 keV on polylactic acid (PL), hydroxuapatite (HA) and their composites (PL/HA) in the ratio of 80/20 and 60/40, respectively. Physical-chemical properties were obtained by investigation of phase state of the modified surface layer by X-ray analysis, as well as contact angle, microhardness and surface resistivity measurements.*

Введение. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к полимерным материалам, что обусловлено их широким применением в различных областях производства [1]. Полимерные материалы на основе лактида нашли мировое применение в медицине благодаря своей биосовместимости и способности разлагаться в живом организме без образования токсичных соединений. Обработка различных материалов ионными пучками является одним из важнейших направлений передовых современных промышленных технологий благодаря широкому диапазону режимов ведения процесса [2]. Актуальной задачей является изучение механизмов химических реакций макромолекул и изменений в надмолекулярных структурах полимеров в приповерхностном слое в условиях ионного облучения. Целью настоящей работы является изучение влияния имплантации ионов серебра при экспозиционных дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 на физико-химические свойства полимерных материалов.

Материалы и методы исследования. Для получения полилактидных образцов очищенный полилактид измельчали в лабораторной мельнице, а затем подвергали прессованию при давлении 100 бар. Для получения образцов гидроксиапатита (ГА) раствор нитрата кальция смешивали с раствором гидрофосфата аммония в объемах, необходимых для соблюдения стехиометрического соотношения Ca/P = 1,67. Затем реакционную смесь подвергали СВЧ-обработке и отстаиванию при комнатной температуре в течение 48 ч. Осадок отфильтровывали, промывали разбавленным раствором этилового спирта и высушивали до постоянной массы (~ 20 ч) при 110 ºС. После прессования (P=100 бар) таблетки подвергались отжигу при 800°С в течение 4 часов. Композиционные материалы с дисперсным гидроксиапатитом (ГА) были получены смешением раствора полилактида в хлороформе и порошка ГА при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов составляло 80/20 и 60/40,

соответственно. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течение 20 минут с частотой 40 кГц, затем осаждали в пятикратном избытке этилового спирта, и полученные волокна высушивали до полного испарения растворителя в сушильном шкафу при 40^0С. Полученные материалы подвергали механическому измельчению, затем формовали на лабораторном гидравлическом прессе ПГР-10 при давлении 100 бар.

Результаты. На рисунке 1,а,б приведены результаты исследования фазового состава образцов методом рентгенофазового анализа (РФА). По данным РФА в исходном образце ПЛ (рис.1,а) и после имплантации (рис. 1,б) наблюдаются два отчетливых пика (2θ°= 16,7600° и 19,2600°), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами [2 0 0], [2 0 1] и характерные для структуры L-изомера полилактида. В свою очередь, ГА характеризуется следующим набором дифракционных линий: 2θ°= 25,8600°, 31,7600° и 32,1800°, которые соответствуют кристаллографическим плоскостям с индексами [0 0 2], [2 1 1] и [1 1 2]. На дифрактограммах композитов состава ПЛ/ГА 80/20 присутствуют дифракционные линии характерные как для ПЛ, так и для ГА (2θ°= 16,5800°, 19,3400°, 32,0400°), при этом появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий не обнаружено, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов после ионной имплантации. Для композита состава ПЛ/ГА 60/40 до и после облучения ионами серебра также наблюдаются 3 пика (2θ°=16,4600°, 19,1800°, 31,9800°). После имплантации ионов серебра во всех образцах наблюдается уширение пиков (от 1,25 до 1,6 раз) и уменьшение их интенсивности (от 1,5 до 3,5 раз).

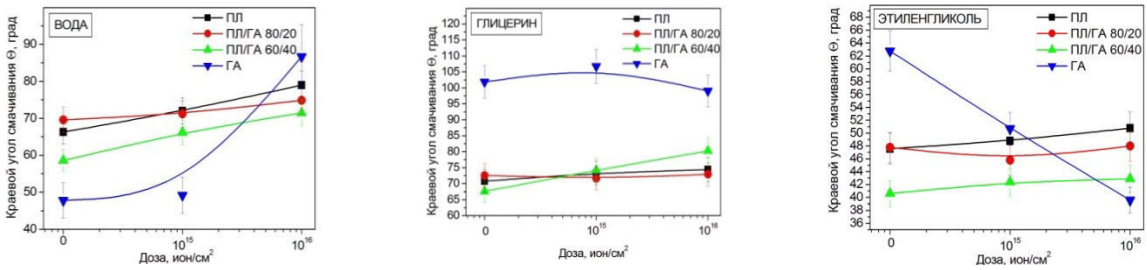


А Б

Рис. 1. Дифрактограммы ПЛ, ГА и композитов а) в исходном состоянии; б) после ионной имплантации.

Имплантация ионов серебра оказывает влияние на характеристики смачиваемости поверхности материалов. На рис. 2,а показано, что при контакте с водой краевой угол смачивания увеличивается для образцов ПЛ с 67° до 77°, ПЛ/ГА 60/40 с 59° до 67°, ГА с 49° до 89°, ПЛ/ГА 80/20 с 69° до 75°, следовательно материалы приобретают гидрофобные свойства. При контакте с этиленгликолем и глицерином значения краевого угла облученных образцов меняются незначительно, кроме образцов гидроксиапатита. Важно отметить, что ГА является влаговпитывающим материалом, поэтому значением краевого угла принимали среднее за первые три секунды нанесения капли. В исходном состоянии и после имплантации ГА является олеофобным материалом, краевой угол смачивания глицерином составляет 102°. При смачивании образцов ГА этиленгликолем наблюдается линейная тенденция к уменьшению краевого угла с увеличением дозы облучения с 63° до 37°. Для всех исследуемых образцов полимерных и композиционных материалов общая поверхностная энергия образцов при имплантации ионами серебра уменьшается с увеличением дозы облучения (ПЛ – с 36 мН/м до 27 мН/м, ПЛ/ГА 80/20 –

с 33 мН/м до 31 мН/м, ПЛ/ГА 60/40 – с 43 мН/м до 35 мН/м, ГА – с 81 мН/м до 22 мН/м) этот процесс сопровождается ростом дисперсионной и уменьшением полярной компоненты.



а б В

Рис. 2. Краевые углы смачивания до и после имплантации образцов ПЛ, ГА и композитов

На рис. 3 представлена зависимость микротвердости облученных полимерных материалов от содержания в них гидроксиапатита. Исходная микротвердость гидроксиапатита почти в 8 раз превышает микротвердость исходного полилактида. После имплантации микротвердость композитов остается на уровне чистого полилактида, следовательно, повышение содержания гидроксиапатита не оказывает существенного влияния на изменение микротвердости композитов. При этом после имплантации ионами серебра с экпозиционной дозой $1 \cdot 10^{15}$ ион/см^2 наблюдается снижение твердости чистого гидроксиапатита до 2,7 ГПа.

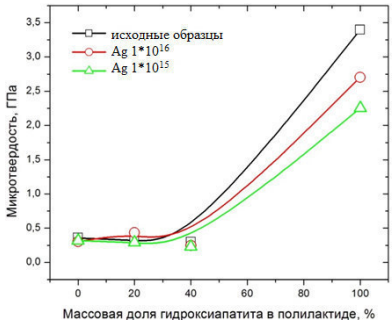


Рис. 3. Микротвердость образцов ПЛ, ПЛ/ГА 80/20, ПЛ/ГА 60/40, ГА до и после внедрения ионов серебра

Заключение. Таким образом, изучено влияние имплантации ионов серебра при экспозиционных дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см^2 на физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов. Показано, что на дифрактограммах исследуемых образцов после имплантации наблюдается уширение пиков и уменьшение их интенсивности. Установлено, что внедрение ионов серебра оказывает влияние на смачиваемость поверхности материалов, улучшаются гидрофобные свойства, этот процесс сопровождается уменьшением свободной поверхностной энергии. Выявлено, что повешение содержания гидроксиапатита в составе композиционных материалов не способствует повышению микротвердости.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ а 15-08-05496.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Athanasiou K.A., Niederauer G.G., Agrawal C.M., Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid-polyglycolic acid copolymers, Biomaterials 17. – 1996. – P. 93–102.
2. Sviridov D. V., Ion implantation in polymers: chemical aspects // Chemical Problems of The Development of New Materials and Technologies. – 2003. – 1. – P. 88–106.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМО- И ФОТОВОЗДЕЙСТВИЯ НА СВОЙСТВА ХЛОПКОВЫХ ТКАНЕЙ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Ю.В. Марчук

Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В.А. Светличный

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: yuliyatm@yandex.ru

STUDY OF THE EFFECT OF THERMO - AND PHOTOSDATE ON THE PROPERTIES OF COTTON FABRICS BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY

Y.V. Marchuk

Scientific Supervisor: Ph.D., associate professor V.A. Svetlichnyi

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: yuliyatm@yandex.ru

Abstract. *By IR and Raman spectroscopy we studied the influence of photo - and thermal impact on dyed cotton fabric. The possibility is shown how the identification of different dyes and to detect signs of different ways impacts on the fabric. Demonstrated that the combined use of IR and Raman spectroscopy extends the study of woven materials.*

Введение. Исследование состава, свойств и состояния текстильных материалов представляет интерес в промышленности, криминалистике и ряде других областей. Так, например, текстильные волокна могут быть доказательствами в судебной экспертизе, как средство восстановления событий. При производстве ткани такие исследования важны для совершенствования технологических процессов при производстве и далее при потреблении для определения контрафактной продукции.

Одними из перспективных методов неразрушающего контроля являются инфракрасная (ИК) и Рамановская спектроскопия. Поскольку в спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) активными являются колебания связей, при которых происходит изменение поляризуемости, а в ИК спектроскопии – изменение дипольного момента, то эти методы являются взаимодополняющими [1]. Кроме того, на результаты влияют различные условия возбуждения – видимым светом в КР и непосредственно ИК излучением в ИК спектроскопии.

Цель данной работы – изучить особенности влияния термического и оптического воздействия на колебательные спектры хлопковых тканей.

Материалы и методы исследования. Для исследования были выбраны хлопчатобумажной ткани – ситец одного производителя пяти цветов и бязь суровая без окраски. Образцы представляли собой квадратные куски размером 10×10 см.

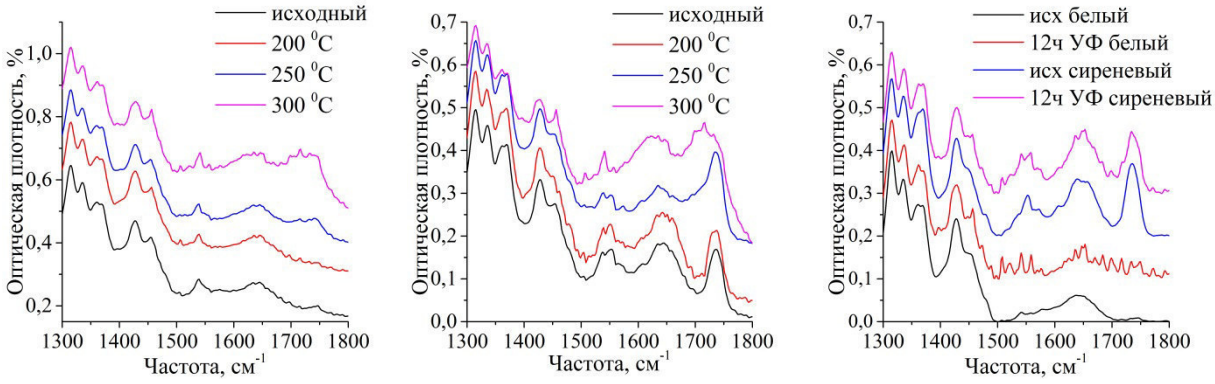
При фотовоздействии образцы подвергали УФ облучению двумя люминесцентными лампами OSRAM GERMICIDAL PURITEC HNS-15W (мощность излучения лампы в области 200-280 нм (УФ С) составляла 4,8 Вт). Образцы помещались на расстоянии 3 см от лампы. Время облучения варьировалось от 1 до 12 часов. При термовоздействии образцы помещались в электропечь SNOL 7.2/1100. Печь

предварительно разогревалась до установления нужной температуры, затем в неё помещались образцы на подложке. Температура воздействия варьировалась от 150 до 300 °С, время – от 5 до 30 мин.

Исходные и подвергнутые воздействию образцы исследовались при помощи ИК-Фурье спектрометра Tensor 27, BRUKER с приставкой НПВО MIRacle, PIKE (кристалл ZnSe) в диапазоне 500-7000 см$^{-1}$ и разрешением 4 см$^{-1}$ и Рамановского спектрометра inVia (длины волн возбуждения 405, 532 и 785 нм, мощность лазеров до 100 мВт, диапазон 100–4000 см$^{-1}$) в режиме обратного рассеяния с микроскопом Leica (увеличение до 50х).

Результаты. На рис. 1 приведены спектры поглощения исследованных образцов окрашенной хлопковой ткани в ИК области (белый и сиреневый образцы). Термическое воздействие приводит к появлению дополнительного поглощения в области 1750–1600 см$^{-1}$ вне зависимости от окраски образца. Известно, что в этой области поглощают карбонаты (С–О колебания), а так же активны различные виды колебаний С–С, например валентные С=С колебания. Таким образом, ИК-спектры показывают разложение основы с увеличением карбонатов в материале при нагреве. Отметим, что окраска образцов в ИК-спектрах почти не проявляется и основные полосы поглощения принадлежат компонентам основы – хлопка. Это связано с малой концентрацией красителя в материале 1–5 %. К единичным полосам, связанным с поглощением красителей можно отнести, например, полосу в области 1730 см$^{-1}$ для сиреневого образца. Из рис. 1б видно, что при термовоздействии 300°С происходит полное разложение красителя.

При фотовоздействии эффекта дополнительного поглощения, связанного с карбонизацией образцов не наблюдается, как не наблюдается полного разложения красителя для сиреневого образца (рис 1в). При этом обесцвечивание красителя можно видеть визуально в УФ-вид спектрах поглощения, в то время как в ИК-спектре положение и интенсивность основных полос остается без изменения, но в спектре появляется дополнительная структура. Природу этого эффекта предстоит выяснить в дальнейшем.

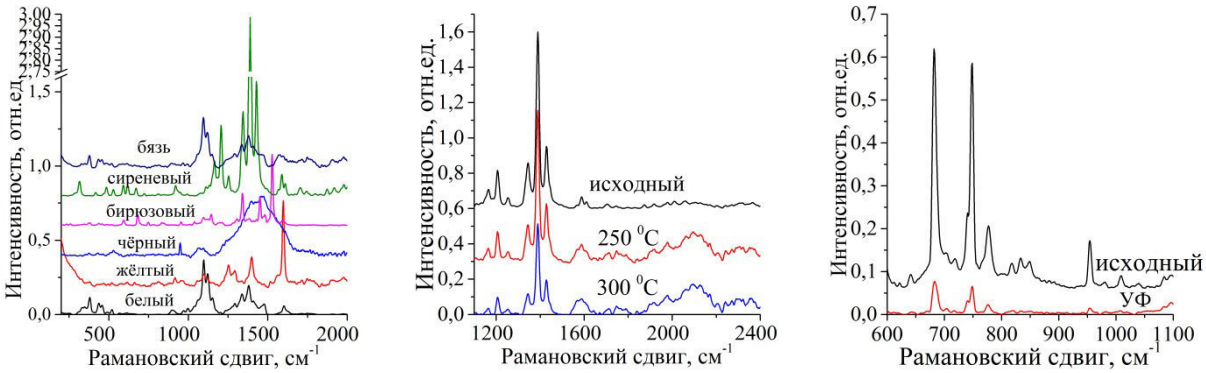


а *б* *в*

Рис. 1. Спектры поглощения в ИК области хлопковой ткани после термо- (а, б) и УФ- (в) воздействия

Рамановские спектры окрашенных образцов, в отличие от ИК, различаются достаточно сильно (рис. 2). Это говорит о том, что КР-спектроскопия больше подходит для исследования поверхностных свойств материала и, в основном, активирует колебания, связанные с молекулами красителей и, таким образом, дополняет данные ИК-спектроскопии [2, 3]. При этом окрашивание ткани может скрывать пики

основы (полосы хлопка в области 1100 и 1300 см$^{-1}$), как видно из рис. 2а для белого образца. Так же для рамановских спектров таких сложных по структуре и составу объектов спектр сильно зависит от длины волны возбуждающего излучения и его мощности, что, с одной стороны, затрудняет исследования, а с другой – позволяет селективно возбуждать различные компоненты сложного образца.



а *б* *в*

Рис. 2. Спектры КР исходных образцов хлопковой ткани (а) и после термо (б) и фото (в) воздействия, длины волн возбуждения 532 нм (а, б) и 785 нм (в)

На рис. 2б приведены КР-спектры сиреневого образца до и после термовоздействия. Спектры позволяют одновременно судить о термодеструкции и красителя (область 1100–1500 см$^{-1}$) и хлопковой основы (область 1800–2400 см$^{-1}$). Причем из рис. 2в видно, что термодеструкция основы наступает раньше, чем красителя.

Заключение. Проведенные исследования показали, что совместное использование ИК и КР спектроскопии позволяет эффективно исследовать, как состав исходной ткани, так и последствия фото- и термовоздействия на хлопковые ткани. Установлено, что фото- и термовоздействие по разному сказывается в ИК и рамановских спектрах изученных образцов. Большей информативностью обладают рамановские спектры, в то же время этот метод более сложен при анализе тканых материалов. Полученные результаты могут использоваться для определения фото- и термостойкости натуральных тканей, а так же в криминалистической экспертизе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Causin V., Marega C., Schiavone S., Marigo A. A Quantitative differentiation method for acrylic fibers by infrared spectroscopy // Forensic Science International – 2005. – V. 151. – № 2–3. – P. 125–131.
2. Jochem G., Lehnert R.J. On the potential of Raman microscopy for the forensic analysis of coloured textile fibres // Science and Justice – 2002. – V. 42. – № 4. – P. 215–221.
3. Lepot L., De Wael K., Gason F., Gilbert B. Application of Raman spectroscopy to forensic fibre cases // Science and Justice – 2008. – V. 48. – № 3. – P.109–117.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСНОВЫ ЛЮМИНОФОРОВ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ, НА ИХ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

А.С. Мешавкина[1], И.А. Зятиков[1]

Научный руководитель: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова[1], к.х.н., заведующий лабораторией В.В. Бахметьев[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

[2]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),

Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26, 190013

E-mail: sanchopansa26@mail.ru

THE STUDY OF LUMINOPHORES BASE INFLUENCE ACTIVATED BY EUROPIUM ON THEIR ACID-BASE AND LUMINESCENT PROPERTIES.

A.S. Meshavkina[1], I.A. Zyatikov[1]

Scientific Supervisors: Prof., T.S.Minakova[1], Head of Laboratory V.V. Bakhmetyev[2]

[1]National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Avenue, 634050

[2]Saint Petersburg State Institute of Technology (Technological University), Russia, Saint Petersburg, 26, Moskovskiy Prospect, 190013,

E-mail: sanchopansa26@mail.ru

Abstract. *Five samples of luminophores, activated by europium and synthesized by sol-gel and CBC methods were investigated. The researched samples have basic surface character, differing depending on the base of luminophor and percentage of europium. Excitation and photoluminescent spectra were obtained. Photoluminescent spectrum of the samples, containing Eu(III) ions have the similar character. They have 5 stripes with maximum at 580, 598, 622, 658 nm and the doublet with stripes at 702 and 706 nm which are referred to innerconfigurational 4f-4f transits if europium ion* $^7F_0$-$^5D_4$. *The samples* $YVPO_4(P_{10})$*:Eu8% and* YVO_4*:Eu10% have the most intense luminescence. Their intensity is about 60 times higher than the* YPO_4*:Eu10% sample has.*

Введение. В связи с развитием науки в настоящее время наблюдается активное расширение сферы практического применения нанолюминофоров. Так, они могут использоваться в фотодинамической терапии, суть которой заключается в следующем: в организм пациента вводится фотосенсибилизатор, способный селективно накапливаться в опухолевых клетках и генерировать под воздействием света активные формы кислорода (синглетный кислород, пероксиды, другие подобные соединения). При облучении опухоли светом фотосенсибилизатор начинает вырабатывать активный кислород, уничтожающий клетки опухоли. Главная проблема – сложность подведения светового излучения внутрь, поскольку видимый свет активно поглощается в тканях организма. Решение заключается в создании препарата, который наряду с фотосенсибилизатором включает коллоидный раствор нанолюминофора, излучающего видимый свет с необходимой длиной волны под действием рентгеновского или гамма-излучения, которое легко проникает сквозь ткани организма. [1]. Так как фотосенсибилизаторы – это известные фармпрепараты, основной задачей является получение нанолюминофора, способного

преобразовывать рентгеновское или гамма-излучение в видимое с нужной длинной волны. В соответствии с вышеизложенным целью исследования явилось изучение влияния основы люминофоров, активированных европием, на их кислотные и люминесцентные свойства.

Материалы и методы исследования. Люминесцентные свойства зависят от состава люминофора, природы и концентрации введённого активатора и других факторов. В качестве объектов исследования использовались образцы люминофоров состава: $NaBaPO_4$:Eu, YPO:Eu, YVO_4:Eu, $YVPO_4$:Eu, синтезированные золь-гель методом и методом высокотемпературного самораспространяющегося(СВС) синтеза.

Для указанных образцов проведено определение удельной поверхности методом БЭТ, с использованием автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micrometrics(США) [2], кислотно-основных свойств методом pH-метрии [3] и фотолюминесцентных свойств. Измерения pH водной суспензии с момента образования до достижения электрохимического адсорбционного равновесия регистрировали через каждые 5-10 секунд по показаниям иономера ИТАН со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Параметрами, характеризующими кислотно-основное состояние поверхности, были выбраны значения pH после 5, 10, 15 и т. д. секунд контакта образца с водой и pH изоионного состояния вещества ($pH_{иис}$) – значения pH, при котором при наличии в растворе различных ионов устанавливается равная адсорбция кислотных и основных групп на поверхности твёрдого тела. По результатам исследования строилась зависимость в координатах $pH_{сусп.} = f(t)$ и сводилась в таблицы.

Результаты. В качестве примера в таблице 1 представлены денные изменения $pH_{иис}$ для образца NaBaPO4 при изменении содержания активатора европия.

Таблица 1

Результаты изучения кислотно-основных свойств люминофоров на основе $NaBaPO_4$

Образец	$pH_{иис}$
5% Eu^{2+}	10,7
7% Eu^{2+}	9,8
8% Eu^{2+}	9,5
12% Eu^{2+}	9,7

Результаты pH-метрического исследования кислотно-основных свойств люминофоров представлены в виде зависимости pH водных суспензий от времени. Ход кинетических кривых указывает на преобладание на поверхности люминофора основных центров Льюиса и Бренстеда. Учитывая характер изменения величины pHиис исследованных образцов с разным содержанием европия, можно предположить, что основа люминофора обладает ещё более основными свойствами, на данный момент у нас в наличии нет образца без активатора. В кислотно-основном состоянии поверхности играет роль сам европий (так, например, оксид европия имеет pH=7,5-8). По мере увеличения количества активатора основность поверхности образца уменьшается.

Для снятия спектров возбуждения и фотолюминесценции использовался спектрофлуориметр СМ-2203 (фирма SOLAR, Беларусь). Исследованы спектрально-люминесцентные свойства 4-х люминофоров.

Результаты измеренных спектров люминесценции представлены в таблице 2.

Таблица 2

Люминесцентные характеристики люминофоров

Образец	Описание образцов		Максимум полос возбуждения, нм			Максимум полос излучения, нм	
	Матрица	Содержание Eu, %	$\lambda_{изл}$ =623	I, отн. ед.	I_{327}/I_{396}	$\lambda_{возб}$ = 328	I, отн. ед.
1	$YVPO_4$ P10	Eu 0%	330	10,6		456	58,7
			0	0		624	59,3
2	$YVPO_4$ P10	Eu 8%	327	798,6	13,8	623	780,9
			396	57,8			
3	YVO_4	Eu 10%	327	744,1	13,2	624	673,37
			396	56,4			
4	YPO_4	Eu 10%	322	13,2	0,69	623	11,1
			396	19,4			

В спектре возбуждения образца $YVPO_4P_{10}$:Eu0% (матрица без европия) наблюдается одна широкая полоса в коротковолновой области в интервале 292–366 нм с максимумом на 330 нм. При возбуждении этого образца излучением с длиной волны 330 нм в спектре фотолюминесценции зарегистрирована коротковолновая полоса с максимумом 462 нм, обусловленная, вероятно, свечением самой матрицы. Кроме того, наблюдаются узкие полосы с максимумами на 580, 598, 622, 658 и дуплет с полосами 702 и 706 нм, характерные для люминесценции ионов Eu(III). Последнее свидетельствует о загрязнении исходной матрицы $YVPO_4(P_{10})$ ионами европия в процессе синтеза или расфасовки полученного вещества. Подчеркнем, что спектры возбуждения и фотолюминесценции «чистой» матрицы измерены на большем количестве вещества по сравнению с образцами, содержащими ионы европия.

Спектры фотолюминесценции образцов, содержащих ионы Eu(III), имеют одинаковый характер. В них регистрируются 5 полос с максимумами на 580, 598, 622, 658 и дуплет с полосами 702 и 706 нм, относящиеся к внутриконфигурационным 4f-4f переходам иона европия $^7F_0$–$^5D_4$. Наиболее интенсивно люминесцирует образцы $YVPO_4P_{10}$:Eu8% и YVO_4:Eu10%. Их интенсивность примерно в 60 раз выше по сравнению с образцом YPO_4:Eu10%. Отсутствие коротковолновой полосы с максимумом 462 нм, обусловленной свечением самой матрицы, может указывать на перенос поглощённой энергии с матрицы на ион европия.

Заключение. Таким образом, результаты pH-метрического исследования показали, что с увеличением концентрации вводимого активатора поверхность люминофора приобретает всё более кислотные свойства. Одним из факторов, влияющих на интенсивность фотолюминесценции ионов Eu(III) при одинаковых условиях исследования, может быть состав матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Орлова А.И., Потанина Е., Совестнов А.Е., Кульвелис Ю.В. Нанолюминофоры для рентгенофотодинамической терапии онкологичеких заболеваний // Журнал Наноиндустрия. – 2013. – Т. 46. – № 8. – С. 47–50.
2. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.
3. Сычев М. М., Минакова Т. С., Слижов Ю. Г., Шилова О. А. Кислотно-основные характеристики поверхности твёрдых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб.: Химиздат, 2016. – 276 с.

АНАЛОГИЯ В ФОРМИРОВАНИИ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ЖЕЛЧНЫХ КАМНЕЙ ПО ДАННЫМ ЭПР ИССЛЕДОВАНИЯ

А.А. Пичугина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.В. Цыро, профессор, д.х.н. Ф.Г. Унгер

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alina.com9@mail.ru

THE ANALOGY IN THE FORMATION OF HARDNESS SALTS AND GALLSTONES, ACCORDING TO EPR STUDIES

A.A. Pichugina

Scientific Supervisor: Ph. D. L.V. Tsyro, Prof., Dr. F.G. Unger

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: alina.com9@,ail.ru

Abstract. *The article shows that the hardness salts contain the same crystalline phase as the pigment gallstones. Established the identity of the EPR spectra of hardness and pigment gallstones, containing in its composition of calcium carbonate. The analogy between the processes of formation of hardness salts and gallstones, which play a decisive role particles having open spin-orbital.*

Введение. Образование желчных камней происходит в результате осаждения нерастворимых компонентов желчи: холестерина, желчных пигментов, солей кальция и некоторых типов белков. Однако на данный момент механизмы их образования изучены мало, и существующие гипотезы являются дискуссионными, что связано со сложным вещественным и элементным составом камней, которые содержат в себе как минеральную, так и органическую составляющие, которые трудно разделить.

После того как в работе [1] было установлено, что сигнал электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в пигментных желчных камнях напрямую зависит от содержания билирубина, было проведено множество исследований, связанных с изучением спиновой составляющей желчных камней. В коллоидных системах частицы с открытыми спин-орбиталями, т.е. частицы с ненуливым спином, могут выступать в роли «центров» формирования ассоциативных комбинаций [2], которые играют ключевую роль в механизме формирования патогенных органоминеральных агрегатов (ОМА). В связи с этим установление наличия в желчных камнях частиц с открытыми спин-орбиталями позволит понять механизм их образования.

Таблица 1

Количество СЦ в желчных камнях по данным ЭПР исследования

Образец	$C_{СЦ}$, спин/г
Ж4	$8{,}23 \cdot 10^{17}$
Ж12	$1{,}62 \cdot 10^{18}$
Ж1	$3{,}00 \cdot 10^{19}$
Ж5	$4{,}87 \cdot 10^{19}$
Ж7	$9{,}91 \cdot 10^{19}$
Ж6	$1{,}37 \cdot 10^{20}$
Карбонатный камень	$2{,}89 \cdot 10^{20}$

Результаты. В таблице 1 представлены результаты исследования желчных камней методом ЭПР. Из данных таблицы видно, что количество СЦ в желчных камнях изменяется в широких пределах от 10^{17} до 10^{20} спин/г.

Холестериновые желчные камни имеют слоистую структуру, визуально слои можно различать по яркости окраски, которая обусловлена разным содержанием пигмента в слое. Слоистая структура камней свидетельствует:

– о сложном механизме их образования, которое определяется как условиями, в которых протекает процесс, так и временным фактором;

– о наличии общей закономерности образования слоев, а, следовательно, и формирования камней.

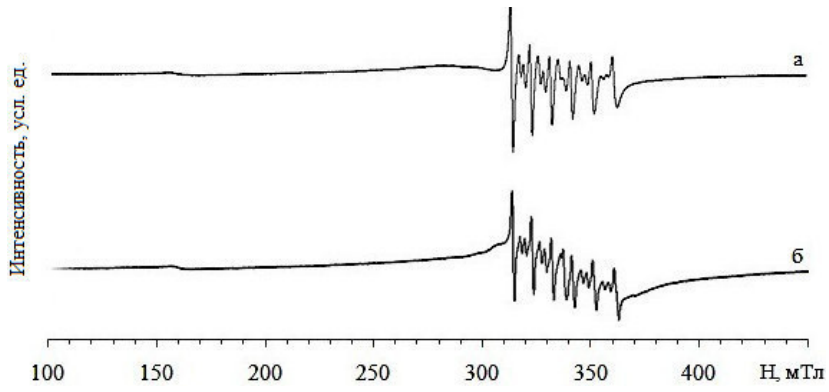


Рис. 1. Сопоставление ЭПР- спектров соли жесткости (а) и пигментной части желчного камня (б)

По данным работы [3] большой интерес для изучения представляет пигментная часть желчных камней. На рисунке 1 приведено сопоставление одного из ЭПР- спектров соли жесткости, полученной из воды Томской области, и ЭПР-спектра пигментной части желчного камня. Видно, что спектры очень похожи. На спектрах присутствуют: широкая линия с g ~ 4,2 относящаяся к спиновым центрам железа; широкая линия, определение g- фактора которой затруднительно, вероятнее всего, относящаяся к спиновым центрам меди; сектстет, который принято относить к парамагнитному марганцу.

Образцы всех пигментов содержат разное количество фаз, а, следовательно, отличаются их соотношением, которое зависит от условий образования камня. Можно предположить, что образец с наименьшей степенью кристалличности, для которого не был установлен фазовый состав, состоит из аморфной фазы карбоната кальция и полимера билирубина. Необходимо отметить, что разделение пигментной и холестериновой частей могло быть не полным, поэтому на рентгенограммах образцов в виде аморфного гала могут присутствовать вещества, входящие в состав пигмента.

Из данных таблицы 2 видно, что в некоторых образцах преобладает содержание неустойчивых форм карбоната кальция (арагонита и ватерита, аморфной фазы), следовательно, при формировании этих фаз частицы карбоната кальция были изолированы от водной среды, т.к. превращение неустойчивых модификаций карбоната кальция в устойчивую (кальцит), как известно, происходит либо самопроизвольно в водной среде в присутствии кальцита (или других центров, способных быть зародышевыми центрами образования кристалла), либо при нагревании до 450 °С. Это может быть связано с тем, что частицы пигмента в желчи, которая состоит на 80 % из воды, были покрыты органическими соединениями, такими как желчные кислоты, фосфолипиды и холестерин.

Также, исходя из результатов рентгенофазового анализа, видно, что соли жесткости содержат такие же кристаллические фазы, что и пигмент желчного камня. Основное различие фазового состава солей жесткости и пигмента желчного камня состоит в том, что в пигменте желчных камней может содержаться заметно меньше кристаллической фазы, чем в солях жесткости.

Таблица 2

Результаты рентгенофазового исследования

Образец	X, %	Фаза		
		Состав	Название	Доля, %
Ж7	15	не идентифицировано		
Ж12	42	$CaCO_3$	Кальцит	50
		$CaCO_3$	Ватерит	38
		$CaCO_3$	Арагонит	12
Ж5	45	$CaCO_3$	Кальцит	34
		$CaCO_3$	Ватерит	66
Ж4	57	$CaCO_3$	Кальцит	24
		$CaCO_3$	Ватерит	29
		$CaCO_3$	Арагонит	47
Карбонатный камень	75	$CaCO_3$	Кальцит	93
		$CaCO_3$	Ватерит	7
Ж1	89	$CaCO_3$	Кальцит	88
		$CaCO_3$	Ватерит	12
Соль жесткости	92	$CaCO_3$	Кальцит	75
		$CaCO_3$	Ватерит	14
		$CaCO_3$	Арагонит	11

Различие карбонатного желчного камня и смешенного желчного камня состоит в том, что карбонатный камень почти полностью состоит из карбоната кальция, в меньшей степени содержит билирубин и полимеры билирубина, а смешанный желчный камень состоит из холестерина, содержащего в себе включения пигментной части, которая в свою очередь, состоит, главным образом, из карбоната кальция и полимеров билирубина.

Установлена идентичность ЭПР- спектров солей жесткости и пигмента желчных камней, содержащих в своем составе карбонат кальция, что позволяет судить об идентичности процессов, протекающих при формировании желчного камня и осаждении солей жесткости. Результаты исследования свидетельствуют о том, что частицы, имеющие открытые спин-орбитали, играют неотъемлемую роль в формировании желчного камня.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Elek G., Rockenbauer A. The free radical signal of pigment gallstones // Klinische Wochenschrift. – 1982. – V. 60. – P. 33–35.
2. Унгер Ф.Г. Квантовая механика и квантовая химия, или введение в квантовую химию: Курс лекций. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2010. – 308 с.
3. Киселев С.А., Цыро Л.В., Афанасьев Д.А., Унгер Ф.Г., Соловьев М.М. Применение метода электронного парамагнитного резонанса для изучения желчных камней // Журнал прикладной спектроскопии. – 2014. – Т. 81. – № 1. – С. 141–145.

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИ ЦИКЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА

А.С. Попов

Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.В. Обходский

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: art707@tpu.ru

NUMERICAL RESEARCH THE CRYSTAL LATTICE PARAMETERS OF CERIUM DIOXIDE BY APPLYING CYCLIC -CLUSTER MODEL

A.S. Popov

Scientific Supervisor: Ph.D. A.V. Obkhodsky

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: art707@tpu.ru

Abstract. *At work the calculation of energy band structure of CeO_2 via Hartree-Fock method in an approximation CO LCAO by applying cyclic -cluster model are present. Calculated minimum energy band p-d is within the value range of experimental data. Valence band maximum is 4,3 while minimum energy band p-d width is 3,5 eV. The mathematical model is implemented into software package for materials numerical research.*

Введение. На сегодняшний день существует относительно небольшое количество программных пакетов и математических моделей для описания структуры материалов из первых принципов, если под материалом понимается кристалл. Расчет физических параметров кристаллов не так интересен для квантовой химии как расчет реакционных свойств молекул и электронных свойств кристаллов. В связи с этим, существует узкий круг математических моделей, походящих под поставленные задачи.

С применением зонной теории для твердых тел рассчитываются энергетические зоны: максимумы и минимумы зоны проводимости, валентной и запрещенной зон. Эти свойства определяются с помощью зонной диаграммы (рисунок 1).

В настоящей работе производился расчет зонной структуры методом Хартри-Фока в приближении КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей) с использованием модели циклического кластера.

Эксперимент. Среди математических моделей следует выделить одну из наиболее популярных для расчета свойств кристаллов из первых принципов: метод Хартри-Фока для кристаллов (или метод Хартри-Фока в приближении КО ЛКАО – кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей).

Не смотря на некоторые попытки ускорить расчеты по методу Хартри-Фока [1], остается ряд причин, по которым расчет реальных кристаллов невозможен. Как известно, даже кристалл, объемом один кубический миллиметр содержит в себе колоссальное количество атомов, что делает расчеты

реальных объектов практически невозможными, ввиду отсутствия достаточных вычислительных ресурсов для осуществления расчетов в небольшой промежуток времени [2].

Трудность расчета кристаллов заключается формально бесконечным количеством электронов в системе, в то время, как построение матрицы плотности возможно только при конечном числе электронов, эта проблема решается наложением циклических граничных условий [3]. Этот подход использовался при создании данной работы.

Математические выкладки взяты из известного метода КО ЛКАО (кристаллические орбитали как линейные комбинации атомных орбиталей) – аналога метода Хартри-Фока-Рутаана для кристаллов. На основе результатов метода удается связать свойства атомов, образующих кристалл, с самим кристаллом.

Так же в расчетах применялись математические выкладки из работ [3,4], где изложена методология расчета идеального кристалла с применением модели циклического кластера.

Результаты. Результаты квантово-химических расчетов представлены на рисунке 1 и в таблице 1. В таблицу также внесены результаты из похожей работы, а так же экспериментальные данные. Метод расчета, использовавшийся в настоящей работе обозначен как «КО ЛКАО ЦК» (кристаллические орбитали как линейная комбинация атомных орбиталей с использованием модели циклического кластера).

Таблица 1

Результаты расчета зонной структуры диоксида церия

Метод расчета	Ширина запрещенной зоны p-f (минимум), эВ	Ширина запрещенной зоны p-d (минимум), эВ	Максимум валентной зоны, эВ
КО ЛКАО ЦК	3,5	7,3	4,3
PBE [5]	1,5	6,2	3,7
HSE03	3,1 [6]; 3,5 [7]	6,9 [6]; 7 [7]	4.3 [5]
sX-LDA [5]	4,2	6,5	4,4
B3LYP [8]	3,3	7,65	-
PBE0 [8]	3,94	8,08	-
Эксперимент	3–3,5 [9, 10]	5,5–8 [9, 10, 11]	4,5–5 [9, 10]

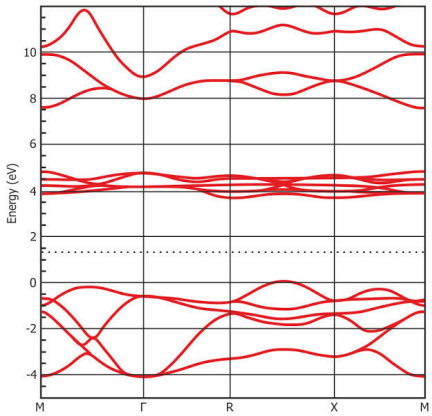


Рис. 1. Зонная диаграмма CeO_2

На рисунке 1 представлена зонная диаграмма для CeO_2: по оси абсцисс обозначены значения волнового вектора в зоне Бриллюэна для нескольких направлений, по оси ординат – величины энергий

электронных состояний. Пунктиром обозначен уровень Ферми. Верхняя группа – Ce 5d орбиталь, средняя – Ce 4f орбиталь, нижняя – O 2p орбиталь.

Максимум валентной зоны отклоняется от диапазона на величину 0,2 эВ, что можно интерпретировать как хороший результат. Следует отметить, что результаты экспериментов не являются конкретными, а представляют собой некий диапазон. Это обусловлено сложностью экспериментального исследования, поскольку исследуемый материал представляет собой мелкодисперсный порошок.

Заключение. В данной работе производился расчет идеального кристалла CeO_2, который отличается от кристалла, над которым проводился эксперимент присутствием естественных дефектов кристаллической решетки. Несмотря на это, результаты расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными. На сегодняшний день существуют модели, позволяющие рассчитывать неидеальные кристаллы, которые планируется реализовать в программном комплексе в дальнейшем. Но даже вышеприведенные результаты можно использовать для анализа зонной структуры, согласно зонной теории.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Обжерин И. А., Ясинский Ф. Н., Соцкий В. В. Применение методов Монте-Карло в распараллеленных вычислениях молекулярных структур методом Хартри-Фока // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2014. – № 4. – С. 91–96.
2. Куксин А. Ю., Ланкин А. В., Морозов И. В., Норман Г. Э., Орехов Н. Д., Писарев В. В., Смирнов Г. С., Стариков С. В., Стегайлов В. В., Тимофеев А. В. Зачем и какие нужны суперкомпьютеры эксафлопсного класса? Предсказательное моделирование свойств и многомасштабных процессов в материаловедении. – 2014. – № 1-1. – С. 191–244.
3. Эварестов Р. А., Тупицын И. И. Методы Хартри-Фока и функционала плотности для бесконечного кристалла и циклического кластера // Физика твердого тела. – 2002. – № 9. – С. 1582–1595.
4. Верязов В. А., Леко А. В., Эварестов Р. А. Локальные характеристики электронной структуры кристалла в методе Хартри-Фока // Физика твердого тела. – 1999. – № 8. – С. 1407–1411.
5. Gillen, R., Clark, S. J., & Robertson, J. (2013, March 13). Nature of the electronic band gap in lanthanide oxides [Electronic version]. Materials Science, no. 87, 125116.
6. Hay, P., Martin, R. L., Uddin, J., & Scuseria, G. Theoretical study of CeO_2 and Ce_2O_3 using a screened hybrid density functional [Electronic version] // J. Chem Phys. 2006. Vol. 125– P. 034712.
7. Silva, J. D., Ganduglia-Pirovano, M. V., Sauer, J., Bayer, V., & Kresse G. Hybrid functionals applied to rare-earth oxides: The example of ceria [Electronic version]. // Phys. Rev. – 2007. – Vol. 75. P. 045121.
8. Kullgren, J., Castleton, C. W. M., Müller, C., Ramo, D. M., & Hermansson K. B3LYP calculations of cerium oxides [Electronic version] // J. Chem. Phys. – 2010. – Vol.132. P 054110.
9. Wuilloud, E., Delley, B.,. Schneider, W.-D, & Baer, Y. Spectroscopic Evidence for Localized and Extended f-Symmetry States in CeO_2 [Electronic version] // Phys. Rev. – 1984. – Vol. 53. – P. 202–205.
10. Mullins, D., Overbury, S., & Huntley, D. Electron spectroscopy of single crystal and polycrystalline cerium oxide surfaces [Electronic version] // Surface Science. 1998. – Vol. 409. – 307–319.
11. Pfau, A., & Schierbaum, K. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO_2 surfaces: an XPS, UPS and HREELS study [Electronic version] // Surface Science. – 1994. – Vol. 321, pp. 71–80.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ

А.А. Прокопенко, Ю.В. Аксенова

Научный руководитель: профессор, д.физ.-мат. н. Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: alexpr898@gmail.com

RESEARCHING OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF ZINC DIPYRROMETHENE COMPLEXES

A.A. Prokopenko, Iu.V. Aksenova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: alexpr898@gmail.com

Annotation. *Study of complexes of dipyrromethene with different structure is one of the most successfully developing areas of modern chemistry. The demand for using a variety of optical devices in modern technology makes it necessary to explore the photonics of new organic luminophores (coordination complexes of dipyrromethene with p- and d-elements) depending on their structure, intermolecular interactions, temperature, etc. In this work was researched dipyrromethene compounds, which can form stable complexes with ions of d-elements. The main advantage complexes of Zn(II) with dipyrromethens is easy to "self-assembly" in the "soft" conditions on complexing ions in solutions and in biological systems, as well as high sensitivity spectral-luminescence characteristics to changes in the structure of the chromophore and the nature of the solvent. Systematic observation of photochemical and photophysical properties and establishment of their connection with structural features of the complexes are required for successful usage of dipyrromethene complexes and creation of various hi-tech optical devices which are based on them. Therefore, the purpose of the work is to study the spectral-luminescent, sensory properties of different complexes of dipyrromethenes with zinc, the optimal combination of which will indicate the direction of the most effective use of these dyes. In the study of a number of complexes of dipyrromethens found that the introduction of various substituents in the dye structure significantly affects on photonics of luminophores. For dipyrromethene complexes with zinc we obtained characteristics of the spectra of long-lived emission of frozen ethanol solutions. It was incorporated in solid samples based on methylcellulose, in order to decrease diffusion and nonradiative processes by the room temperature. The results obtained in this work can be used as the basis for the design of optical sensors for oxygen.*

Фотоника новых органических люминофоров – координационных комплексов цинка и бора с дипиррометенами одно из самых актуальных направлений в наши дни. Это обусловлено возможностью использования этих соединений в качестве флуоресцентных маркеров, оптических сенсоров на кислород и температуру, сред для OLED, солнечных ячеек, лазерных сред. Наиболее изученные представители данного семейства это борфторидные комплексы дипиррометенов (BODIPY). В зависимости от

структуры лиганда и растворителя они обладают нужными для флуорофоров характеристиками (высокий квантовый выход флуоресценции, высокая стабильность при облучении), либо высоким выходом Т-состояний. В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов *d*-металлов с дипиррометенами, в частности, комплексов Zn(II), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры хромофора и свойств среды, что делает их весьма перспективными люминесцентными зондами [1]. В настоящее время на фоне активных синтетических работ по созданию комплексов наблюдается недостаток исследований в области фотоники этих соединений. Изучение связи фотохимических и фотофизических свойств комплексов дипиррометенов со структурой лиганда и типом комплексообразователя, позволит выявить наиболее перспективные комплексы для их успешного практического применения в конкретных современных оптических устройствах. В связи с этим целью данной работы является систематическое сравнительное изучение фотоники и стабильности комплексов дипиррометенов с цинком в зависимости от растворителя, его фазового состояния и параметров возбуждающего излучения.

Объектами данного исследования являлись координационные соединения цинка (II) с дипиррометеновыми лигандами различного строения (рис. 1). Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [2].

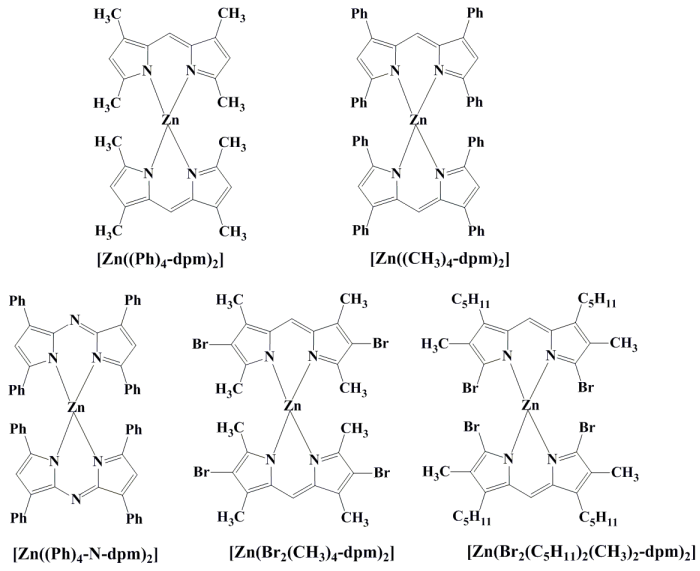


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре СМ2203 (SOLAR, Беларусь). Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77 К в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varion) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Изучение взаимодействия с кислородом проводилось с помощью экспериментальной установки на основе спектрометра СМ2203 (SOLAR, Беларусь), дополненного устройством приготовления газовой смеси с программным управлением (УПГС) с возможностью создания атмосферы

кислорода, аргона и их смеси. Оборудование для изучения сенсорных характеристик подробно описано в [3].

Сравнительное изучение дипиррометеновых комплексов показывает, что спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений определяются как структурой лигандов, так и комплексообразователем. Двукратное увеличение числа хромофорных лигандов в дипиррометеновых комплексах цинка (II) приводит к увеличению коэффициентов экстинкции по сравнению с BODIPY, содержащих один dpm-лиганд. При замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения, что приводит к уменьшению интенсивности флуоресценции. Эффективность интеркомбинационной конверсии в дипиррометенах цинка(II) по сравнению с соответствующим комплексом BODIPY увеличивается, в результате чего в замороженных растворах появляется фосфоресценция. Введение тяжелых атомов брома в структуру комплекса приводит к незначительному сдвигу максимумов поглощения и флуоресценции комплексов. Галогенирование лигандов еще более увеличивает выход Т-состояний и увеличивает интенсивность и длительность фосфоресценции, которая в таких соединениях взаимодействует с молекулярным кислородом, находящемся в окружении триплетно-возбужденной молекулы, приводя к тушению фосфоресценции комплексов. Это явление может быть использовано для создания на твердотельных образцах, окрашенных комплексами дипирринатов цинка, сенсорных сред на определение кислорода в газовой смеси. Для использования новых комплексов дипиррометенов с цинком в качестве фосфоресцирующих маркеров, сенсорных сред для определения концентрации O_2 в газовых смесях, а также фотосенсибилизаторов синглетного кислорода необходимо исследовать стабильность красителей в основном (S_0) и возбужденных ($S_1^{фл}$ и $S_1^{Ф-К}$) состояниях в протонодороных и электроноакцепторных средах. В связи с этим были определены значения -lg[HC1], при котором комплексы распадаются на 50% с выходом комплексообразователя и образованием протонированного лиганда, как показано в [4] для BODIPY-производных. Установлено, что комплексы с цинком менее стабильны по сравнению с дифторборатами как в основном, так и в возбужденных состояниях по сравнению с BODIPY для аналогичных лигандов [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дудина Н.А., Березин М.Б., Антина Е.В. и др. // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.
2. Berezin M.B., Antina E. V., Vyugin A. I., Semeikin A.S., Yutanova S. L. Synthesis and properties of (1,2,3,7,9-pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)- (1,2,3,7,8- pentamethyldipyrrolylmethen-9-yl)methane and bis(1,2,3,7,9- P pentamethyldipyrrolylmethen-8-yl)trifluoromethylmethane dihydrobromides // High Energy Chemistry. – 2015. – Vol. 49. – P. 16–23.
3. Ermolina E.G., Kuznetsova R.T., Solodova T.A., Tel'minov E.N., Kopylova T.N., Mayer G.V., Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Korovin Yu.V. Photophysics and oxygen sensing properties of tetraphenylporphyrin lanthanide complexes // Dyae and Pigments. –2013. –V. 97. – P. 209–214.
4. Аксенова Ю.В. Устойчивость ряда борфтордипирринатов в протонодонорных растворителях в основном и электронно-возбужденных состояниях // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. №2. – С. 222–228.

ИССЛЕДОВАНИЕ N-МЕТИЛОЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ АЛЛАНТОИНА МЕТОДОМ ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В.А. Протазова, О.В. Татаренко, Д.А. Кургачев

Научный руководитель: профессор, д. х. н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: protazovavika@mail.ru

THE STUDY OF N-HYDROXYMETHYL DERIVATIVES OF ALLANTOIN BY THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

V.A. Protazova, O.V. Tatarenko, D.A. Kurgachev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibayev

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: protazovavika@mail.ru

Abstract. *The study of N-hydroxymethyl derivatives of allantoin was carried out by thin-layer chromatography. The received results allowed us to determine TLC conditions. The revealing reagent was Tollens' reactant and solution of β-indoleacetic acid in concentrated hydrochloric acid. The ethyl acetate and acetic acid-based systems with other components was eluting agents.*

Введение. Диазолидинилмочевина (Germal II), 1–[1,3–бис(гидроксиметил)–2,5–диоксоимидазолидин–4–ил]–1,3–бис(гидроксиметил) мочевина – гетероциклическое соединение, представляет собой белый кристаллический порошок, с температурой плавления 140 °С, который хорошо растворим в воде[1]. Согласно литературным данным диазолидинилмочевина является смесью N-метилольных производных аллантоина [2]. Во всем мире N-метилольные производные аллантоина применяются в качестве консервантов широкого спектра действия, с активностью в отношении грибков, грамположительных и грамотрицательных бактерий, входят в состав средств по уходу за кожей и волосами, поэтому крайне востребованы в косметологии и фармации [3].

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время для определения N-метилольных производных аллантоина в косметических средствах применяется метод ВЭЖХ [2], в то время как, тонкослойная хроматография (ТСХ), как более дешевый, экспрессный и менее трудоемкий метод анализа в лабораторных условиях исследователями не используется. Таким образом, целью данной работы стал подбор условий хроматографического разделения N-метилольных производных аллантоина.

Экспериментальная часть. Исследования проводились для коммерческого образца диазолидинилмочевины (Sigma Aldrich), на хроматографических пластинах Merck и Sorbfil на металлических и полимерных подложках, сорбенты – кислый силикагель и кислый силикагель с добавкой зеленого хромофора. Распылитель – Camag HPTLC Sprayer. Детектирование в УФ диапазоне проводили в УФ-кабинете Camag AG. Подбор элюирующей системы различной природы и различного объемного соотношения проводили нанесением водного раствора образца различной концентрации на линию старта активированной пластины в количестве, необходимом для образования пятна на линии

старта диаметром до 3 мм. Пластины хроматографировали в простой насыщенной камере восходящим методом при комнатной температуре. После достижения фронтом высоты ~ 8 см, пластины вынимали, высушивали на воздухе в течение 40 минут и проявляли.

Результаты и обсуждения. С целью подбора детектирующего агента, перед проявлением, исследуемый образец наносили на хроматографические пластины без элюирования, затем опрыскивали различными проявляющими реагентами и визуально определяли эффект.

В таблице 1 представлены различные универсальные и специфические проявители и полученные результаты обработки пятна этими проявителями.

Таблица 1

Эффект обработки пластин проявляющими реактивами для ТСХ.

Проявитель	Результат
1% раствор $FeCl_3$	Не проявляют детектирующих свойств в отношении исследуемого образца
Реактив Несслера	
Раствор 2,4-динитрофенилгидразина в 2М HCl	
Раствор $K_2Cr_2O_7$ в конц. H_2SO_4	
5% раствор фосфорномолибденовой кислоты	
Йод	
Реактив Толленса	Черные пятна при длительном нагревании пластины при 100°С
Раствор *β*-индолилуксусной кислоты в HCl	Пятна под действием УФ излучения (366 нм)

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что основные универсальные проявители для ТСХ являются не эффективными к детектированию исследуемого образца. При обработке пластин проявляющим реактивом Толленса (5% раствор $AgNO_3$ в 25% растворе NH_3) с последующим нагреванием, наблюдается появление чёрных и коричневых пятен, флуоресценция в УФ-лучах отсутствует. При использовании раствора *β*-индолилуксусной кислоты в концентрированной соляной кислоте с последующим высушиванием наблюдаются постепенно исчезающие синие пятна на розовом фоне, в УФ-лучах проявляются пятна с оранжевой флуоресценцией. На пластинах с предварительно нанесёнными хромофорами наблюдали зоны изменения и подавления флуоресценции.

На следующем этапе исследования, проводили подбор элюента различной природы и различного объемного соотношения для достижения оптимальных условий хроматографического разделения. По аналогии с другими гетероциклическими соединениями, а также на основе методики ТСХ аллантоина [4, 5], были выбраны следующие элюирующие системы: хлороформ – ацетон (2:1), бутанол-1 – уксусная кислота – вода (12:3:5). Элюирующей система хлороформ – ацетон (2:1), не соответствует требованиям разделения исследуемого образца, так как пятно испытуемого образца наблюдается на линии старта. В случае состава элюента бутанол-1 – уксусная кислота – вода (12:3:5), подобрать адекватную нагрузку по исследуемым смесям, обеспечивающую приемлемое разделение, не представляется возможным. В ходе проведённой проверки пригодности хроматографической системы методом последовательной двухмерной хроматографии, обнаружен факт взаимодействия сорбатов с компонентами хроматографической системы. Мы предполагаем, что происходит гидролиз компонентов разделяемой смеси в ходе анализа, а также не исключено возникновение дополнительного фронта одного из компонентов подвижной фазы.

Исходя из полученных данных, подбор другого элюента проводили последовательно, варьируя соотношение одного из компонентов элюента до достижения требуемой элюирующей силы подвижной фазы. В случае невозможности достижения нужной силы элюции, изменяли состав компонентов элюента на более «сильные» в элюотропном ряду по Траппу. Результаты подбора представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты подбора элюента для ТСХ N-метилольных производных аллантоина

Элюент	Результат
Этилацетат–уксусная кислота (9:1)	Пятно $Rf_1 = 0,16$
Этилацетат–уксусная кислота (8:2)	Пятно $Rf_1 = 0,35$
Этилацетат–уксусная кислота–метанол (16:2:3)	Пятно в виде «свечи» $Rf_1 = 0,6$
Этилацетат–уксусная кислота–метанол (7:1:2)	Два пятна в виде «свечи» $Rf_1 = 0,65$, $Rf_2 = 0,19$
Этилацетат–уксусная кислота–метанол (6:1:3)	Пятно $Rf_1 = 0,81$
ИПС–уксусная кислота–вода (12:5:5)	Пятно в виде «свечи» $Rf_1 = 0,91$
Метанол–уксусная кислота–вода (12:3:5)	Пятно в виде «свечи» $Rf_1 = 0,88$
Метанол–уксусная кислота (14:3),	Пятно на линии фронта
Метанол–уксусная кислота–вода (12:5:5),	
Метанол–уксусная кислота–вода–аммиак (12:3:5:2),	
Метанол–уксусная кислота–вода–аммиак (12:5:5:2),	
Метанол–уксусная кислота–этилацетат (12:3:2),	
ИПС–уксусная кислота–вода (12:3:5),	
ИПС–вода–аммиак (12:5:2)	
ИПС–уксусная кислота–вода–аммиак (12:3:5:2),	
ИПС–уксусная кислота–вода–аммиак (12:5:5:2),	
ИПС–уксусная кислота–вода–аммиак (12:3:5:4),	
Гексан–ацетонитрил (6:3),	Пятно на линии старта
Гексан–ацетонитрил (2:7),	
Хлороформ–ацетон–бутанол-1 (2:1:5)	
Хлороформ–ацетон–уксусная кислота (2:1:5)	Пятно не детектируется
Бутанол-1–уксусная кислота–вода–аммиак (10:5:5:2)	

По результатам данных таблицы видно, что наиболее подходящие условия хроматографирования наблюдаются для системы этилацетат – уксусная кислота.

По результатам исследований в ходе проделанной работы был осуществлен подбор условий хроматографического разделения и детектирования N-метилольных производных аллантоина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liebert M. A. Final Report on the Safety Assessment of Diazolidinyl Urea International // Journal of Toxicology. – 2012. – Vol. 9. – No. 2. – P. 229–245.
2. Doi T., Kajimura K., Taguchi S. The different decomposition properties of diazolidinyl urea in cosmetics and patch test materials // Contact Dermatitis. – 2010. – Vol. 65. – P. 81–91.
3. Импорт диазолидинилмочевины [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.zauba.com. - Detailed Import Data of diazolidinyl urea. – 10.06.2016.
4. Казанцева О.Н. Химико-фармацевтическое и фармакокинетическое исследование нового биологически активного психотропного вещества 2,6-диметил-4,8-диэтилтетраазабицикло-(3,3,0)-октандиона-3,7(бикарэта): автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата фармацевтических наук. – Уфа, 1991. – 7 с.
5. British Pharmacopoeia (BP), 2013.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ

Е.С. Рабцевич, А.Обухова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: evgenia882-a@mail.ru

THE TECHNIQUE FOR ELEMENTAL ANALYSIS OF SIBERIA MEDICINAL PLANTS

E.S. Rabcevich, A.Obuhova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I.Otmahov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: evgenia882-a@mail.ru

Abstract. *The development of methods for medicinal plants analysis on regulated impurities are presented in this work. Physical-chemical researches were carried out on the preparation stage to evaluate matrix influence. We have offered the way how to take into account matrix influence using certified reference material. Pre-certification procedure was carried out.*

Введение. Последние десятилетия особое внимание уделяется препаратам на основе растительного сырья. В состав растений входит набор неорганических компонентов, которые играют важную роль в формировании фармакологического эффекта и обладают собственной активностью.

Методы исследования. Количественное определение макро- и микроэлементов в концентратах растений проводили методом ДАЭС [1,2] с использованием комплекса «Гранд», включающего спектроаналитический генератор «Везувий-3», полихроматор «Роуланд» и многоканальный анализатор эмиссионных спектров (МАЭС), (НПО «Оптоэлектроника», Россия). Для исследования состава зольных остатков растений, с целью устранения матричных влияний на стадии пробоподготовки и для проведения сличительных испытаний при оценке правильности использованы следующие методы: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – ИСП-МС (Agilent 7500cx, Agilent Technologies, США), атомно-абсорбционная спектрометрия – ААС (Solaar серии S, Thermoelectron, США), ИК-спектроскопия с использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700» и рентгенофазовый анализ (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (CuK – излучение).

Экспериментальная часть. На начальном этапе создания методики анализа растений проведено определение макрокомпонентов. Из ранее проведенных исследований можно сделать вывод, о том, что зола растений состоит из следующих элементов (в порядке их убывания в пробах):K>Ca>Mg>Si>P>. Причем содержание калия и кальция значительно превосходит содержание других элементов.

Анализируя результаты содержания матричных элементов, можно предположить, что при анализе микрокомпонентов при небольшой степени разбавления можно ожидать мешающее влияние элементов основы: калия и кальция. Для учета матричных влияний необходимо установить молекулярный и фазовый состав зольного остатка растений.

С помощью ИК-спектроскопии с использованием Фурье спектрометра «Nicolet 6700» установлен анионный состав зольного остатка. Результаты ИК-спектроскопии показали, что в составе зольного остатка содержатся карбонат-ионы CO_3^{2-} и фосфат-ионы PO_4^{3-}.[3]

Таким образом, можно предположить, что зольный остаток растений состоит из карбонатов калия и кальция с примесями фосфатов. В этом же виде, предположительно, находятся все остальные элементы. Фазовый состав зольного остатка растения Bergenia crassifolia определённый с помощью рентгено-фазового анализа, указывает на присутствие в пробе карбонатов калия и кальция с примесями фосфатов. Таким образом, на основании физико-химических исследований можно сделать вывод о том, что зольные остатки в основном состоят из карбонатов калия и кальция.

Исследование влияния матрицы проводилось на модельных смесях, которые соответствовали реальной пробе разбавленной 1:10. Предварительно были исследованы кривые «испарения - возбуждения», путем развертки спектра во времени. В большинстве случаев процесс поступления атомов в зону разряда, носит ступенчатый характер, в особенности для проб без введения матрицы. С введением матрицы кинетические максимумы уменьшаются и сглаживаются, что может быть обусловлено протеканием высокотемпературных термохимических реакций матрицы с графитом входящим в состав пробы.

Поскольку все-таки, содержание калия в золе растений преобладает, рекомендовано в состав стандартных образцов для устранения матричных влияний вводить катион калия путем накапывания в кратер электродов с навесками стандартов спиртового раствора карбоната калия (5% по катиону).

Предлагаемый способ устранения матричного влияния при определении микропримесей проверен на стандартном образце листа березы ЛБ-1.(таблица 1)

Таблица 1

Содержание микроэлементов (мкг/г) в стандартном образце ЛБ-1 с учетом введения корректирующей добавки K_2CO_3 (n=10, P=0,95) $t_{табл}$=2,28

Элемент	Аттестованное значение	С (без K_2CO_3)	С (с введением K_2CO_3)	$t_{эксп}$
B	50,0	22,0	57,6	2,24
Cd	0,16	0,24	0,15	0,25
Co	0,79	0,49	0,72	1,24
Cr	4,30	2,60	4,46	2,20
Cu	7,30	9,86	7,38	0,11
Mo	0,160	0,070	0,158	0,14
Ni	5,80	2,74	6,25	1,67
Pb	3,70	2,20	3,01	1,17
Ti	59	26	67	2,12
V	2,10	3,27	2,69	2,28
W	0,300	0,480	0,336	2,04
Zr	5,50	3,44	5,19	1,65

Из таблицы 1, видно, что предлагаемый способ корректировки при определении микропримесей входящих в состав растений может быть использован для устранения матричных влияний.

В соответствии с нормативным документом (по РМГ-61-2010) проведена предварительная метрологическая аттестация методики. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации методики

Элемент	Диапазон, мкг/г	Δ_c, мкг/г	σ_{Rm}, мкг/г	Δ, мкг/г	δ, %	R, мкг/г
Al	500–1000	55,7	24,0	73,0	8,0	66,5
Ba	100–500	13,7	15,0	32,0	13,0	41,5
Ca	1000–20000	н.з.	1018,0	1995,0	13,0	2820,0
Mn	600–1200	н.з.	26,0	51,0	5,0	72,0
P	1500–2000	149,0	94,0	237,0	13,0	260,0
Si	100–5000	232,0	153,0	379,0	13,0	424,0
B	30–70	н.з.	3,5	7,0	12,0	9,6
Ni	3–7	0,8	0,3	1,0	15,0	0,8
Ti	30–70	4,7	4,5	10,0	15,0	12,5
Zn	80–130	н.з.	3,4	6,7	5,0	9,4
Zr	3–7	0,25	0,18	0,40	8,00	0,50
K (ПФ)	5000–20000	н.з.	471	923	13	1304
Na (ПФ)	150–250	н.з.	10,0	20	11	28
Li (ПФ)	0,5–1,5	н.з.	0,03	0,05	4,00	0,08

По разработанной методике проведены анализы лекарственных растений, таких как – мелисса, эвкалипт, шалфей, ромашка, лабазник.

Выводы. На основании проделанной работы предложен способ пробоподготовки, позволяющий учесть матричные влияния и проводить анализы с удовлетворительными метрологическими характеристиками, изучен состав зольных остатков растений и проведена метрологическая аттестация методики выполнения измерений массовой доли макро- и микроэлементов в зольном остатке лекарственных растений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Отмахов В.И., Петрова Е.В Дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ лекарственных растений // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – №1 (II). – С. 82–85.
2. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2012. – Т. 78. – № 1 (II). С. 82–85.
3. Шелег Е.С., Рабцевич Е.С., Овчинникова О.К. Разработка методики анализа лекарственных растений на регламентируемые примеси // Современные техника и технологии: материалы XXI международной научной конференции. – Томск, 2015. – Т. 2 – С. 152–154.

СОДЕРЖАНИЕ КАРОТИНОИДОВ И ХЛОРОФИЛЛА В НАТУРАЛЬНОМ МЫЛЕ С ДОБАВЛЕНИЕМ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

М.П. Санду

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.С. Кравцова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Maria94@sibmail.com

CAROTENOIDS AND CHLOROPHYLL CONTENT IN NATURAL SOAP WITH ADDITION OF VEGETATIVE RAW MATERIAL

M.P. Sandu

Scientific Supervisor: Associate Professor, Candidate of Chemical Sciences S.S. Kravcova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Maria94@sibmail.com

Abstract. *In the present study, we performed quantitative and qualitative determination of carotenoids and chlorophyll in five samples of natural soap with addition of vegetative raw material: Green tea, Chamerion angustifolium (L.) Holub, Trifolium pratense L., Alchemilla vulgaris L. and Urtica dioica L. There was developed the method of quantitative content of carotenoids and chlorophyll using spectrophotometry with analytical wavelength at 450 nm (carotenoids) and 667 nm (chlorophyll). Qualitative determination was carried out by the comparative TLC analysis. As mobile phases were used in the experiment following a mixed solvent of hexane-acetone (3: 1). Identification of carotenoids was carried out according to standard samples β -carotene and literature data.*

Введение. В настоящее время мыло с натуральными добавками не только очищает кожу от загрязнений, но и помогает снять раздражение, освежить, тонизировать её и придать коже здоровый и ухоженный вид.

Каротиноиды, благодаря наличию сопряжённой полиеновой системы, обладают антиоксидантным действием, провитаминной активностью, способствуют заживлению ран и царапин, восстановлению эпителия [1, 2]. Введение хлорофилла в косметические средства обеспечивает бактерицидный, дезодорирующий эффект, предотвращает появление гнойничков и сыпи [3].

Добавление растительных компонентов в мыло имеет ряд преимуществ перед синтетическими добавками: биодоступность, малая вероятность побочных эффектов, низкая токсичность [4].

Принято считать, что все полезные свойства растений переносятся на мыло с добавлением этих растений. Целью нашей работы является качественное и количественное определение каротиноидов и хлорофилла в натуральном мыле марки «BAZITEL» со следующими растительными добавками: зелёный чай, кипрей, клевер, манжетка, крапива.

Материалы и методы исследования. Объектом исследования являлись растительное сырье и мыло с добавлением этого сырья (свежее, 7 месяцев и 10 месяцев). Для количественного обнаружения каротиноидов и хлорофилла в растительной добавке и мыле брали точную навеску сырья (около 1 г), проводили исчерпывающую экстракцию гексаном и измеряли оптическую плотность гексановых

извлечений при длине волн 450 нм (для определения каротиноидов) и 667 нм (для определения хлорофилла) на спектрофотометре Cary 60 UV-Vis [5].

Для качественного определения каротиноидов и хлорофилла использовали метод ТСХ на пластинке «Sorbfil» 10х15 см. Была выбрана элюирующая система гексан – ацетон (3:1). Идентификацию пигментов проводили по стандарту β-каротина и литературным данным [6].

Результаты и их обсуждение. Для достоверности результатов определено содержание каротиноидов и хлорофилла как в образцах мыла с растительными добавками, так и в самом растительном сырье, т.к. в зависимости от времени и места сбора их содержание может меняться.

Таблица 1

Количество каротиноидов, перешедшее из лекарственного сырья в мыло, %

Лекарственное сырьё	Крапива	Манжетка	Зелёный чай	Кипрей	Клевер
Мыло свежее	83,14	80,26	99,86	79,39	93,62
Мыло 7 мес.	47,15	48,16	70,36	22,58	39,00
Мыло 10 мес.	17,54	0	1,89	11,14	15,60

Результаты эксперимента показывают, что количество каротиноидов в мыле с добавкой растительного сырья со временем уменьшается.

Таблица 2

Количество хлорофилла, перешедшее из лекарственного сырья в мыло, %

Лекарственное сырьё	Крапива	Манжетка	Хвоя	Зелёный чай	Кипрей	Клевер
Мыло свежее	25,71	3,95	10,03	6,48	16,84	50,82
Мыло 7 мес.	19,05	3,07	9,36	2,16	14,12	38,12
Мыло 10 мес.	12,38	0,88	3,34	1,54	9,78	38,12

Хлорофилл частично сохраняется в мыле, что связано с его омылением в щелочной среде с образованием натриевой соли двухосновной кислоты, метилового спирта и фитола [7].

Таблица 3

Качественное определение каротиноидов и хлорофилла в лекарственном сырье и мыле с добавлением этого сырья

	Значения R_f для каротинотидов и хлорофилла	
	Лекарственное сырьё	Мыло
Кипрей	Лютеин (0,346), рубиксантин (0,700), ликопин (0,777), α-каротин (0,869), β-каротин (0,931), хлорофилл b (0,585)	Лютеин (0,338), рубиксантин (0,708), α-каротин (0,853), β-каротин (0,923), хлорофилл b (0,569)

Зелёный чай	Ксантофилл (0,477), рубиксантин (0,715), ликопин (0,823), ζ-каротин (0,908), 0 β-каротин (0,962), хлорофилл b (0,585), хлорофилл a (0,754)	Рубиксантин (0,710), ликопин (0,832), β-каротин (0,954)
Манжетка	Тараксантин (0,177), ксантофилл-эпоксид (0,246), зеаксантин (0,331), лютеин (0,384), ксантофилл (0,469), β-криптоксантин (0,615), фитофлуен (0,746), α-каротин (0,846), β-каротин (0,931), хлорофилл a (0,722), феофитин (0,960)	Ксантофилл-эпоксид (0,234) β-криптоксантин (0,625), фитофлуен (0,750), α-каротин (0,852), β-каротин (0,922), феофитин (0,953)
Крапива	Ксантофилл-эпоксид (0,237), ликопин (0,805), ζ-каротин (0,924), β-каротин (0,962), хлорофилл a (0,748)	Ксантофилл-эпоксид (0,246), ликопин (0,823), ζ-каротин (0,915), β-каротин (0,954)
Клевер	Ликопин (0,791), α-каротин (0,853), β-каротин (0,953), хлорофилл b (0,555), хлорофилл a (0,797)	Ликопин (0,792), α-каротин (0,853), β-каротин (0,969)

Исходя из результатов качественного определения, можно сделать вывод, что не все отдельные каротиноиды и хлорофиллы переходят в мыло с растительными добавками.

Заключение. Установлено, что каротиноиды и хлорофиллы не полностью переходят и сохраняются в мыле с течением времени, но, тем не менее, они присутствуют, и могут оказывать полезное действие на кожу в течение 10–12 месяцев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Darvin M.E. The Role of Carotenoids in Human Skin // Molecules. – 2011. – №.16. – p. 10491–10506.
2. Воробьева О.А. Разработка и стандартизация фитопрепарата бетулина и тимола на основе масла семян тыквы : дис. ... канд. фармацевт.наук / О. А. Воробьева. – Н. Новгород., 2016. – 145 с.
3. Сосунов А.А. Оксид азота как межклеточный посредник // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6. – № 12. – С. 27–34.
4. Валов Р. И. Фармакогностическое исследование надземной части Chamaenerion angustifolium (L.) Scop. : автореферат дис. … канд.фармацевт. Наук/ Р. И. Валов. – Улан-Удэ. – 2012. – 22 с.
5. Пат. 2531940 Российская Федерация, МПК7G01N 33/15 G01N 21/25. Способ спектрофотометрического количественного определения в листьях крапивы двудомной при совместном присутствии хлорофилла, каротиноидов и гидроксикоричных кислот / Тринеева О. В., Сафонова Е. Ф., Сливкин А. И., Воропаева С. В. ; заявитель и патентообладатель Воронеж.гос. ун-т. – опубл. 27.10.2014, Бюл. № 30. – 8 с.
6. Тринеева О. В. Выбор оптимальной системы для определения пигментов листьев крапивы двудомной методом ТСХ / О. В. Тринеева, С. В. Воропаева, А. И. Сливкин // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2013. Т. 13, вып. 2. – с. 213–219.
7. Физиология растений : [лабораторный практикум для студентов биологического факультета] / А. П. Кудряшов [и др.]. – Минск : БГУ, 2011. – 76 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ НАИБОЛЕЕ СПЕЦИФИЧНЫХ ЛЕТУЧИХ МЕТАБОЛИТОВ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРОБАХ ВЫДЫХАЕМОГО ВОЗДУХА БОЛЬНЫХ РАКОМ ЛЕГКИХ И ЗДОРОВЫХ ДОБРОВОЛЬЦЕВ

В.И. Скоморощенко

Научный руководитель: доцент, к.х.н., В.В. Шелковников

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: skomoroshchenko@mail.ru

IDENTIFICATION OF THE MOST OF SPECIFIC VOLATILE METABOLITES BY GAS CHROMATOGRAPHY IN THE SAMPLES OF EXHALED BREATH OF LUNG CANCER PATIENTS AND HEALTHY VOLUNTEERS

V.I. Skomoroshchenko

Scientific Supervisor: docent, Ph.D., V.V. Shelkovnikov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: skomoroshchenko@mail.ru

Annotation. *Today special perspective has non-invasive diagnosis of bronchopulmonary diseases, based on the analysis of the component composition of exhaled breath. In this work, the most of specific volatile metabolites were determined based on the component composition of exhaled breath using gas chromatography in conjunction with solid phase microextraction. Such an analysis is relevant and promising approach for the development of new methods of research and diagnostics in biomedicine.*

Введение. Бронхолегочные заболевания дают основной вклад в смертность от онкологических заболеваний. Это обусловлено тем, что 84% случаев диагностируется на поздних стадиях. Например, в мире в 2008 году было выявлено 1,5 млн. случаев с раком легких и 1,3 млн. смертельных исходов от данной формы онкологии [1].

На сегодняшний день особые перспективы имеет неинвазивная диагностика бронхолегочных заболеваний на основе анализа компонентного состава проб выдыхаемого воздуха (ПВВ) [3]. Выдыхаемый пациентом воздух содержит летучие органические метаболиты, которые могут использоваться в качестве потенциальных биомаркеров для диагностики различных патологических состояний бронхолегочной системы на ранней стадии [4].

Цель настоящей работы – разработка газохроматографической методики определения летучих органических соединений (ЛОС) в пробах выдыхаемого воздуха.

Экспериментальная часть. Качественное определение ЛОС в пробах выдыхаемого воздуха осуществляли с использованием комплекса, состоящего из газового хроматографа Finnigan Trace GS и масс-спектрометра Finnigan Trace DSQ при следующих оптимальных условиях: способ ионизации - электронный удар; колонка - Supel-Q^{TM} PLOT длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм (производитель Thermo Scientific); температура испарителя – 200 ºС; температура интерфейса – 200 ºС;

температура термостата – 40 °С в течение 1 мин, увеличение температуры до 250 °С со скоростью 10 °С/мин; газ-носитель – гелий (марка «60»); диапазон сканирования масс 50–650 а.е.м.

Следует отметить, что уровень концентрации летучих соединений в воздухе очень мал, следовательно, используемый аналитический метод должен включать в себя этап концентрирования. Альтернативой этим методам является твердофазная микроэкстракция (ТФМЭ), которая позволяет достичь пределов обнаружения летучих органических соединений в выдыхаемом воздухе на уровне 1 ppm и ниже.

Выдыхаемый воздух пациентов отбирался при помощи пробоотборника Bio-VOC breath sampler объемом 100 мл. Концентрирование ЛОС осуществляли из пробоотборника путем погружения иглы шприца Supelco, содержащей внутри нее для инжекции стержень, покрытый неподвижной жидкой фазой состава Carboxen/Polydimethylsiloxane (CAR/PDMS) 85 мкм, в анализируемый воздух. Для полноты извлечения веществ, время адсорбции составляло 30 мин при комнатной температуре.

Обработку полученных данных проводили в программе Qual Browser программного обеспечения Xcalibur. Для идентификации летучих органических соединений полученные спектры веществ в анализируемой пробе сравнивали со спектрами веществ в библиотеке масс-спектров NIST MS Search 2.0.

Использование газохроматографического анализа позволяет довести технологию диагностики рака легких на основе исследования летучих метаболитов в выдыхаемом воздухе до уровня рутинных применений. Поэтому в рамках клинического исследования было решено перенести методику определения летучих метаболитов на газовый хроматограф с пламенно-ионизационным детектором, с целью понижения стоимости анализа и демонстрации возможности использования газохроматографического оборудования в этой области исследования.

Идентификацию веществ методом газовой хроматографии осуществляли по временам удерживания компонентов. Для этого использовались индивидуальные вещества, которые представляли собой Государственные стандартные образцы (ГСО) и стандартные образцы предприятия (СОП). Образцы вводились с помощью газового микрошприца в количестве 0,2 мкл в устройство ввода пробы газового хроматографа «Хроматэк–Кристалл 5000.2» с пламенно-ионизационным детектором при оптимальных условиях, разработанных для анализа на хромато-масс-спектрометре Thermo Scientific.

На рисунке 1, в качестве примера, приведена типичная хроматограмма анализа выдыхаемого воздуха больного раком легких. По временам удерживания на хроматограммах в условиях ГХ-анализа идентифицировано 19 компонентов. Хочется отметить, что по сравнению с выдыхаемым воздухом здорового человека в выдыхаемом воздухе больного раком легких присутствует большее количество компонентов.

Результаты. При проведении количественного расчета измеряли отклик анализируемого компонента на регистрируемой хроматограмме и по построенной градуировочной зависимости рассчитывали его концентрацию. На основе полученных результатов выявлены наиболее специфические летучие метаболиты с точки зрения разделения пациентов, страдающих раком легких и здоровых добровольцев.

Результаты исследований показали, что метиленхлорид, пентан, ацетонитрил, толуол присущи больным раком легких и здоровым, с изменением вклада, следовательно, в качестве наиболее специфичных метаболитов они могут использоваться только с применением методов статистической

обработки. У всех больных раком легких обнаруживается О-ксилол, следовательно, его можно использовать как достаточное условие в качестве наиболее специфичного летучего метаболита с точки зрения разделения больных раком легких и здоровых добровольцев. Кроме того, при раке легких наблюдается повышенное содержание алканов, таких как гексан, октан и декан, производных бензола, а также этилацетата и N-этилформамида

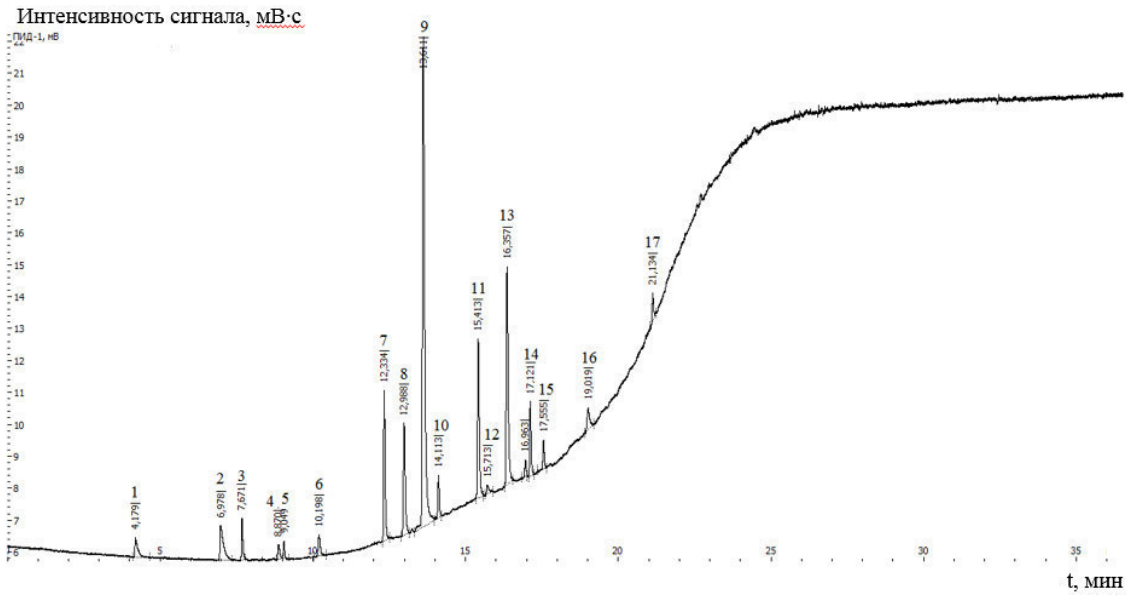


Рис. 1. Хроматограмма выдыхаемого воздуха больного раком легких:
1 – метанол; 2 – этанол; 3 – ацетонитрил; 3 – ацетон; 5 – метиленхлорид; 6 – пентан; 7 – этилацетат; 8 – гексан; 9 – бензол; 10 – хлоропропиленоксид; 11 – N-этилформамид; 12 – октан; 13 – толуол; 14 – бутилацетат; 15 – хлорбензол; 16 – о-ксилол; 17 – декан

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о принципиальной возможности использования газовой хроматографии совместно с ТФМЭ в рамках клинического исследования состава выдыхаемого воздуха на уровне микроконцентраций детектируемых веществ.

Такой анализ является актуальным и перспективным подходом для развития новых методов исследований и диагностики в биомедицине и может использоваться как в целях выявления заболевания на ранних стадиях, предсказания реакции организма на конкретный вид лечения, так и для мониторинга эффективности проводимой терапии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Almond L. M., Barr H., Wood J., Hutchings J., Kallaway C. Advances in the clinical application of Raman spectroscopy for cancer diagnostics // Stone Photodiagnosis and Photodynamic Therapy. – 2013 – № 10. – P. 207–219.
2. Silva C.L., Passos M., Camara J.S. Investigation ofurinary volatile organic metabolites as potential cancer biomarkers by solid-phase microextraction in combination with gas chromatography-mass spectrometry // Brit. J. Cancer. – 2011. – Vol. 105. – P. 1894–1904.
3. Qin T. et al. Song G. Quantitative breath analysis of volatile organic compounds of lung cancer patients // Lung Cancer. – 2010. – № 67. – P. 227–231.

ХИМИЧЕСКИЕ СДВИГИ В ЯМР ^{1}H И ^{13}C СПЕКТРАХ АЛКИЛ- И АРИЛАЛКИЛМОЧЕВИН

А,А. Сорванов

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: wellitson@gmail.com

CHEMICAL SHIFTS IN ^{1}H AND ^{13}C NMR SPECTRA OF ALKYL- AND ARYLALKYLUREAS

A.A. Sorvanov

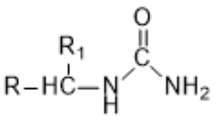
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

E-mail: wellitson@gmail.com

Abstract. *The paper dwells on the ^{1}H and ^{13}C spectra of the N-aryl- and N-arylalkylureas. The effects of the aryl- and arylalkyl- substituents on the chemical shifts are mutually compared, as well as correlated with the corresponding effects for methylureas. Correlations between methanetriyl group's carbon Δδ's and steric factors are discussed briefly. The neighboring group influence on aromatic carbon's chemical shifts has proven to be insignificant. Comparative analysis of the ^{1}H spectra allowed us to describe the differences between effects of various substituents on the amino proton shieldings.*

Введение. Мочевина – один из конечных продуктов метаболизма белков в организме. В литературе имеется немало сведений и о самостоятельной биологической роли мочевины как, например, кератолика. N-Алкил- и N-арилалкил- производные мочевины зачастую характеризуются высокой психофармакологической активностью; также для N-арилалкилмочевин можно отметить структурную схожесть с эндогенными субстратами (такими как фенилаланин, тирозин и пр.). Одним из основных физико-химических методов идентификации лекарственных препаратов и исследования механизмов действия биологически активных соединений является ЯМР спектроскопия. Однако, в большинстве работ, посвященных синтезу и анализу мочевины или ее производных, ЯМР спектроскопия служит лишь вспомогательным средством подтверждения структуры. Целенаправленный и систематический анализ спектров ^{1}H и ^{13}C ЯМР мочевин не был проведен. В настоящей работе мы представили данные, полученные из спектров ЯМР ^{1}H и ^{13}C мочевины и ее алкильных и арилалкильных производных и обсудили влияние этих функциональных групп на химические сдвиги атомов мочевины.



R=R$_1$=C$_2$H$_5$(**3**); R=R$_1$=C$_3$H$_7$(**4**); R=R$_1$=i-C$_3$H$_7$(**5**); R=R$_1$=C$_4$H$_9$(**6**); R=R$_1$=C$_6$H$_{13}$(**7**); R=CH$_3$, R$_1$=C$_4$H$_9$(**8**); R=CH$_3$, R$_1$=C$_6$H$_{13}$(**9**); R=CH$_3$, R$_1$=i-C$_3$H$_7$(**10**); R=Ph, R$_1$=CH$_3$(**11**); R=Ph, R$_1$=C$_2$H$_5$(**12**); R=Ph, R$_1$=C$_3$H$_7$(**13**); R=Ph, R$_1$=i-C$_3$H$_7$(**14**); R=Ph, R$_1$=C$_4$H$_9$(**15**); R=Ph, R$_1$=i-C$_4$H$_9$(**16**); R=Ph, R$_1$=PhCH$_2$(**17**); R=Ph, R$_1$=PhCH$_2$CH$_2$(**18**); R=Ph, R$_1$=(Ph)$_2$CHCH$_2$(**19**); R=4-C$_6$H$_5$-C$_6$H$_4$, R$_1$=CH$_3$(**20**); R=4-CH$_3$-C$_6$H$_4$, R$_1$=CH$_3$(**21**); R=PhCH$_2$, R$_1$=C$_2$H$_5$(**22**)

Рис. 1. N,N-алкил- и N,N-арилалкил- замещенные мочевины

Экспериментальная часть. ^{1}H и ^{13}C спектры регистрировали на спектрометре Tesla BS-567A с рабочими частотами 100 и 25,14 МГц в растворах ДМСО-d$_6$ и ДМСО соответственно. Химические

сдвиги приведены в δ-шкале относительно ТМС как внутреннего стандарта. Спектры ЯМР ^{13}C получены в режиме полной развязки от протонов. Синтез и очистку образцов осуществляли по известным методам.

Результаты. Химические сдвиги (ХС) в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C мочевины и ее N-алкил-производных **1-10** приведены в табл.1, а N-арилалкилмочевин **17-22** в табл.2. Для спектров ^{13}C приведены значения только ХС карбонильного и метинового атомов углерода, т.к. отнесение сигналов ароматических атомов углерода затруднено из-за их перекрывания. Полученные величины ХС для мочевины (**1**) и N,N'диметилмочевины (**2**) близки по значению к литературными данным.

Таблица 1

Химические сдвиги ^{1}H и ^{13}C мочевины 1 и её N-алкильных производных 2-10

№	Спектры ЯМР ^{13}C, ДМСО, δ, м.д			Спектры ЯМР ^{1}H, ДМСО-d_6, δ, м.д.			
	CH	CO	R, R^1	CH	NH, д	NH_2, с	R
1		161,47				5,93	
2		160,82			6,12		
3	51,48	158,89	10,25, 27,28	3,54	5,96, 6,03	5,56	1,06т, 1,65к
4	47,97	158,67	14,06, 18,69, 37,59	3,69	5,85, 5,89, 5,94	5,47	1,09т, 1,54к, 2,74
5	49,46	158,52	17,87, 18,47, 32,81				
6	48,49	158,61	14,06, 22,74, 27,73, 35,05	3,70	5,86, 5,95	5,47	1,08, 1,136, 1,47, 2,73
7	48,50	158,67	10,70, 13,98, 22,13, 28,85, 31,39, 36,62	3,70	5,84, 5,93	5,45	1,08, 1,12, 1,46, 2,73
8	44,61	158,37	13,98, 21,53, 22,30, 27,88, 36,62	3,76	5,95, 5,93	5,56	1,09, 1,18, 1,24, 1,48, 2,70
9	44,69	158,45	10,85, 13,98, 21,53, 25,64. 28,85, 31,39, 36,99	3,81	5,97, 6,06	5,52	1,09, 1,18, 1,25, 1,48
10				3,70	5,96, 6,03	5,52	1,01, 1,07, 1,12, 1,18

Таблица 2

Химические сдвиги ^{1}H и ^{13}C N-ариалкильных производных мочевины 2-10

№ соед.	Спектры ЯМР ^{13}C, ДМСО, δ, м.д							Спектры ЯМР ^{1}H, ДМСО-d_6, δ, м.д		
	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	CH	C=O	R	CH	NH	NH_2
11	145,90	125,88	128,27	126,55	48,57	158,15	23,40	4,94	6,47	5,68
12	144,70	126,33	128,19	126,77	54,62	158,37	10,62, 29,89	4,72	6,66	5,65
13	145,22	126,40	128,19	126,49	52,75	158,22	10,62, 13,68, 19,14	4,82	6,68	5,68
14	143,89	126,85	127,89	127,30	58,58	158,45	18,09, 19,88, 33,40	4,67	6,71	5,71
15	145,15	126,33	128,27	126,56	53,12	158,30	10,77, 13,91, 22,05, 28,18	4,79	6,67	5,66
16	145,52	126,25	128,26	126,85	51,33	158,32	10,70, 22,05, 23,25, 24,66	4,89	6,69	5,70
17					54,77	158,07	43,71 (CH_2)	5,12	6,81	5,71
18					52,83	158,37	32,21, 43,04 (CH_2)	4,88	6,82	5,72
19					51,56	158,15	43,34(CH_2), 47,82(CH)	4,55	6,87	5,63
20					48,04	157,62	22,35	4,99	6,74	5,69
21					48,27	158,07	20,71(CH_2), 23,34	4,90	6,62	5,70
22					51,70	158,52	10,25, 26,98, 37,96, 43,26	3,84	6,00	5,55

Выводы. Несмотря на существенное варьирование структур изученных алкил- **3–9** и арилалкилмочевин **11–22**, ХС δ(CO) в их спектрах ^{13}C близки с диапазоном изменений Δδ(CO) = 1,27 м.д.

Необходимо подчеркнуть, что N-алкилирование и N-арилалкилирование мочевины вызывает заметный сильнопольный сдвиг δ(CO) до 4 м.д., в отличие от N-метилирования, для которых наблюдается противоположный эффект до 7 м.д. Дезэкранирование δ(CO) в метилмочевинах связывают с эффектами стерического ингибирования сопряжения в амидном фрагменте с соответствующим понижением порядка амидной связи, т.к. установлено с помощью спектроскопии ЯМР ^{13}C, ^{15}N и квантово-химических расчетов, что ХС в спектрах ^{13}C групп C=O мочевин плохо коррелирует с электронной плотностью на атоме углерода. Экранирование карбонильного атома углерода в мочевинах **3–22** при N-замещении «громоздкими» радикалами, по-видимому, прежде всего обусловлен увеличением стерических напряжений в исследованных соединениях, и как следствие этого – усилением порядка амидной связи.

Анализ значений ХС метинового атома углерода (CH) в спектрах ^{13}C мочевин **3–22** свидетельствует о его более высокой чувствительности к структурным вариациям, чем карбонильного углерода. Как видно из данных, приведенных в таблицах 1,2 разница между наиболее и наименее экранированными сигналами CH-углерода для алкилмочевин составляет Δδ = 6,87 м.д., а для арилалкилмочевин **11–22** Δδ = 10,37 м.д. В ряду алкилмочевин наблюдается тенденция к сильнопольному сдвигу δ(CH)-групп по мере роста объема заместителя R(R_1) (по литературным данным стерические константы υ Чартона для алкильных групп составляют: Me = 0,52, Et = 0,97, Pr = 1,43, i-Pr = 1,40, Bu = 1,90). Среди N-алкилмочевин **3-9** наиболее экранированы CH-углероды для асимметричных алкильных групп R и R^1 (соединения **8** и **9**). В то же время, в ряду фенилалкилмочевин **11–16** не прослеживается каких-либо закономерных изменений ХС CH-углерода от увеличения объема заместителя R^1. Однако, для соединений **12–15** отчетливо выделяется то, что введение фенильной группы вызывает слабопольное смещение δ(C-H) сравнительно с N-алкилмочевинами **3–9**, что это можно связать с некоторым электроноакцепторным и пространственным влиянием фенильного ядра на метиновый атом углерода. Введение заместителей в фенильное кольцо (соединения **20, 21**) практически не меняет ХС C-H углерода в спектрах ^{13}C сравнительно с их предшественником **11**. Можно отметить, что увеличение разветвленности алкильной цепи при CH-углероде (соед. **17–19, 22**) приводит к его экранированию.

Анализ ХС ароматических атомов углерода в ряду соединений **11–16** показал, что рост объема заместителя практически не сказывается на ХС углеродов C(1)-C(4). Диапазон изменения ХС ароматических атомов углерода составляет: $\Delta\delta_{C(1)}$ = 1,20 м.д., $\Delta\delta_{C(2)}$ = 0,35 м.д., $\Delta\delta_{C(3)}$ = 0,06 м.д., $\Delta\delta_{C(4)}$ = 0,36 м.д., исключая изопропильное производное **14**, в котором несколько экранирован атом C(1), но дезэкранированы C(4) и CH-атомы по сравнению с другими структурными гомологами **11–13**, **15**, **16**.

Сопоставление ХС δ (NH_2) в спектрах ЯМР ^1H мочевины 1 и ее N-производных **3–22** показывает, что сигнал этих протонов у N-производных более экранирован, причём у N-алкилмочевин **3–10** это выражено в большей степени, чем у N-арилалкилмочевин. Анализ значений ХС NH- и CH-протонов соединений **3–22** обнаружил, что для N-алкилмочевин **3–10** изменение ХС этих протонов менее выражено (Δδ(NH) = 0,24 м.д., Δδ(CH) = 0,27 м.д.), чем у N-арилалкилмочевин **11–22** (Δδ(NH) = 0,81 м.д., Δδ(CH) = 1,28 м.д.). Примечательно, что ХС δ(NH) и δ(CH) арилалкилмочевин **11–22** приблизительно на 1 м.д. смещены в область слабого поля по сравнению с ХС аналогичных протонов N-алкилмочевин **3–10**. Это явление можно объяснить анизотропным влиянием близкорасположенного фенильного кольца.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА ХЕЛАТСОДЕРЖАЩИХ СОРБЕНТОВ

А.А. Федорова, Ж.В. Фаустова

Научный руководитель: к.х.н., Т.Н. Матвеева

Национально исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: zhv.xf@mail.ru

EFFECT OF ACID-BASE PROPERTIES OF THE CARRIER ON THE PROPERTIES OF SORBENTS CONTAINING CHELATES

A.A. Fedorova, Zh. V. Faustova

Scientific Supervisor: Ph.D., T. N. Matveeva

National Research Tomsk State University,

Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: zhv.xf@mail.ru

Abstract. *The main ways of development getaccountinfo chromatography associated with the development of methods for directed synthesis of adsorbents with a given set of structural-sorption properties and methods of modification of solid surfaces. Sorbents based on various substrates of SiO_2 were synthesized. The acid-base properties of sorbents with layers of metal acetylacetonates were investigated. Shows the effect of the acid-base properties of the substrate on the properties of the obtained sorbents.*

Введение. Основные пути развития газоадсорбционной хроматографии связаны с разработкой методов направленного синтеза адсорбентов с заданным набором структурно-сорбционных свойств, а также способов модифицирования твердых поверхностей. Первое направление реализуется в создании новых адсорбентов как органической, так и неорганической природы. Современные подходы к синтезу новых материалов позволяют регулировать структурные характеристики и получать адсорбенты с заданным набором свойств.

Второе направление связано с разработкой способов модифицирования сорбентов путем химического связывания или нанесения адсорбционных слоев на поверхность исходного носителя. При этом модифицирующая добавка должна вносить существенные изменения в сорбционные процессы и селективность хроматографических материалов.

При выборе носителей для создания модифицированных сорбентов большое значение оказывают не только структурные характеристики исходных материалов, но и химические свойства поверхности, в частности их кислотность или основность. Именно количество и тип активных центров влияют на устойчивость модифицирующего слоя, а также на процесс газохроматографического разделения.

Экспериментальная часть. Объектами исследования являлись сорбенты, модифицированные ацетилацетонатами Ni (II) и Cu (II). Для создания вышеуказанных хроматографических материалов использовали минеральные носители промышленного изготовления, а также носитель полученный в лаборатории химической экологии [1,2] (табл. 1).

Таблица 1

Минеральные носители, использованные для приготовления хелатсодержащих сорбентов

№ п/п	Твердый носитель	Свойства	
		pH	$S_{уд.}$ м^2/г
1.	**Хроматон N** (фракция 0,100–0,125 мм, CEMAPOL Praha, Czechoslovakia)	9–11	1
2.	**Хроматон N-AW** (фракция 0,100–0,125 мм, CEMAPOL Praha, Czechoslovakia)	6–8	1
3.	**Хроматон N-AW + SiO_2** (фракция 0,125–0,160 мм, ЛХЭ ТГУ)	7–8	133
4.	**Силипор 075** (фракция 0,125–0,160 мм, LACHEMA n.p. Brno, CEMAPOL Praha - Czechoslovakia)	6–7	75
5.	**Силохром С-120** (фракция 0,20–0,355 мм)	5–6	120

Синтез хелатов осуществляли по методике, описанной в работе [3]. Состав и строение хелатов подтверждали данными элементного анализа и ИК-спектроскопии, полученными в диапазоне от 400 см$^{-1}$ до 4000 см$^{-1}$. Модифицирующую добавку наносили на поверхность носителя из раствора хлороформа путём постепенного испарения летучего растворителя.

Изучение влияния носителей на проявление кислотно-основных свойств хелатсодержащими хроматографическими сорбентами осуществляли методом pH-метрии. Измерение pH среды проводили на иономере ЭСЛ 43–07. Для этого в потенциометрическую ячейку вводили 10 мл бидистиллированной воды и после стабилизации потенциала стеклянного электрода всыпали 0,1 г образца. Суспензия непрерывно перемешивалась.

Результаты. Результаты измерения pH промышленных образцов Хроматонов, Силипора, Силохрома полностью совпадают с литературными данными (табл 1.). Поверхность Силипора 075 и Силохрома 120 имеет слабокислый характер с pH 6,7 и 5,7 соответственно. На поверхности Хроматона N преобладают основные центры, на что указывает pH = 10,4. Хроматон N-AW в промышленных условиях обработан кислотой, что привело к блокированию его основных центров и формированию поверхности нейтрального характера. Синтезированный на основе Хроматона N-AW силикагель имеет нейтральную поверхность с pH = 7,5. Отсутствие сильных кислых или основных центров на поверхности носителя позволяет оценить вклад модифицирующей добавки на характер активных центров полученных хелатсодержащих сорбентов. Согласно полученным кривым изменения pH ацетилацетонат Ni(II) имеет основный характер (pH = 9,4), а ацетилацетонат Cu(II) – практически нейтральный (pH = 7,3).

Нанесение $Ni(AA)_2$ и $Cu(AA)_2$ на поверхность Хроматона N не позволяет в полной мере компенсировать влияние сильных основных центров носителя. Хроматон N содержит значительную долю примесей (5–25%) оксидов щелочных и щелочноземельных металлов [4], которые в значительной мере определяют основный характер поверхности Хроматона N и хелатсодержащих сорбентов на его основе. Сильные кислотные центры не экранируются и на Силохроме 120. Не смотря на нанесение на его поверхность ацетилацетонатов основного и нейтрального характера, сорбенты на его основе остаются кислыми и имеют pH < 6.

В большей степени природа модифицирующей добавки проявляется на поверхности Силипора 075 и синтезированного на основе Хроматона N-AW силикагеля (рис. 1, 2).

Изменение pH среды обусловлено влиянием многих процессов, среди которых диссоциация, адсорбция-десорбция, смачивание, растворение, гидролиз. Данные воздействия растворителя на поверхность сорбентов с течением времени претерпевают изменения. В первый момент контакта с

образцом вода минимально влияет на энергетическое состояние поверхности. Изменение pH суспензии в момент контакта с растворителем обусловлено процессами взаимодействия молекул воды с поверхностью образца и типом её диссоциации в зависимости от того, какой вид апротонных центров преобладает на поверхности.

Для исследуемых образцов наблюдается различный ход кривых изменения pH в начальный момент времени. Сорбенты на основе Хроматона N имеют резкий подъём в области начального момента контакта образцов с водой, не зависимо от типа модифицирующей добавки. Это указывает на преобладание основных центров Льюиса на поверхности сорбентов. Для сорбентов на основе Силипора 075 и Силохрома 120 наблюдается подкисление среды, за исключением тех случаев, когда на поверхность нанесен ацетилацетонат никеля (II). Сорбенты с $Ni(AA)_2$ показывают присущую им льюисовскую основность. Характер первоначального взаимодействия с водой образцов на основе Хроматона N-AW с синтезированным слоем силикагеля определяется природой хелата. Модифицирование ацетилацетонатами и никеля (II) и меди (II) приводит к возникновению на поверхности основных центров Льюиса (ΔpH_{10} = 0,3; 2,3; 0,5 для исходного носителя и модифицированного $Ni(AA)_2$ и $Cu(AA)_2$ соответственно).

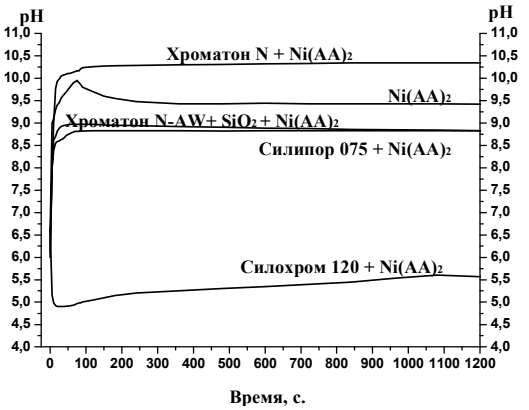


Рис. 1. Изменения pH водных суспензий во времени для сорбентов, модифицированных $Ni(AA)_2$

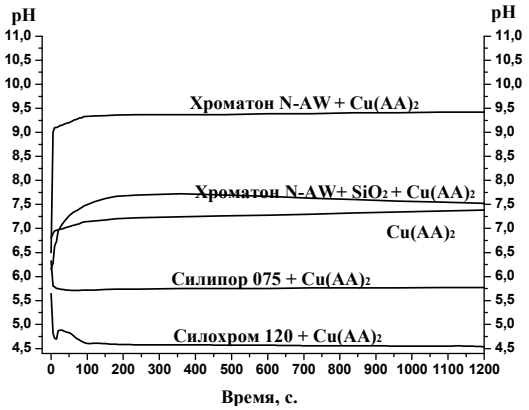


Рис. 2. Изменения pH водных суспензий во времени для сорбентов, модифицированных $Cu(AA)_2$

На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что в случае силикагеля, синтезированного на основе Хроматона N-AW, а также Силипора 075 в большей степени проявляется кислотно-основная природа модифицирующей добавки, а в случае Хроматона N, Силохрома 120 – природа носителя. Из представленных хелатов, $Ni(AA)_2$ наиболее значимо изменяет кислотно-основный профиль поверхности сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid Interface Sci. – 1968. – V. 26, N 1. – P. 62–69.
2. Faustova Zh. V., Slizhov Yu. G., Effect of Solution pH on the Surface Morphology of Sol–Gel Derived Silica Gel// Inorganic Materials. – 2017. – Vol. 53, No. 3. – P. 287–291.
3. Behrsinga T., Bonda A., Deacon G., Cerium acetylacetonates – new aspects, including the lamellar clathrate $[Ce(acac)_4]\cdot 10H_2O$// Inorganica Chimica Acta. – 2003. – Vol. 352. – P. 229–237.
4. Лурье А..А. Сорбенты и хроматографические носители. – М.: Химия, 1972. – 320 с.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ, ВОДНЫХ ВЫТЯЖЕК И ОРГАНОВ ПОДОПЫТНЫХ КРЫС С ЦЕЛЬЮ ОЦЕНКИ ДИНАМИКИ НАКОПЛЕНИЯ РЕГЛАМЕНТИРУЕМЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Е.С. Шелег, Т.И. Бердникова

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050

E-mail: Katya.3320@mail.ru

SPECTRAL ANALYSIS OF MEDICINAL PLANTS, WATER EXTRACTS AND BODIES OF LAB RATS TO ASSESS THE ACCUMULATION DYNAMICS OF REGULATED ELEMENTS

E.S. Sheleg, T.I.Berdnikova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.I. Otmahov

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

E-mail: Katya.3320@mail.ru

Abstract. *The research is connected with analysis of plants, their water extracts and bodies of the lab rats. Each of these objects were checked for alkaline elements particularly lithium. This element has the important psychoactive properties, also it provides the reducing of nervous irritability of organism. This work is presented not only the research of these objects, but also the assessment of accumulated dynamics of regulated chemicals in the experimental rats' bodies. As a result of the research was created the algorithm of chemical analytical creation support of drugs modulated rhythm action. Furthermore it was defined the specific of chronobiological activity which was obtained by plant extract due to adding it into the gastrointestinal tract of rats.*

Введение. Растения накапливают в себе множество макро- и микроэлементов, в них элементы образуют комплексные и металлоорганические соединения, что определяет их функциональную активность и способствует лучшей усвояемости организмом человека. Некоторые растения имеют в своем арсенале множество элементов, которые необходимы человеку для правильного функционирования организма.

Одним из таких элементов является литий, которому и посвящено данное исследование. Этот металл обладает важным психотропным свойством, способствует снижению нервной возбудимости организма, улучшает общее состояние при заболеваниях нервной системы и имеет некоторое влияние на нейроэндокринные процессы.

Цель настоящей работы: эффективное химико-аналитическое сопровождение создания лекарственных препаратов и оценка динамики накопления регламентируемых химических элементов в органах подопытных животных. В результате проведенных исследований создан алгоритм химико-аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов ритм модулирующего действия включающих 4 этапа функционирования. Модельная схема проведения анализов представлена на (рис.1).

Методы исследования. На первом этапе проводились скрининговые анализы зольных остатков лекарственных растений методом дуговой эмиссионной спектрометрии (ДАЭС) с использованием комплекса «Гранд», с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) (НПО

«Оптоэлектроника», Россия). Содержание калия, натрия и лития определяли методом пламенной фотометрии на спектрометре SOLAAR серии S (Thermoelectron,USA). Для учета влияния матричных элементов на содержание лития, использовали атомную и ИК-спектроскопию, посредством которых устанавливали молекулярный состав зольных остатков исследуемых растений. Из всего исследуемого ряда растений был выбран Лабазник вязолистный, как объект дальнейшего исследования, содержащий максимальное количество лития [1]. На его основе были получены вытяжки и сухой остаток, из которых создавался экстракт, вводимый в организм подопытной крысы.

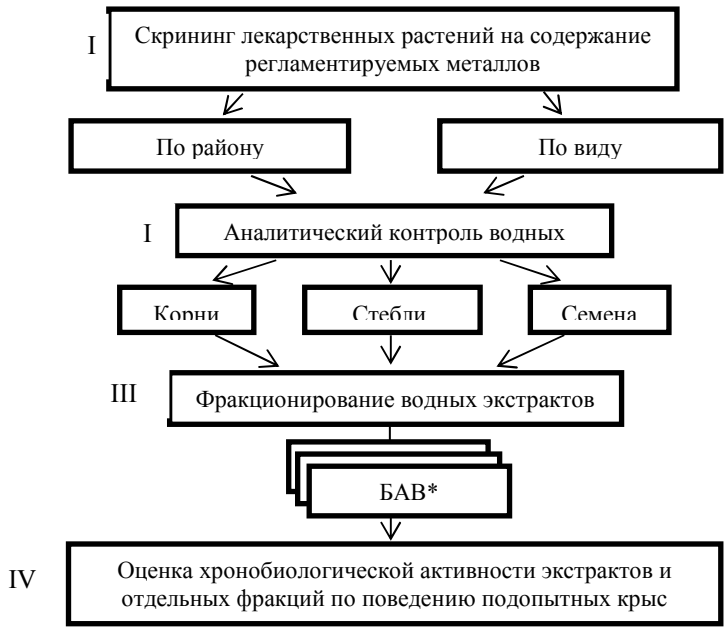


Рис.1. Модельная схема этапов химико-аналитического контроля динамики накопления регламентируемых металлов при создании лекарственных средств на основе растений Filipendula

Второй этап аналитического сопровождения включает в себя анализ вытяжек растений, упаренных досуха с целью последующего их введения в организм подопытных животных. Вытяжки из растений были получены методом реперколяции по Чулкову. Определение щелочных металлов в водных вытяжках растения проводили на спектрометре SOLAAR серии S. Анализ на основные и примесные компоненты проводили с помощь прямого спектрального анализа (ДАЭС с МАЭС) путем разбавления зольного остатка пробы графитовым порошком в соотношении 1:10 соответственно [2].

Третий этап предполагает предварительное озоление пробы, поступившей на анализ в виде сухого остатка с целью разложения органические растворителей, используемых для экстракции биологически активных веществ и дальнейшее переведение пробы в раствор. Определение лития из водных вытяжек растений проводили на спектрометре SOLAAR серии S.

Четвертый этап предполагает проведение анализа органов подопытных крыс, высушенных до постоянной массы. Исследованию подвергались: головной мозг, сердце, печень, почки и кровь. Были применены несколько способов пробоподготовок: вымораживание при низкой температуре, высушивание при высокой температуре, сухое озоление в муфельной печи с обугливанием и мокрое озоление в микроволновой печи. Выявлены недостатки и достоинства предлагаемых способов.

Анализ органов подопытных крыс на основные и примесные компоненты проводили с помощью прямого спектрального анализа (ДАЭС с МАЭС) путём разбавления графитовым порошком с соотношении 1:100 соответственно.

Полученные результаты по динамике распределения регламентируемого элемента лития представлены в таблице 1. Из таблицы видно что, с увеличением концентрации лития, вводимого в контрольные и лабораторные группы, содержание его в мозгу и соответственно в органах крыс увеличивается. Это в свою очередь сказывается на хронобиологической активности подопытных крыс [3]. Двигательная активность этой группы приобретала более ритмический характер, по сравнению с интактной и контрольной группой животных.

Таблица 1

Содержание лития (мкг/г) в различных органах лабораторных крыс, подготовленные с помощью метода вымораживания

А - интактная группа, В – контрольная группа, С – лабораторная группа

№	ГР	Мозг	Печень	Почки	Сердце	Кровь	∑
1	A	0,32±0,03	0,30±0,03	0,22±0,02	0,33±0,03	0,60±0,06	1,77
	B	0,34±0,03	0,19±0,02	0,22±0,02	0,38±0,04	0,57±0,06	1,70
	C	0,32±0,03	0,48±0,05	0,83±0,08	0,90±0,10	0,52±0,05	3,05
2	A	0,49±0,05	0,34±0,03	0,48±0,05	0,62±0,06	0,46±0,05	2,39
	B	0,39±0,04	0,20±0,02	0,75±0,08	0,47±0,05	0,52±0,05	2,33
	C	0,87±0,09	0,55±0,06	0,67±0,07	0,88±0,09	0,81±0,08	3,78
5	A	0,30±0,03	0,18±0,02	0,17±0,02	0,60±0,06	0,51±0,05	1,76
	B	0,17±0,02	0,40±0,04	0,58±0,06	0,90±0,10	0,55±0,06	2,60
	C	0,25±0,03	0,37±0,04	0,44±0,04	0,53±0,05	0,53±0,05	2,12
6	A	0,38±0,04	0,21±0,02	0,19±0,02	0,57±0,06	0,54±0,05	1,89
	B	0,33±0,03	0,19±0,02	0,25±0,03	0,60±0,06	0,69±0,07	2,06
	C	0,99±0,10	0,34±0,03	0,66±0,07	0,47±0,05	0,77±0,08	3,23

Вывод. В результате проведённых исследований создан алгоритм аналитического сопровождения создания лекарственных препаратов, заключающейся в подборе оптимальных аналитических методов и вариантов пробоподготовок. Выявлена специфическая хронобиологическая активность полученного растительного экстракта при введении последнего напрямую в желудочно-кишечный тракт крыс.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Литвинова Т.Н., Выскубова Н.К., Ненашева Л.В. Биогенные элементы. Комплексные соединения. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2009. – 283 с.
2. Отмахов В.И., Петрова Е.В. Оптимизация условий проведения атомно-эмиссионного спектрального анализа порошковых проб сложного состава // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – Томск, 2012. – Т. 78. – № 1–II. – С. 82–85.
3. Пат. № 2493866 РФ. Средство для коррекции десинхроноза ритма сон-бодрствование / Е.А. Краснов, А.И. Яценко, Т.А. Замощина, Е.В. Иванова. Зарегистрировано 27.09.2013.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

М.В. Шерстобоева, А.А. Дамзина
Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: merycher@mail.ru

SURFACE REDOX PROPERTIES OF IRON-CERAMIC COMPOSITES

M.V. Sherstoboeva, A.A. Damzina
Scientific Supervisor: Assoc. Prof. Ph.D., L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: merycher@mail.ru

Annotation. *The surface redox properties of the iron-ceramic composites based on nitrides of boron, silicon and sialon have been investigated using Hammett indicators following Tanabe method with spectrophotometric indication. Lewis basic active sites prevail on the surface of boron nitride and sialon based composites, and Brönsted acidic sites prevail on the surface of silica nitride based composite. The identification of the composites surface active sites has been done.*

Введение. Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитридов бора и кремния являются перспективными фотокатализаторами для окисления растворимых органических веществ (РОВ), поскольку включают в свой состав широкозонные полупроводниковые соединения и проявляют фотоактивность. Вместе с тем они являются источниками железа для возникновения в растворе фотоактивных каталитических систем (Фентона, ферриоксалатная). Композиты обладают рядом достоинств: синтезируются из отходов металлургического производства методом самораспространяющегося синтеза (СВС) и не приводят к вторичным загрязнениям, а следовательно, к затратам на дополнительную доочистку.

Эффективность композитов в качестве фотокатализаторов связана не только с их химической природой и физическими характеристиками (дисперсность, пористость), но и существенно зависит от поверхностных кислотно-основных свойств, которые определяют их реакционную способность и избирательность адсорбции в процессах взаимодействия с РОВ. В этой связи актуально исследование распределения центров адсорбции (РЦА) по кислотно-основному типу и силе на поверхности исследуемых образцов для выбора оптимальных фотокаталитических систем.

Цель работы: оценка природы кислотно-основных центров поверхности металлокерамических композитов индикаторным методом Гаммета и Танабе со спектрофотометрической индикацией.

Материалы и методы исследования. В работе исследованы композиционные материалы состава B-N-Fe, Si-N-Fe и сиалон, полученные азотированием ферробора и ферросилиция методом СВС в присутствии различных порообразователей (мочевина, гидрокарбонат аммония). Кислотно-основные

свойства поверхности композитов изучали методом pH-метрии. Измерение pH среды проводили на pH-метр/милливольтметре РР-15 (Германия).

Распределение поверхностных центров по кислотно-основным свойствам исследовали методом Гаммета [1]. Оптическую плотность определяли с использованием спектрофотометра ПЭ-5400В (Россия). Концентрацию активных центров данной силы (q), эквивалентную количеству адсорбированного красителя, рассчитывали по формуле:

$$q = \left| \frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_2} \right| \times C_{ind} \times V_{ind} / D_0 ,$$

где C_{ind} и V_{ind} – концентрация и объем индикатора; m_1 и m_2 – навески образца при измерении D_1 и D_2; D_0 – оптическая плотность раствора индикатора до сорбции; D_1 – оптическая плотность раствора индикатора после сорбции; D_2 – оптическая плотность раствора индикатора в холостом опыте; знак « ± » соответствует разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0.

Результаты. Для оценки интегральной кислотности поверхности исследуемых материалов получены кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов во времени (рис. 1).

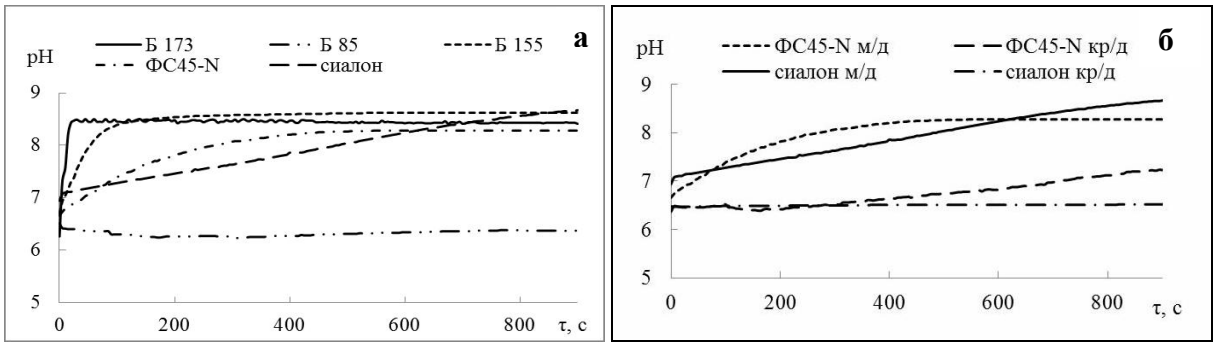


Рис. 1. Кинетические кривые изменения pH водных суспензий во времени: а – мелкодисперсных композитов, б – композитов в зависимости от дисперсности

На рис. 1а наблюдается резкое изменение pH в основную область в течение первых 30 секунд после погружения навески композитов на основе нитрида бора (Б155, Б173) в деионизированную воду, что свидетельствует о наличии быстро гидратируемых апротонных центров Льюиса. Для композитов на основе нитрида кремния и сиалона (ФС45-N, сиалон) характерно медленное плавное изменение pH, что указывает на присутствие уже гидроксилированных бренстедовских центров. Кислотность суспензии композита на смешанной основе (Б85) не изменяется во времени и близка к pH деионизированной воды, что может быть следствием равного количества кислотных и основных центров. Из рис. 1б следует, что диспергирование образца на основе нитрида кремния (ФС45-N) приводит к увеличению апротонных центров Льюиса, сиалона – к увеличению центров Бренстеда.

Для установления количества центров определённой кислотности построены кривые распределения поверхностных активных центров с использованием 16 индикаторов со значением pKa в интервале -0,29...+12,80 (рис. 2).

Из рис. 2а видно, что на поверхности композитов на основе нитрида кремния и смешанной основе доминируют кислотные центры Бренстеда, в отличие от поверхности образцов на основе нитрида бора и сиалона (рис. 2б), где преобладают апротонные основные центры Льюиса.

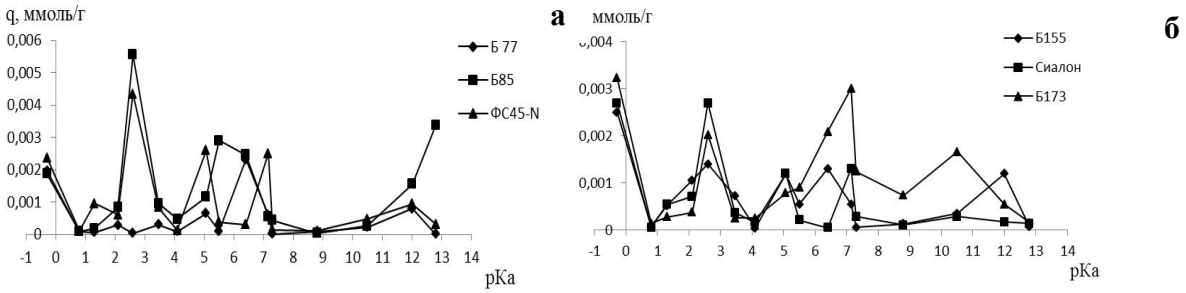


Рис. 2. Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов: а – на основе нитрида кремния и смешанной основе, б – на основе нитрида бора и сиалона

С целью идентификации поверхностных активных центров композитов исследованы отдельные фазы: ферробор (FeB), нитрид бора (BN) и металлическое (карбонильное) железо. Установлено, что основные центры Льюиса и протолитические центры Бренстеда формируют фазы ферробора и нитрида бора; кислотные центры Бренстеда (0–7 рКа) образуются в результате полной или частичной гидратации железа, бора и кремния, а основные центра Бренстеда (7–14 рКа) – в результате гидратации апротонных центров Льюиса. Фаза металлического железа образует на поверхности слабокислотный центр с рКа 6,4. Таким образом, по результатам настоящей работы с учётом литературных данных [2] установлены поверхностные центры исследуемых композитов, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Поверхностные активные центры исследуемых композитов

Композиты (основа)	BN, Si_3N_4, $Si_3Al_3O_3N_5$	Si_3N_4, BN	Si_3N_4, BN, $Si_3Al_3O_3N_5$	Si_3N_4, BN	Si_3N_4, BN
Исследуемая фаза композита	FeB, BN	FeB, BN	Fe, FeB, BN, (Fe_xSi_y)	FeB, BN	Fe, FeB
Функциональные группы (ФГ)	≡B:, ≡N:	$FeOH\text{-}H^{\delta+}$ $BO\text{-}H^{\delta+}$ $SiO\text{-}H^{\delta+}$	$Fe_2O_3{\cdot}H_2O$ $Si(OH)_4$	=B:H-OH =N:H-OH	Fe^{3+}
рКа	-1	0	6	~7	14
Кислотно-основные центры	Основания Льюиса	Центры Бренстеда Сильнокислотные		Слабокислотные	Кислоты Льюиса

Вывод. Индикаторным методом Гаммета и Танабе со спектрофотометрической индикацией установлено, что на поверхности композитов на основе нитрида кремния доминируют кислотные центры Бренстеда, на основе нитрида бора и сиалона – апротонные основные центры Льюиса. Многообразие поверхностных центров Льюиса и Бренстеда предполагает высокую адсорбционную активность железосодержащих металлокерамических композитов к широкому кругу органических соединений.

Исследования проведены при поддержке проекта РФФИ №16-03-00635 а

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минакова Т. С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.
2. Двойченкова Г.П. [и др.] Экспериментальное обоснование электрохимического и физико-химического методов стабилизации параметров ферросилициевой суспензии // ГИАБ. – 2015. – №9. – С. 41–48.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Сборник научных трудов
XIV Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка С.А. Поробова

Редактор Г.А. Воронова, И.А. Курзина

Тираж 100 экз.

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Издательства Томского политехнического
университета сертифицирована в соответствии с
требованиями ISO 9001:2008
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru