

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

Сборник научных трудов
XVI Международной конференции студентов, аспирантов
и молодых ученых
23–26 апреля 2019 г.

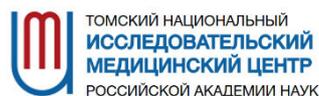
PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

XVI International Conference of students, graduate students
and young scientists
April 23–26, 2019



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет



Томск 2019

УДК 501:004(063)

ББК 72:32.81л0

П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 23–26 апреля 2019 г.). В 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2019. – 259 с.

ISBN 978-5-4387-0884-1 (т. 2)

ISBN 978-5-4387-0882-7

Сборник содержит труды участников XVI Международной конференции «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Представлены доклады в области синтеза и изучения свойств функциональных материалов, физико-химических методов исследования материалов, наноматериалов, экологии, органического синтеза, а также катализа и нефтехимии.

УДК 501:004(063)

ББК 72:32.81л0

Редакционная коллегия

И. А. Курзина, доктор физико-математических наук, доцент;

Г. А. Воронова, кандидат химических наук, доцент;

С. А. Поробова.

ISBN 978-5-4387-0884-1 (т. 2)

ISBN 978-5-4387-0882-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2019



Национальный
исследовательский
Томский
государственный
университет

АВТОНОМНАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»



Химический
факультет



САЕ Институт («Умные
материалы и технологии»)

Направление подготовки
Факультет
Форма обучения

Химия
Химический факультет
Очная с элементами
дистанционного обучения
2 года
Русский
10

Продолжительность программы
Язык обучения
Бюджетные места

Условия приёма

Приём на первый курс магистратуры проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование (бакалавриат или специалитет) по результатам вступительных испытаний.

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

Магистерская программа включает возможность обучения по программе двойного диплома совместно с университетом Chemie Paris Tech (Франция). На 2-м курсе обучение осуществляется на площадках Chemie Paris Tech. За период обучения по одной программе магистратуры возможно получить дипломы двух Университетов, углублено освоить курсы химической технологии и инженерии материалов.

КЛЮЧЕВЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ ПРОГРАММЫ

Основы общей
иммунологии

Введение в медицинскую
биологическую химию

Молекулярные методы
в биомедицинских
исследованиях

Элементы физической
химии в процессах
жизнедеятельности

Основы клеточной
биологии
и диагностики клеточных
систем

Химические технологии
в медицине.
Биоматериаловедение

Молекулярная онкология

Основы метрологии, стандартизации и сертификации в области разработки и производства фармацевтических субстанций и биомедицинских материалов

Магистратура «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» – ЭТО:

- междисциплинарные знания на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины
- компетенции по проведению доклинических и клинических испытаний, разработка технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта

- стажировки в ведущих мировых университетах
- диплом международного уровня
- работа с новыми технологиями
- освоение полного цикла получения продукта: синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

КОНТАКТЫ

Менеджер программы: **Шаповалова Елена**, +7 (953) 928 15 49, elenas6691@gmail.com
Заявки оставляйте на сайте: smil.tsu.ru/ru



ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММЫ



Обучение современным химическим и биомедицинским технологиям осуществляется на базе научных центров ТГУ, г. Томска, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)



Ведущие зарубежные и российские специалисты



Индивидуальная образовательная траектория



Более 30% учебных дисциплин составляют курсы по выбору



Востребованность специалистов по трансляционным химическим и биомедицинским технологиям

ВЕДУЩИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛИ



Курзина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы:

д.ф.м.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.



Кжышковская Юлия Георгиевна
Соруководитель магистерской программы:

д.б.н., профессор, зав. лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия. Университет Гейдельберга, Медицинский факультет, Заведующая Отделом Врожденного Иммуитета и Иммунологической Толерантности Института Трансфузионной Медицины и Иммунологии, Маннгейм, Германия.



Рябов Вячеслав Валерьевич

д.м.н., заместитель директора по научной и лечебной работе НИИ кардиологии Томского НИМЦ, ведущий научный сотрудник лаборатории трансляционной и клеточной биомедицины НИ ТГУ.



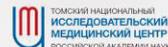
Чурина Елена Георгиевна

д.м.н., профессор кафедры органической химии ХФ ТГУ, врач иммунолог-аллерголог, профессор кафедры патофизиологии СибГМУ, член российской ассоциации аллергологов и клинических иммунологов, Томск, Россия.



Хайнрих Лотар Альфред

д.х.н., в.н.с. лаборатории трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины НИ ТГУ, Томск, Россия. President of marcotech oHG, Honorary professor of the Westphalian Wilhelms University, Muenster. Руководитель блока инновационных материалов для регенеративной медицины, Мюнстер, Германия



- Тестирование
- 4 курс
- Бакалавриат
- 1 и 2 семестры
- TSU
- 3 и 4 семестры
- Chimie ParisTech
- 5 семестр
- СnPT
- стажировка
- 6 семестр
- Защита
- 2 диплома
- (TSU, Chimie ParisTech)



Chimie ParisTech + TSU
 Междисциплинарная
 магистерская программа
 двойного диплома



ТВОЯ
 образовательная
 траектория

**«Трансляционные химические
 и биомедицинские технологии»**



Chimie ParisTech (Франция) - французская высшая школа, член объединения ParisTech. Престижное образование в направлении химической технологии

Направление подготовки:
 техническое

Условия участия:

1. Средний балл успеваемости не ниже 4.5
2. Рекомендация декана факультета/научного руководителя
3. Уровень английского/французского языка не ниже upper-intermediate.

Форма обучения: очная

Продолжительность программы: 3 года

Язык обучения: французский, английский

При успешном окончании программы двойного диплома, студенты Chimie ParisTech дополнительно получают степень магистра в ТГУ, а студенты ТГУ дополнительно получают степень «Diplôme d'Ingénieur de Chimie ParisTech» в Chimie ParisTech (соответствует степени магистра в области инженерных наук).

WWW: <http://smti.tsu.ru/ru/diplome-dingénieur-de-chimie-paristech/>
 Телефон: + 7 (3822) 78 56 21
 E-mail: gulnara.voronova@gmail.com

СОДЕРЖАНИЕ

АДСОРБЕНТЫ – ИХ РОЛЬ В ЭКОЛОГИИ И КАТАЛИЗЕ С.И. Решетников	10
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ИНИЦИИРОВАННАЯ РЕАКЦИЯМИ ОКИСЛЕНИЯ CO И NH ₃ КИСЛОРОДОМ А.Н. Саланов	11
HIGH-ENTROPY OXIDE SYSTEMS BASED ON RARE-EARTH ELEMENTS: SYNTHESIS AND PROPERTIES I.V. Amelichkin, V.O. Marchenko, P.V. Menshov	12
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПРОРАСТАНИЕ ЗЕРЕН ПШЕНИЦЫ К.Т. Муханбетжанова	15
ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ (Pr _{0,2} Ce _{0,2} Gd _{0,2} Sc _{0,2} Ho _{0,2}) ₂ O _{3+δ} И.В. Амеличкин, В.О. Марченко, П.В. Меньшов	18
ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛЛУАЗИТА ПО ДАННЫМ ЭПР рН ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ Д.О. Антонов, Д.П. Тамбасова, А.М.А. Абуелсоад	21
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Mg И La НА Mg _{2-x} La _x TiO ₄ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА М.В. Архипова, Р.В. Петров	24
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА К.А.Баклашкина	27
ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Fe ₂ O ₃ В РАЗНЫХ ДИСПЕРСИОННЫХ СРЕДАХ Р.М. Балташ, Ю.В. Папина	30
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Al С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ А.А. Белгибаева	33
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА БЕТУЛИН А.Е. Болде, М.В. Ляпунова, Л.А. Лычковский	36
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, РАССЧИТАННОЙ ПО МЕТОДУ РИТВЕЛЬДА, НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ Т.М. Ботвина	39
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТНОГО АДСОРБЕНТА «ГИГРОСКОПИЧЕСКАЯ СОЛЬ/ОКСИД АЛЮМИНИЯ» НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Ж.Б. Будаев, А.В. Ливанова	42
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК SiO ₂ И Ag НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА TiO ₂ А.А. Бузаев, А.О. Рогачева	45
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ZrB ₂ -SiC-ZrO ₂ А.Г. Бурлаченко, Ю.А. Мировой, Е.С. Дедова	48
ПРОИЗВОДСТВО ЗИМНЕГО И АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ В.В.Быкова	51
СИНТЕЗ ГУМИНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИСТИРОЛОМ В УСЛОВИЯХ ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ Е.П. Василец, О.В. Ариг, А.Х. Жакина	54

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНОГО СЛОЯ ПОЛУЧЕННОГО НА ОЛОВЯННОЙ ФОЛГЕ МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ Т.А. Васильева, А.В. Логинов	57
THE SEPARATION TECHNIQUES FOR THE STUDY OF RHODIUM(III) HYDROXOCOMPLEXES AND POLYOXOMETALATES V.V. Volchek	60
СОЗДАНИЕ МУЛЬТИСПИНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ Д.Е. Воткина, П.В. Петунин	63
ПРЯМОЙ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА Ю.Н. Вымпина	66
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА Д.А. Гончарова, Ю.А. Русина	69
ВЛИЯНИЕ PH НА ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ А.А. Гордеев	72
ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ TI-45 МАС.% NB МЕТОДОМ АВС-ПРЕССОВАНИЯ И ПРОКАТКИ ПО РАЗЛИЧНЫМ ДЕФОРМАЦИОННЫМ РЕЖИМАМ А.С. Грибкова, А.М. Майрамбекова	75
РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОЛИЗА- ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЦЕННЫЙ ПРОДУКТ СОРБИТОЛ Н.В. Громов, Т.Б. Медведева, А.С. Фролова	78
ГИДРОЛИЗ-ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ГЛЮКОЗУ И 5- ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ NBOX/ZRO ₂ Н.В. Громов, Т.Б. Медведева	81
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ М.Е. Егамкулов, Е.Ю. Головина, И.Н. Шевченко	84
ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ГИБРИДНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СКЭФФОЛДОВ А.С. Звягин, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменева	87
EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF Cr _y Zr _{1-y} O _x CATALYSTS FOR PROPANE DEHYDROGENATION A.V. Zubkov, T.A. Vugrova	90
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ MGAL ₂ O ₄ ДОПИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В.Д. Пайгин, Р.А. Ибраймов, Т.Р. Алишин	93
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА МАГНИЯ Е.А.Изосимова, Е.С.Лютова	96
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА СЕРЕБРА Д.Р. Итыгина	99
ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВОВ В МИКРОДУГОВЫХ БИОПОКРЫТИЯХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНЕГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ Е.А. Казанцева, Е.Г. Комарова	102
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА K ₂ ZRF ₆ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА МАРКИ АК7ч Л.А. Казанцева, М.П. Калашников	105

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3+Ag М.А. Киселева	108
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МДО М.А. Ковтунов, А.А. Ракина	111
ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЖЕЛЕЗА, В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ Д.Р. Корсакова, Д.О. Шарко	114
ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ ЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ В.В. Кревсун, К.В. Лазарев, Н.Л. Клилин	117
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II) А.П. Лакеев	120
ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА, МАГНИЯ И СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА О.А. Лапуть, Д.А. Зуза, И.В. Васенина	123
СИНТЕЗ АЛЮМООКСИДНЫХ АДСОРБЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ НА СТАДИИ ГИДРАТАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ А.В. Ливанова	126
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА Д.Н. Лыткина, А.А. Гуцалова, Л.В. Домрачева	129
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОБРАЗЦОВ НА МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙ О.В. Львов	132
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ В РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХИТОЗАНА П. Н. Любякина, Д. П. Тамбасова, Д.О. Антонов	135
ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ОКСИДОМ ЛАНТАНА НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДВУМЕРНЫХ VO_x ФАЗ В НАНЕСЁННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ О.В. Люкшина	138
МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВТ1-0 И СПЛАВА Zr-1 МАС.% Nb В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ В РЕЖИМЕ ГИГАЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ А.М. Майрамбекова, М.В. Банников, А.С. Грибкова	141
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ФТОРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА И.В. Амеличкин, В.О. Марченко, Л.А. Казанцева	144
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ $Al_xTi_y-TiB_2$, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА, И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ А.Е. Матвеев, И.А. Жуков, В.В. Промахов	147
ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ ЮГО-ВОСТОКА ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ П.Н. Матина, Г.А. Колотков	150
ГИДРОЛИЗ-ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА Т.Б. Медведева, И.А. Лукоянов, Н.В. Громов	153

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА С НАНЕСЕННЫМИ НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА Р.О. Медведев, В.В. Орлов	156
СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО ПИРИТОВОГО СЫРЬЯ Р.О. Медведев, В.В. Орлов	159
ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AlMgV_{14} , ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ П.Ю. Никитин, И.А. Жуков, В.В. Платов	162
ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТИТАНОМАГNETИТОВОЙ РУДЫ ЧИНЕЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ В.В. Орлов, Р.О. Медведев	165
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕГО РАСТВОРА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ ИЗ ТИТАНОМАГNETИТОВОЙ РУДЫ В.В. Орлов, Р.О. Медведев	168
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{WO}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ ТЕРБИЯ А.Ю. Осипова	171
ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭТАНА НА НАНЕСЕННЫХ НА ФЕХРАЛЬ РЕЗИСТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ А.Р. Осипов, С.С. Сигаева	174
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ С ФТОРИДОМ АММОНИЯ А.Р. Осипов, В.А. Борисов	177
ИДЕНТИФИКАЦИЯ N-АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА МЕТОДАМИ ^1H И ^{13}C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ С.Ю.Паньшина, О.В. Пономаренко, С.И.Горбин	180
КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СКАФФОЛДАХ-НОСИТЕЛЯХ АУТОЛОГИЧНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ Н.В. Понарин	183
КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ДИПИРРОМЕТЕНОВ А.А. Прокопенко	186
ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ TiO_2 , МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ А.О. Рогачева, А.А. Бузаев	189
DEVELOPMENT OF A PLASTIC METALLIZATION TECHNOLOGY U. Rustambek, A.E. Zdrok, E.A. Ivanchikova	192
ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ – НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ М.М. Садвакасова	195
СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ КРЕМНИЯ О.С. Смолякова, А.А. Восмериков	198
ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AL-MG НА ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С.Д. Соколов, И.А. Жуков, Я.А. Дубкова	201
СИНТЕЗ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА А.А. Сорванов, К.В. Рубцов	204

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова	207
СИСТЕМА Al_2O_3 –МАГNETИТ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ Сюз Мэн, А.Ж. Айтмагамбетова, Д.М. Ескожа	210
АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ Тилеуберди Тауба, Г.А. Воронова	213
ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОТОНАЛЬНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ ЗАПАДНО - СИБИРСКОЙ СУБАРКТИКИ А.Ю. Токарева, Е.И. Попова	216
ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ Д.И. Ульянов, А.В. Акулова, А.А. Потапенко	219
ОПТИМАЛЬНАЯ ЧАСТОТА ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА МЕТАЛЛА М.Г. Хмелева	222
ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ TiB_2 НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА АМГ5 М.Г. Хмелева, А.П. Хрусталёв, А.Е. Матвеев	225
АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТА Сюй Цзэлинь	228
НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ Черемнов А.М., А.Ж. Айтмагамбетова	231
ПОИСК ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ УТИЛИЗАЦИИ ЭНДОГЕННОГО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ОКСИДАТИВНОМ ДИСТРЕССЕ А.А. Чумаков	234
СКОРОСТИ ВЫГОРАНИЯ ОРГАНОВОДОУГОЛЬНЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕЙ И ОТХОДОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ Д.П. Шабардин	237
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДНК-АПТАМЕРОМ, СПЕЦИФИЧНЫМ К БЕЛКУ- ОНКОМАРКЕРУ Д.О. Шарко, Е.Ю. Готовцева, Д.М. Ежов	240
ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА БИОДЕГРАДАЦИЮ ПОЛИМЕРА В СОСТАВЕ КОМПОЗИТА А.С. Шляхтун, Е. Шаповалова	243
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ $Fe@SiO_2$ И $Fe_xO_y@SiO_2$ С.В. Юнакова	246
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕЗОННЫХ УСЛОВИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ВО МХЕ-ТРАНСПЛАНТАТЕ <i>RYLAISIA POLYANTHA</i> Ю.А. Яковлева, К.М. Гусвицкий, Н.С. Рогова	249
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ГОРНЫХ ТОРФОВ О.А. Ялбачева	252
ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ МАСЛОНАПОЛНЕННЫХ КРИОГЕЛЕЙ О.С. Яшутина, А.Г. Нигай	255

АДСОРБЕНТЫ – ИХ РОЛЬ В ЭКОЛОГИИ И КАТАЛИЗЕ

С.И.Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090E-mail: reshet@catalysis.ru**ADSORBENTS – THEIR ROLE IN THE ENVIRONMENT AND CATALYSIS**

S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika, Russia, Novosibirsk, Lavrentieva 5, 630090

E-mail: reshet@catalysis.ru

***Abstract.** Intensive development of the chemical industry is accompanied by environmental degradation associated with an increase in emissions of toxic substances into the atmosphere. The lecture will address issues related to the use of adsorption both in catalysis and in solving environmental problems.*

Явление адсорбции играет основополагающую роль, как в катализе, так и в решении экологических проблем. Интенсивное развитие химической промышленности неизбежно сопровождается ухудшением экологической обстановки связанной с увеличением выбросов токсичных веществ в атмосферу. Одним из широко используемых методов, обеспечивающих практически полное разделение и очистку газовых смесей от примесей, содержащихся в малых концентрациях, является адсорбционный метод, который основан на процессе поглощения газов поверхностным слоем твердого тела - адсорбента. В лекции рассмотрены наиболее широко применяемые типы адсорбентов: цеолиты, силикагели и др.. Основное внимание уделено процессу адсорбционной осушке сжатого воздуха от паров воды, который, получил широкое распространение практически во всех отраслях современной промышленности и производственных процессах. Представлен обзор результатов исследований, проводимых в ТГУ совместно с Институтом катализа СО РАН по разработке высокоэффективных алюмооксидных адсорбентов.

Адсорбция реагентов на поверхность катализатора является одной из основных промежуточных стадий катализа. В лекции рассмотрены основные механизмы протекания гетерогенных реакций (Лэнгмюра, Эли-Ридила, окислительно-восстановительный и др.). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента (скорость подачи газовой смеси, размер зерна катализатора) при которых протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии. Рассмотрены критерии, позволяющие определить кинетическую область протекания реакции.

Благодарность.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ, ИНИЦИИРОВАННАЯ
РЕАКЦИЯМИ ОКИСЛЕНИЯ СО И NH₃ КИСЛОРОДОМ**

А.Н. Саланов

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

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

E-mail: salanov@catalysis.ru**CATALYTIC ETCHING OF PLATINUM METALS, INITIATED BY THE REACTIONS OF
OXIDATION OF CO AND NH₃ WITH OXYGEN**

A.N. Salanov

Boreskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia

E-mail: salanov@catalysis.ru

Приведены результаты исследования каталитической коррозии платиновых металлов, инициированной реакциями окисления NH₃ и СО кислородом, которые применяются для промышленного производства HNO₃ и для защиты окружающей среды от опасных выбросов двигателей автотранспорта. Методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) исследованы микроструктура, морфология и химический состав поверхности и приповерхностных слоев поликристаллической проволоки промышленных платиноидных сеток, содержащих Pt (81 мас. %), Pd (15 мас. %), Rh (3.5 мас. %) и Ru (0.5 мас. %) после окисления NH₃ (10 об. % NH₃) воздухом при 1133 К в течение 50 ч. После каталитического окисления NH₃ на тыльной стороне сетки (по ходу газа) наблюдалась структурная перестройка поверхностного слоя проволоки (каталитическая коррозия), в которой удалось выделить области с различной степенью коррозии. Анализ этих областей показал, что каталитическая коррозия платиноидной проволоки инициируется процессами травления поверхностного слоя в области межзеренных границ и дислокаций в ходе высоко экзотермической каталитической реакции окисления NH₃ кислородом, внедренным в области дефектов. Области с минимальной коррозией содержат гладкие зерна с кристаллическими террасами высотой 50 нм и ямками травления размером ~72 нм в концентрации $4.2 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Области со средней коррозией включают шероховатые зерна с ямками травления размером ~85 нм в концентрации $2.5 \times 10^8 \text{ см}^{-2}$. Области с максимальной коррозией состоят из рекристаллизованных зерен с крупными порами размером 350–400 нм в концентрации $8.9 \times 10^6 \text{ см}^{-2}$. Эти зерна разделены пустотами шириной 1–5 мкм и глубиной до 10 мкм, что увеличивает удельную поверхность в приповерхностном слое проволоки. Рост удельной поверхности платиноидной проволоки сопровождается увеличением объемной скорости окисления NH₃ и, как следствие, локальными перегревами за счет высокой экзотермичности реакции. Рост температуры увеличивает скорость диффузии атомов металла, что, в свою очередь, ускоряет коррозию на этом участке. Эти процессы приводят к распространению коррозионной области по проволоке, что указывает на автокаталитический режим коррозии платиноидных сеток при окислении NH₃ кислородом. Результаты исследования коррозии платиновых металлов, инициированной каталитическими реакциями окисления СО и NH₃ позволят существенно продвинуться в понимании механизма каталитической коррозии платиноидных сеток, применяемых в практически важном промышленном процессе окисления аммиака воздухом.

Благодарность. Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710079-8)

**HIGH-ENTROPY OXIDE SYSTEMS BASED ON RARE-EARTH ELEMENTS:
SYNTHESIS AND PROPERTIES**I.V. Amelichkin^{1,2}, V.O. Marchenko², P.V. Menshov^{1,2}Scientific Supervisors: Ph.D., A.S. Sachkova², Ph.D., R.A. Nefedov¹¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050²National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**И.В. Амеличкин^{1,2}, В.О. Марченко², П.В. Меньшов^{1,2}Научные руководители: доцент, к.б.н. А.С. Сачкова², к.х.н. Р.А. Нефедов¹¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

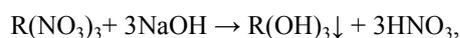
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: amelichkinivan@gmail.com

***Аннотация.** В данной работе проведен синтез высокоэнтروпийных оксидных систем на основе редкоземельных элементов путем осаждения гидроксидов и последующего отжига смеси. Исследованы морфология частиц, их фазовый и химический состав. Изучены магнитные свойства материала.*

Introduction. High-entropy oxide systems (HEOS) are systems that contain more than three components with a uniform distribution of ions in crystal lattice [1-4]. The possibility of synthesizing these oxide systems containing rare earth elements (REE) in one phase is prospective because some binary oxides of these elements have different crystal structures in their pure form. Stabilization of the structure in such systems is achieved due to the high mixing entropy. The main idea of obtaining HEOS comes from the field of high-entropy alloys (HEA). HEAs have a number of important mechanical (strength, hardness, plasticity, wear resistance), physical (magnetic, conductivity) and chemical (corrosion resistance) properties compared to conventional alloys with one or two basic elements. In such metal systems, high mixing entropy thermodynamically stabilizes a single-phase solid solution by reducing the Gibbs free energy [5]. By analogy with HEAs, it can be expected a similar entropy mixing effect in oxide systems.

Research methods. In the work $(\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Yb}_{0,2})_2\text{O}_{3\pm\delta}$ was obtained. The characteristics of the starting materials are listed in table 1. Nitrates solutions of REE were mixed in an equal molar ratio for an hour on a magnetic stirrer. The resulting mixture was precipitated with a 0.05-molar solution of NaOH. Precipitation process may be described by the chemical reaction:



where R = Sm, Ce, Gd, Sc, Yb.

The required volume of NaOH was calculated based on maximum pH of precipitation of hydroxides from the REE nitrates solution in the system.

The gel mixture of REE hydroxides was rinsed with distilled water in a volume of 500 ml. The presence of nitrate ions was determined by qualitative reaction with diphenylamine. The resulting precipitate was filtered on a Buchner funnel, dried in cupboards at a temperature of 60 °C for 8 hours and annealed in furnaces at a temperature of 800 °C for 1 hour. Phase composition was studied by X-ray diffraction analysis (XRD) "DRON-3M diffractometer". Magnetic properties were investigated on an induction magnetometer "HB1200.4B".

Table 1

Purity grades of reagents

Chemical formula	Purity grade
Sm(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	«99,99»
Ce(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	«99,99»
Gd(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	«99,99»
Sc(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	«99,99»
Yb(NO ₃) ₃ *5H ₂ O	«99,99»
HF	«p.a.»
H ₂ O	Distillate

Results. Figure. 1 shows the X-ray diffraction pattern of (Sm_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Yb_{0,2})₂O_{3±δ}. It was found that this material contains one cubic crystal phase – Sc₂O₃ type. This indicates the packaging of REE oxides in a single crystal lattice.

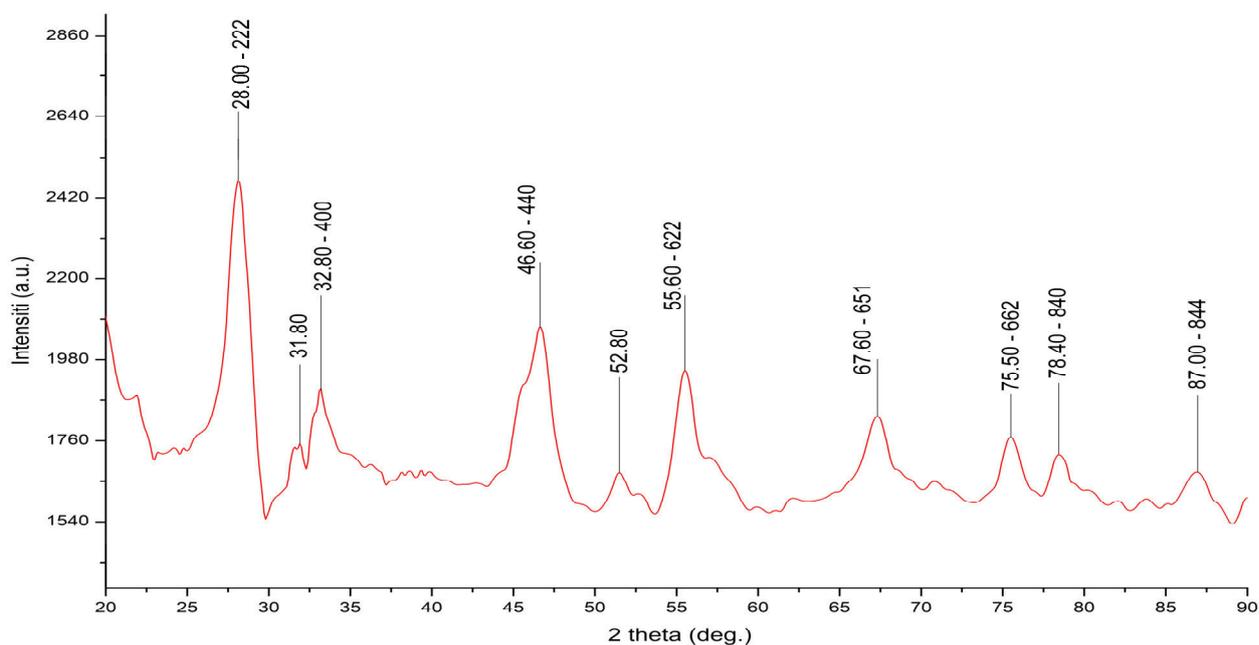


Fig. 1. XRD-spectrum of HEOS (Sm_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Yb_{0,2})₂O_{3±δ}

The evaluation of magnetic properties was carried out by magnetization curves (fig. 2).

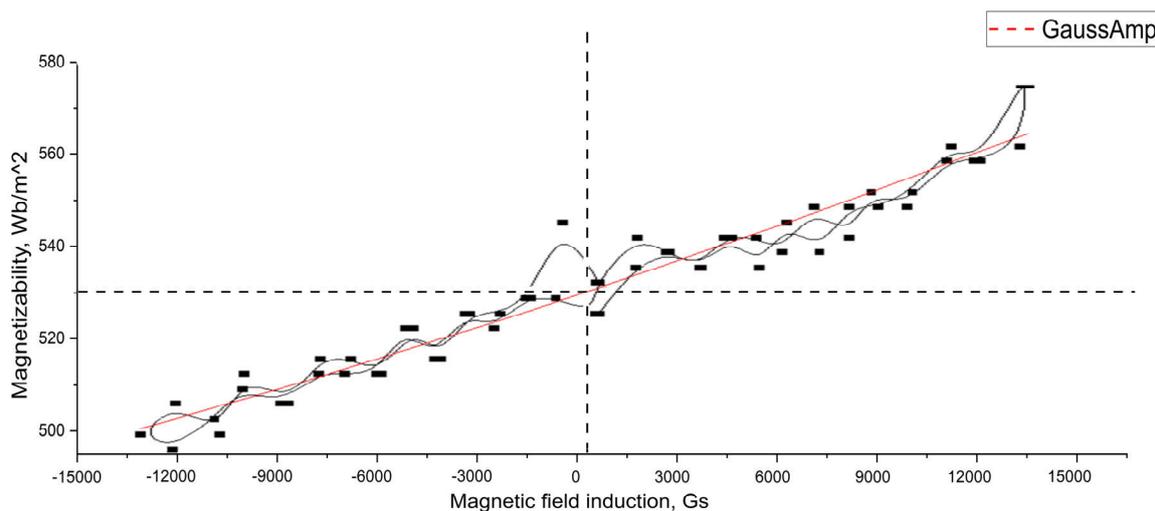


Fig. 2. Magnetization curve of HEOS ($Sm_{0.2}Ce_{0.2}Gd_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})_2O_{3\pm\delta}$)

Figure 2 shows that the obtained sample of HEOS ($Sm_{0.2}Ce_{0.2}Gd_{0.2}Sc_{0.2}Yb_{0.2})_2O_{3\pm\delta}$) has paramagnetic properties. Magnetization in such substances is achieved by the ordered arrangement of electrons and atoms.

Conclusion. High-entropy oxide systems based on rare-earth elements were successfully synthesized. The phase composition, structure, and surface morphology of the obtained powders were established by XDA methods. The magnetic properties of the material were studied.

REFERENCES

1. Christina M., Sachet E., Borman T., Diskey E.C. et al. (2015). Nature Communication, pp. 1–8.
2. Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S. (2014). High-entropy alloys. London: Butterworth-Heinemann. pp. 1-218.
3. Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., et al. (2004). Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. Adv. Eng. Mater, no. 6, pp. 299-303.
4. Zhang, Y., Zuo, T.T., Tang, Z., et al. (2014). Microstructures and properties of high-entropy alloys. Prog. Mater. Sci., no. 61, pp. 1-93.
5. Tsai, M.H., Yeh, J.W. (2014). High-entropy alloys: a critical review. Mater. Res. Lett., no. 2, pp. 107-123.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ НА ПРОРАСТАНИЕ ЗЕРЕН ПШЕНИЦЫ

К.Т. Муханбетжанова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: karlam1994@mail.ru

INFLUENCE OF METAL NANOPARTICLES ON THE GROWTH OF WHEAT GRAINS

K.T.Mukhanbetzhanova

Scientific Supervisor: Ph.D. A.Yu. Godymchuk

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

E-mail: karlam1994@mail.ru

***Abstract.** The growth in the production and consumption of metal nanoparticles and their increased reactivity are prerequisites for emerging study of nanoparticles' biological properties. The work shows the effect of nickel, zinc and copper (Zn, Cu, Ni) nanoparticles on the biometric properties of Iren wheat seedlings. It has been established that the length of the wheat root decreases in the series Zn ... Ni ... Cu by 7 ... 21 ... 40 %, respectively, compared to the control. Nevertheless, the chosen metal nanoparticles promote the stimulation of the aerial part growth: the air-dried mass of the wheat aerial part is higher by 83 ... 44 ... 28 %, respectively, when Cu ... Zn ... Ni nanoparticles are added.*

Введение. Развитие и внедрение нанотехнологий привело к необходимости изучения влияния техногенных наночастиц на жизнедеятельность живых организмов, в том числе растений [1, 2]. Растительные объекты преимущественно используются в опытах по биотестированию наночастиц [3, 4], поскольку они чрезвычайно восприимчивы к внешним слабоинтенсивным факторам, а их чувствительность на порядок превышает чувствительность объектов животного происхождения. Известно, что благодаря постепенному окислению в почве наночастицы металлов способны могут создавать неблагоприятные условия для патогенных микроорганизмов и условия для выделения микроэлементов, поглощаемых растениями [5, 6].

Целью настоящей работы являлось определение влияния состава наночастиц на морфологические свойства пшеницы, пророщенной в лабораторных условиях.

Экспериментальная часть. В работе использовали три нанопорошка: никеля (Ni), меди (Cu) и цинка (Zn), полученных методом электрического взрыва проволоки в инертной среде (ООО «Передовые порошковые технологии», г. Томск). Согласно данным электронной микрокопии средний размер исследуемых нанопорошков составлял 90 нм.

В эксперименте все суспензии готовили на основе питательного раствора Хьюитта, солевой состав которого содержит необходимые микроэлементы (N – 168 мг/л, P – 41 мг/л, Ca – 160 мг/л, K – 56 мг/л, S – 48 мг/л и Mg – 36 мг/л) для прорастания семян. В эксперименте 25 семян пшеницы сорта Ирень (урожая 2017 года), равномерно распределенных на фильтровальной бумаге в чашке Петри, смачивали 7 мл суспензии (концентрация наночастиц 100 мг/л), обработанной в ультразвуковой ванне в течение часа

(мощность 50 Вт). После 48-часовой выдержки закрытых чашек при 25 °С (рис.1а) измеряли длину проростка пшеницы путем обработки фотографий в CorelDRAW X7(64-Bit).

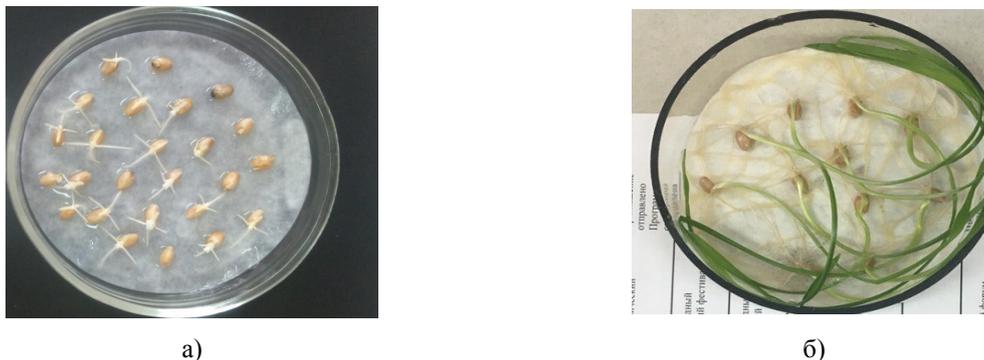


Рис.1. Фотографии семян пшеницы с проросшими зернами (а) и с проросшей наземной частью (б)

Для определения фотосинтезирующей биомассы корни возвращали в чашки, и пшеницу выращивали под климатической лампой в течение 5 дней (рис.1б). Воздушно-сухая масса надземной части пшеницы рассчитывалась как разница между живым весом проросшей зелени за вычетом воды, испарившейся из нее после высушивания растения в атмосфере воздуха при 40 °С в течение 24 ч.

Результаты. Согласно полученным экспериментальным данным состав наночастиц оказывает разное влияние на морфологические параметры проросшей пшеницы.

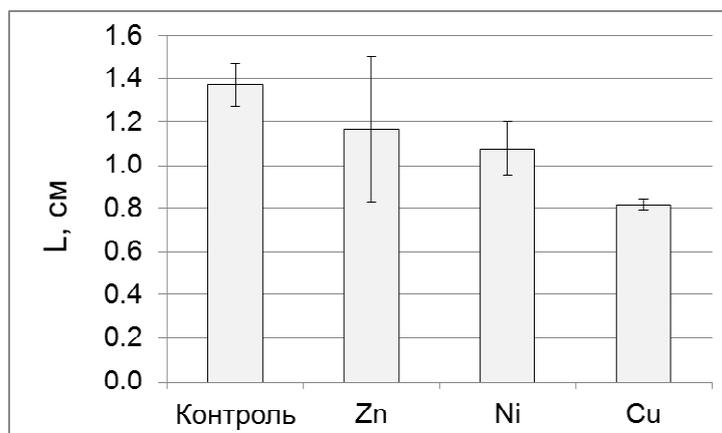


Рис.2. Длина проростка пшеницы, L (однократный эксперимент, 25 зерен)

Установлено, что длина проросшего корня пшеницы уменьшается в ряду «контроль...Zn...Ni...Cu». При этом уменьшение длины корня по сравнению с контролем (1,37 см) после добавления наночастиц на 7...21...40 %, соответственно для суспензий Zn...Ni...Cu (рис.2).

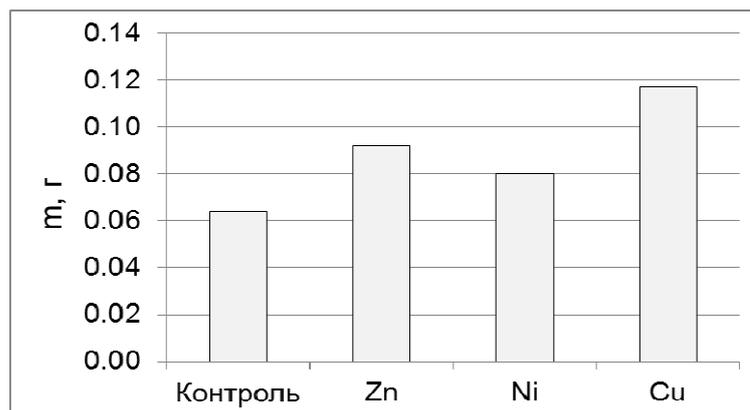


Рис. 3. Воздушно-сухая масса надземной части, m (однократный эксперимент, 25 зерен) пшеницы

Далее показано, что независимо от состава нанопорошков, воздушно-сухая масса надземной части пшеницы выше при добавлении наночастиц по сравнению с контролем. Так, в суспензиях наночастиц Cu...Zn...Ni биомасса надземной пшеницы больше на 83...44...28 %, соответственно (рис.3).

Заключение. В работе получены предварительные результаты по влиянию наночастиц на биометрические параметры проросшей пшеницы. Экспериментальные данные позволили установить, что при добавлении наночастиц металлов Cu, Zn и Ni наночастиц в концентрации 100 мг/л приводит к подавлению роста корня (в среднем на 20%), но при этом стимулировать образование фотосинтезирующей биомассы пшеницы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ling Y., Yatts D. Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles // Journal of Toxicology Letters. – 2005. – P.122–132.
2. Zhu H., Han J., Xiao J.Q., Jin Y. Uptake, translocation and accumulation of manufactured ironoxide nanoparticles by pumpkin plants // Journal of Environment Monitoring. – 2008. – V.10. – P. 713–717.
3. Yatts D., Ling Y. Nanoparticles could have a negative effect on plant growth // Journal of Nanotechnologies News. – 2007. – V.3. – P.86–92.
4. Моргалёв Ю.Н., Хоч Н.С., Моргалёва Т.Г., Гулик Е.С., Борило Г.А., Булатова У.А., Моргалёв С.Ю., Понявина Е.В. Биотестирование наноматериалов: о возможности транслокации наночастиц в пищевые сети // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т.5, №11. – С. 131–135.
5. Глущенко Н.Н., Богословская О.А., Ольховская И.П. Сравнительная токсичность солей и наночастиц металлов и особенность их биологического действия // Нанотехнологии и информационные технологии – технологии XXI века. – Материалы Международной научно-практической конференции. Москва, 2006. – С. 93–95.
6. Володина Л.А., Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Зотова Е.С., Глущенко Н.Н. Влияние физико-химических характеристик модифицированных поверхностей наноразмерных частиц меди на ингибирование роста культуры клеток и электростатические свойства поверхности бактерий // Биофизика. – 2013. – Т. 58, №3. – С. 507–515.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОЙ ОКСИДНОЙ СИСТЕМЫ



И.В. Амеличкин^{1,2}, В.О. Марченко², П.В. Меньшов^{1,2}

Научные руководители: доцент, к.б.н. А.С. Сачкова², к.х.н. Р.А. Нефедов¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: amelichkinivan@gmail.com

PREPARATION AND PROPERTIES OF HIGH-ENTROPY OXIDE SYSTEM



I.V. Amelichkin^{1,2}, V.O. Marchenko², P.V. Menshov^{1,2}

Scientific Supervisors: Ph.D., A.S. Sachkova², Ph.D., R.A. Nefedov¹

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050

²National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Abstract. In this paper, we synthesized high-entropy oxide system $(\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Ho}_{0,2})_2\text{O}_{3\pm\delta}$ by precipitation of hydroxides from REE nitrates aqueous solutions and annealing the mixture at 800 °C. The phase composition, structure, and surface morphology of the obtained powders were established by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis methods.

Введение. Высокоэнтропийные оксидные системы (ВЭОС) – системы, содержащие более трех компонентов с равномерным распределением ионов в кристаллической решетке, для которых характерны повышенные значения энтропии смешения [1-4]. Целью работы являлось получение и исследование свойств ВЭОС $(\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Ho}_{0,2})_2\text{O}_{3\pm\delta}$.

Экспериментальная часть. Синтез ВЭОС $(\text{Pr}_{0,2}\text{Ce}_{0,2}\text{Gd}_{0,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Ho}_{0,2})_2\text{O}_{3\pm\delta}$. Растворы нитратов РЗЭ смешивали в равном мольном соотношении на магнитной мешалке в течение часа. Полученную смесь осаждали 0,05 молярным раствором NaOH. Процесс осаждения в общем виде описывается химической реакцией:



где R = Pr, Ce, Gd, Sc, Ho.

Необходимый объем NaOH рассчитывали по максимальному значению pH осаждения раствора нитратов РЗЭ в системе (pH осаждения $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 7,6$ [5]). Гелеобразную смесь гидроксидов РЗЭ промывали дистиллированной водой в объеме 500 мл. Присутствие нитрат-ионов определяли с помощью качественной реакции с дифениламином. Полученный осадок отфильтровывали на вакуумной воронке Бюхнера. Затем высушивали в сушильных шкафах при температуре 70 °C в течение 12 часов и отжигали в печах при температуре 800 °C в течение 1 часа. Методом рентгенофазового анализа (РФА),

«Дифрактометр ДРОН-3М» и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) «QUANTA 200 3D FEI» с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа выполнены исследования фазового состава. Магнитные свойства исследовали на индукционном магнитометре «НВ1200.4Б».

Результаты. На рисунке 1 представлена рентгенограмма полученной ВЭОС ($Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$. Анализ рентгенограммы показал, что исследуемый материал содержит одну кубическую кристаллическую фазу – типа CeO_2 . Это свидетельствует об упаковке оксидов РЗЭ в одной кристаллической решетке.

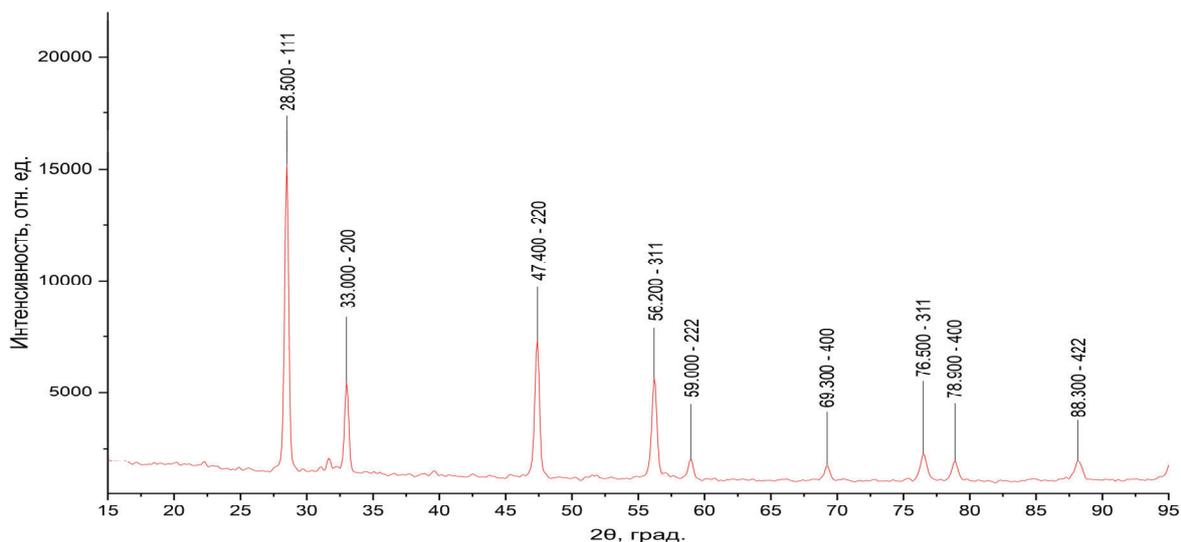


Рис. 1. Рентгенограмма системы ВЭОС ($Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$

По данным СЭМ, можно отметить, что исследуемый образец представляет собой рыхлый порошок с развитой поверхностью, состоящей из агломератов сферических и овальных частиц неправильной формы (рис. 2 а). Результаты рентгеновского энергодисперсионного микроанализа показали, что все РЗЭ в системе ВЭОС ($Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$ равномерно распределяются по поверхности образца (рис. 2).

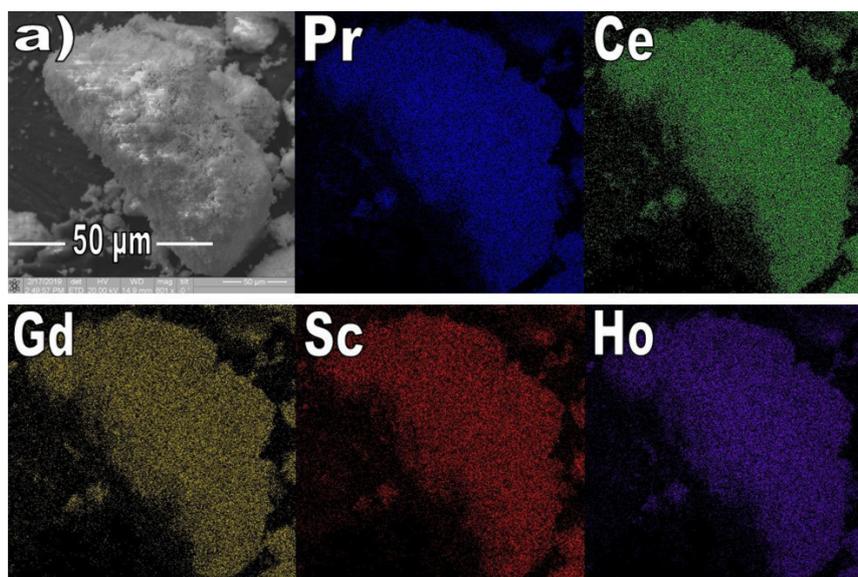


Рис. 2. СЭМ изображение морфологии (а) и карты распределения элементов по поверхности образца

Оценку магнитных свойств проводили по кривым намагниченности (рис. 3).

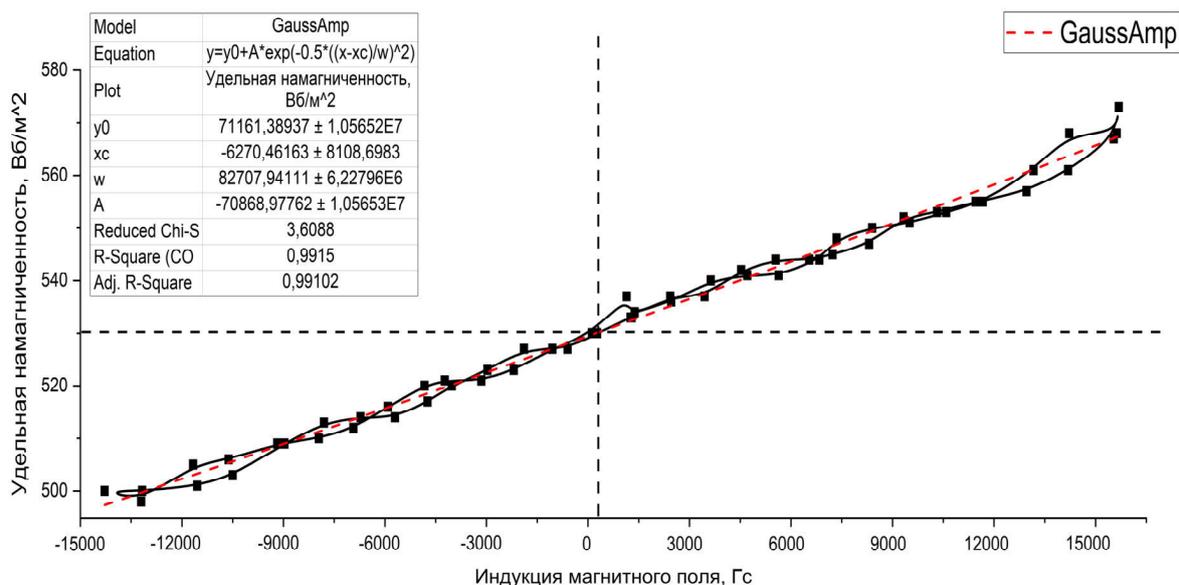


Рис. 3. Кривая намагниченности ВЭОС $(Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$

Рисунок 3 демонстрирует, что полученный образец ВЭОС $(Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$ проявляет парамагнитные свойства.

Заключение. Экспериментально получена ВЭОС $(Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$ с равномерным распределением оксидов РЗЭ по поверхности образца. В результате проведенных исследований выявлено, оксиды в ВЭОС $(Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$ упакованы в одной кристаллической решетке. Исследования магнитных свойств показало, что ВЭОС $(Pr_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Ho_{0,2})_2O_{3\pm\delta}$ являются парамагнетиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christina M., Sachet E., Borman T., Diskey E.C. et al. // Nature Communication, 2015. P. 1–8.
2. Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S. High-entropy alloys. London: Butterworth-Heinemann; 2014. P. 1–218.
3. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. Adv. Eng. Mater. 2004. №6. P. 299–303.
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys. Prog. Mater. Sci. 2014. №61. P. 1–93.
5. Химия и технология редких и рассеянных элементов, ч. II. Под ред. К. А. Большакова. Учеб. пособие для вузов. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: "Высшая школа", 1976. С. 108.

**ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГАЛЛУАЗИТА ПО ДАННЫМ ЭПР pH
ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СПИНОВЫХ ЗОНДОВ**

Д.О. Антонов^{1,2}, Д.П. Тамбасова¹, А.М.А. Абуелсоад¹

Научные руководители: профессор, к.х.н. Е.Г.Ковалева¹, профессор, д.х.н. Л.С.Молочников²

¹Уральский федеральный университет,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620100

²Уральский государственный лесотехнический университет,

Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, 620100

E-mail: d.o.antonov@urfu.ru

ELECTRIC SURFACE PROPERTIES OF HALLOYSITE BY EPR pH OF SENSITIVE SPIN PROBES

D.O. Antonov^{1,2}, D.P. Tambasova¹, A.M.A. Abuelsoad¹

Scientific supervisor: Prof., Dr. E.G. Kovaleva¹, L.S. Molochnikov²

¹Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620100

²Ural State Forest Engineering University, Russia, Yekaterinburg, Siberian Highway, 37, 620100

E-mail: d.o.antonov@urfu.ru

***Abstract.** In this research, the electrostatic properties of halloysite were studied using the EPR method of pH-sensitive spin probes. The effect of a modifying agent on the acidic and electrostatic properties of halloysite is discussed.*

Введение. Галлуазит является одним из представителей группы минералов с предполагаемыми адсорбционными и каталитическими свойствами. Галлуазит близок к каолиниту по составу с формулой $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$ [1]. Галлуазитные нанотрубки (ННТ) являются доминирующей формой природного галлуазита. В них группы Al-OH расположены на внутренней поверхности нанотрубок, в то время как группы Si-O-Si расположены на внешней поверхности, а отрицательные и положительные заряды появляются на внешней и внутренней поверхностях соответственно [1]. Благодаря своим свойствам и структуре галлуазит может быть легко модифицирован различными функциональными группами, такими как карбоксильные, аминокарбоксильные, тиольные, меркапто- и фосфоновые группы, и находит новые области применения в процессе сорбции красителей, биологически активных веществ, ферментов и ионов металлов [2]. Модификация поверхности приводит к последующим изменениям поверхностных заряда и электрического потенциала, локального pH внутри пор (pH_{loc}), констант ионизации функциональных групп. Эти характеристики могут непосредственно влиять на многие процессы на поверхности, включая процессы гетерогенного катализа и адсорбции.

Цель настоящего исследования является охарактеризовать электроповерхностные свойства галлуазитных нанотрубок и природного минерала галлуазита методом ЭПР спинового зонда с использованием pH-чувствительного нитроксильного радикала (НР).

Экспериментальная часть. В экспериментах использовались галлуазитные нанотрубки (Sigma-Aldrich, США) и природный минерал галлуазит Журавлинского месторождения (Челябинская область, Россия). Поверхности исходных образцов минералов были модифицированы двумя силанами, а именно,

3-хлорпропилтриэтоксисиланом и глицидоксипропилтриметоксисиланом, в течение 4-х часов с использованием толуола в качестве растворителя.

Эксперименты по титрованию ЭПР галлуазита проводились с использованием рН-чувствительного нитроксильного радикала 4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1Н имидазол-1-оксил с двумя рКа ($pK_{a1} = 2,92$, $pK_{a2} = 5,06$), который был синтезирован в Институте органической химии СО РАН (Новосибирск, Россия). Кислотность среды внешнего раствора определяли с помощью рН-метра Mettler Toledo Five Easy Plus с точностью измерения $\pm 0,01$ единицы рН. Спектры ЭПР растворов НР внутри пор галлуазита осуществлялась с помощью ЭПР-спектрометра Bruker ElexSys 500 CW-EPR, 9 ГГц, работающего в X диапазоне частот при 293 К. Более подробное описание экспериментов по титрованию ЭПР приведено в работе [3].

Результаты. Кривая титрования нитроксильного радикала (рис. 1) вблизи поверхности галлуазитных нанотрубок (2) лежит правее градуировочной кривой в верхней части графика, что указывает на увеличение рН среды вблизи поверхности и косвенно может свидетельствовать об ее отрицательном заряде.

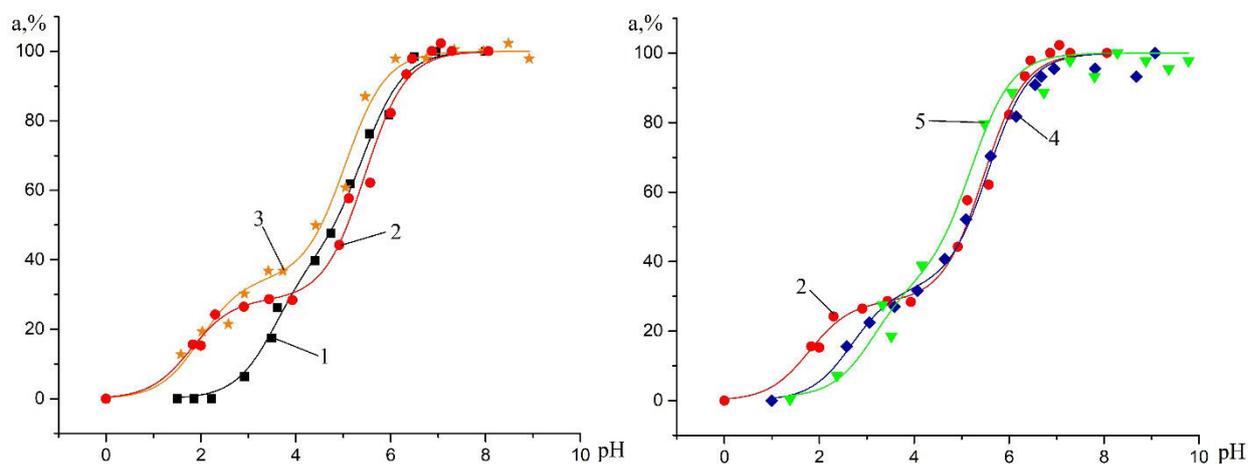


Рис. 1. Кривые титрования нитроксильного радикала (НР) в растворе с ионной силой 0,1 (1), вблизи поверхности галлуазитных нанотрубок (2); природного минерала галлуазита (3), галлуазитных трубок, модифицированных, глицидоксипропилтриметоксисиланом (4) и хлорпропилтриэтоксисиланом (5); $a\%$ - константа сверхтонкого расщепления в %

Появление горизонтальных участков на кривых титрования (рисунок 1, кривые титрования 2,3,4) в диапазоне рН внешнего раствора от 2 до 4, отражающий неизменность константы сверхтонкого взаимодействия нитроксильного радикала при изменении кислотности внешнего раствора, обусловлено с процессом титрования функциональных групп. Из ранее описанного строения галлуазита [3], можно предположить, что происходит титрование алюмоиольных функциональных групп внутренней поверхности нанотрубок. Расчетные значения pK_a НР в порах образцов относительно градуировочной кривой приведены в таблице 1.

Кривая титрования для природного минерала галлуазита (3) напротив сдвинута левее градуировочной кривой, что указывает на более низкое значение рН среды вблизи поверхности по сравнению с рН внешнего раствора и может свидетельствовать о положительном заряде поверхности.

Такая разница в кривых титрования между галлуазитными нанотрубками и природным галлуазитом

Таблица 1

pK_a кривых титрования НР в порах исследуемых материалов

Образец	$pK_{a1} \pm 0.08$	$pK_{a2} \pm 0.08$	ΔpK_{a1}	ΔpK_{a2}
Галлуазитные нанотрубки (ННТ)	5.45	1.79	0.39	-1,13
Природный минерал галлуазит	5.04	1.99	-0.02	-0.93
ННТ, модифицированный хлорпропилтриэтоксисиланом	5.21	3.12	0.15	0.2
ННТ, модифицированный глицидоксипропилтриметоксисиланом	5.56	2.69	0.5	-0.23

может объясняться присутствием в природном минерале галлуазите положительно заряженных ионов металлов, таких как железо и марганец, которые и создают положительный заряд. Так же можно судить об уменьшении числа функциональных групп, и увеличении их константы диссоциации.

Для поверхности ННТ, модифицированной 3-хлорпропилтриэтоксисиланом (кривая 4), мы можем наблюдать незначительный сдвиг кривой титрования вправо, а также уменьшение горизонтального участка, обусловленного снижением количества функциональных групп. Последнее связано по всей видимости с их (функциональных групп) участием в образовании связей с этим силаном. При модификации поверхности ННТ глицидоксипропилтриметоксисиланом наблюдается сдвиг кривой титрования НР в порах модифицированного образца влево относительно кривой немодифицированного ННТ, что свидетельствует об увеличении кислотности среды в порах. Исчезновение горизонтального участка на кривой титрования, по всей видимости, связано с вовлечением всех функциональных групп ННТ во взаимодействие с модифицирующим агентом.

Заключение. В результате проведенных исследований было показано, что значения pH среды внутри пор природного минерала галлуазита несколько ниже, чем в галлуазитовых нанотрубках, что связано с присутствием в нём (природном минерале) положительно заряженных ионов металлов. Модификация поверхности силанами, приводит к изменению как кислотности внутри пор галлуазитных нанотрубок, так и количества функциональных групп на их поверхности.

Данная работа была частично поддержана Программой 211 Правительства Российской Федерации № 02. А03.21.0006, грантами РФФИ 17-03-00641 и 18-29-12129мк, Государственным заданием Министерства образования и науки РФ № 4.9514.2017 / 8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yu L. et al. Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment // Environ. Sci. Nano – 2016 – V. 3 С. 28 – 44.
2. Lvov Y. et al. Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds // Adv Mater. – 2016 – V. 28 С. 1227 – 1250.
3. Kovaleva, E. et al. Nitroxides: Theory, Experiment and Applications // InTech, Rijeka, Croatia – 2012 С. 211 – 246.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ЗАМЕЩЕНИЯ Mg И La НА $Mg_{2-x}La_xTiO_4$
КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ МЕТАНА**М.В. Архипова, 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: margarita.kh301@mail.ru

**INVESTIGATION OF THE DEGREE OF SUBSTITUTION OF Mg AND La ON THE $Mg_{2-x}La_xTiO_4$
CATALYTS PROPERTIES IN OXIDATIVE COUPLING OF METHANE**M.V.Arhipova, R.V. Petrov

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

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

E-mail: margarita.kh301@mail.ru

Abstract The deposition method was used to synthesize substituted magnesium titanates A_2TiO_4 (where A is the Mg, La cation) with different contents of Mg and La (14 samples). It was found that the most active in the reaction of oxidative condensation of methane (OCM) is a sample with $x = 1,5$.

Введение. Реакция окислительной конденсации метана (ОКМ) является одним из перспективных способов получения этан-этиленовой смеси непосредственно из природного газа, минуя стадию получения синтез-газа [1]. Сдерживающим фактором для практической реализации процесса является невысокий выход целевых продуктов, что связано, прежде всего, с низкой эффективностью используемых катализаторов. Ранее [2] было показано, что оксидная система A_2TiO_4 (A – катион щелочноземельного и/или редкоземельного металла) может выступать в качестве основы для разработки перспективных катализаторов для реакции окислительной конденсации метана в интервале температур 700–900°C.

Целью работы являлось исследование степени замещения Mg на La на физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе титанатов Mg и/или La ($Mg_{2-x}La_xTiO_4$) в реакции окислительной конденсации метана.

Экспериментальная часть. Методы приготовления катализаторов. Образцы были получены путем осаждения из совместного раствора $Mg(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3$ и суспензии TiO_2 . В качестве осадителя использовали 0,5 М раствор $(NH_4)_2CO_3$. Осаждение вели при комнатной температуре до pH = 8–8,5, затем осадок отфильтровывали и промывали до pH = 7 и сушили при 120°C. Все полученные образцы прокаливали 4 часа при температуре 1100°C. Были синтезированы образцы (14 образцов) следующего состава: $Mg_{2-x}La_xTiO_4$, шаг – $x = 0,2$. Синтез был проведён под руководством к.х.н. Ю.А. Ивановой. Здесь «x» – степень замещения лантана, которая связана с концентрацией лантана C_{La} (мольн. доля) следующим образом: $x = C_{La} (n+1)$; $C_{La} = La/(La+Mg)$.

Экспериментальные определение активности и селективности катализаторов в реакции окислительной конденсации метана (ОКМ) проводили в проточной установке с неподвижным слоем катализатора [3]. Условия экспериментов: температура $T = 700–800^\circ C$; $P = 1$ атм; объем катализатора

0,5 мл; фракция 0,25–0,5 мм, разбавленная 2 г кварца фракции 0,25–0,5 мм; объемная скорость подачи реакционной смеси ($\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=45/11,3/43,7$ % (мол.)) 30 л/ч.

Фазовый состав и удельная поверхность полученных образцов были охарактеризованы методами РФА и БЭТ.

Результаты. По данным РФА в образце состава Mg_2TiO_4 (рис. 2а) присутствуют две фазы MgTiO_3 и Mg_2TiO_4 . На рентгенограмме образца со степенью замещения $x = 1,2$ ($\text{Mg}_{0,8}\text{La}_{1,2}\text{TiO}_4$) присутствуют только рефлексы фазы со структурой слоистого перовскита. Это свидетельствует об однофазности этого замещенного перовскитоподобного оксида [1]. В образцах с $x = 1,4$ и $1,8$ помимо перовскитоподобной фазы $\text{Mg}_{0,8}\text{La}_{1,2}\text{TiO}_4$ присутствуют примесные фазы La_2TiO_5 , TiO_2 и MgTiO_3 .

Удельная поверхность образцов составляла от 0,1 до 4,17 $\text{м}^2/\text{г}$, а объем пор от 0,005 до 0,023 $\text{см}^3/\text{г}$. Однофазный образец ($x = 1,2$) $\text{Mg}_{0,8}\text{La}_{1,2}\text{TiO}_4$ обладает наименьшими значениями S_{bet} и $V_{\text{пор}}$ (табл. 1). Образец с $x = 1,4$ характеризуется наибольшей удельной поверхностью и объемом пор. Изменение удельной поверхности и объема пор образцов отражает изменение дисперсности частиц, максимальной в неоднородном образце с $x = 1,4$.

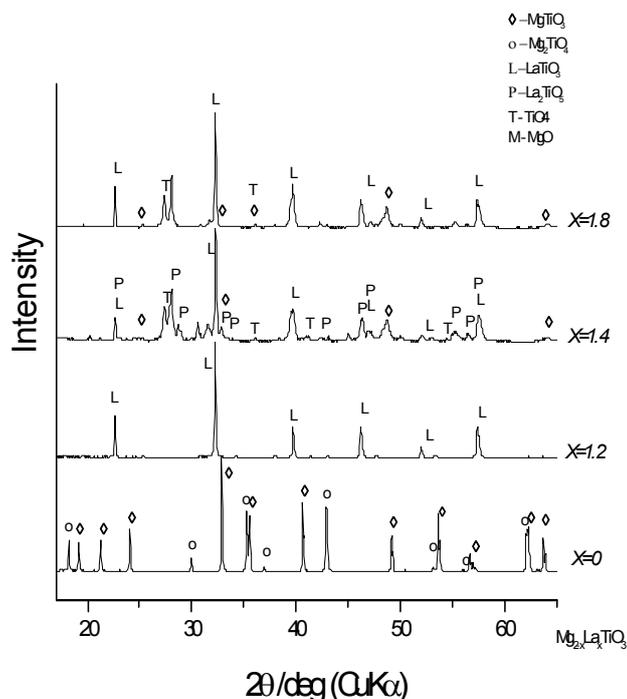


Рис. 1. Зависимость фазового состава образцов $\text{Mg}_{2-x}\text{La}_x\text{TiO}_4$ от содержания La («x»)

Зависимости выхода C_2 -продуктов (Y_{C_2}) от доли лантана $C_{\text{La}} = \text{La}/(\text{La}+\text{Mg})$ приведены на рис. 2. Высокая активность для изучаемых оксидных систем наблюдалась в области концентрации лантана $C_{\text{La}} = 0,7\text{--}0,9$. Селективность образцов по C_2 продуктам в указанной области составляла 55–60 %. В качестве наиболее активных образцов следует выделить $\text{Mg}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{TiO}_4$, $\text{Mg}_{0,6}\text{La}_{2,6}\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_{0,6}\text{La}_{3,4}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$. Это может быть обусловлено как более высокой удельной поверхностью неоднородных образцов с $C_{\text{La}} > 0,6$, так и наличием в образцах на поверхности MgO. Колебания активности могут быть обусловлены количественным содержанием, дисперсностью и распределением оксидов магния и лантана по поверхности частиц.

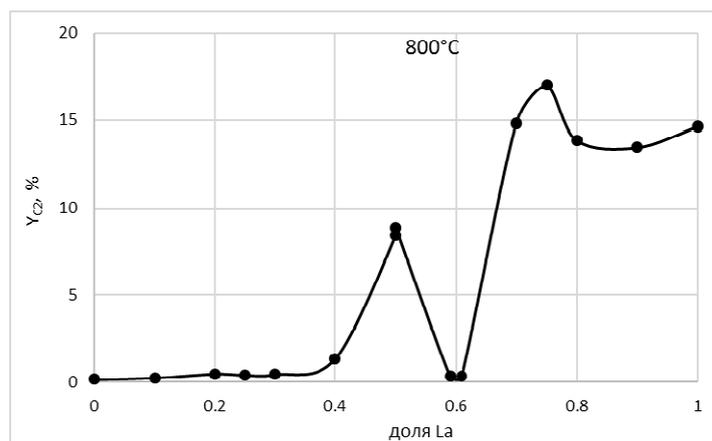


Рис. 2. Зависимость выхода (Y_{C_2}) C_2 -продуктов от мольной доли лантана $C_{La}=La/(La+Mg)$

Заключение. Методом осаждения выполнен синтез замещенных титанатов магния A_2TiO_4 (где A – катион Mg, La) с различным содержанием Mg и La (14 образцов). Установлено, что наиболее активными в реакции окислительной конденсации метана (ОКМ) являются образцы с $C_{La}= 0,7-0,9$ ($Mg_{0,5}La_{1,5}TiO_4$), что может быть связано как с более высокой удельной поверхностью этих неоднородных образцов, так и с наличием в них оксидов магния и титана при оптимальном их распределении по поверхности.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Onsager O.T., Lodeng R., Soraker P., Anundskaa A., Helleborg B. The homogeneous gas phase oxidation of methane and the retarding effect of basic/inert surfaces // *Catalysis Today*. – 1989. – V.4. – P. 355–363.
2. Ivanov D.V., Isupova L.A., Gerasimov E.Yu., Dovlitova L.S., Glazneva T.S., Prosvirin I.P. Oxidative methane coupling over Mg, Al, Ca, Ba, Pb-promoted $SrTiO_3$ and Sr_2TiO_4 : Influence of surface composition and microstructure // *Applied Catalysis A: General*. – 2014. – V.485. – P. 10–19.
3. Архипова М.В., Петров Р.В., Решетников С.И. Исследование окислительной конденсации метана на $Sr_{2-x}La_xTiO_4$ катализаторах: влияние степени замещения Sr и La // *Перспективы развития фундаментальных наук : сборник трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2018 г.)* : в 7 т. Т. 2: Химия. – Томск, 2018. – Т.2. – С. 24–26.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИЙ ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

К.А.Баклашкина

Научные руководители: доцент, к.т.н. М.А. Самборская, инженер К.Б.Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ksenija.baklashkina@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF TECHNOLOGIES DESULFURIZATION DIESEL

Baklashkina K.A.

Scientific advisers: Associate Professor, Ph.D. M.A. Samborskaya, engineer K.B.Krivtsova

National Research Tomsk Polytechnic University,

Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: ksenija.baklashkina@gmail.com

***Abstract.** In this paper, a comparison was made of hydrotreating and oxidative desulfurization processes, as methods for the desulfurization of diesel fuel. Efficiency assessment was made on the basis of analysis of changes in the composition of the fuel and the calculation of indicators of economic efficiency.*

Введение. Потребление дизельного топлива за последние четыре года уверенно растет, так на территории Российской Федерации с 2015 по 2017 год количество потребляемого дизельного топлива возросло на 10%. При этом качество топлива не всегда удовлетворяет требованиям для экспорта в страны Европы [1]. Для того чтобы экспортировать топливо, повысить эффективность работы двигателей и способствовать сохранению экологического состояния окружающей среды необходимо повысить качество продукции. Самым крупнотоннажным процессом для подготовки дизельного топлива является процесс гидроочистки. Это каталитический процесс, в котором происходит удаление серо- и азотсодержащих соединений. Эти соединения отравляют окружающую среду, способствуют коррозии металлических частей двигателей внутреннего сгорания и отравляют катализаторы, поэтому их присутствие в товарном топливе должно быть ограничено. Гидроочистка – это дорогой технологический процесс. Установки гидроочистки были модернизированы для достижения экологических требований с содержанием серы менее 10 ppm за счет добавления большого количества катализатора и уменьшения рабочего цикла. Потребление водорода увеличивается с утяжелением состава прямогонного дизельного топлива. Технология окислительного обессеривания предполагает отказ от водорода и снижение капитальных затрат, она является перспективной альтернативой традиционной технологии гидродесульфуризации. Данная технология может применяться как инновационный метод обессеривания, как альтернативная модернизация установок гидроочистки, и как средство снижения эксплуатационных расходов при низком давлении. Данный метод основан на окислении серо- и азотсодержащих соединений из нефтепродуктов. Перспективность метода обусловлена как высоким уровнем десульфуризации, так и практической ценностью для использования, образующихся сульфоксидов и сульфонов. Наибольшей популярностью в качестве окислительного агента пользуется пероксид водорода, так как он является дешевым, не загрязняющим окружающую среду и коммерчески

доступным. Преимущество окислительного обессеривания по сравнению с гидроочисткой заключается в том, что трудно десульфируемые дибензтиофены легко окисляются при атмосферном давлении и температуре не выше 70 °С до образования сульфонов.

Цель: выполнить сравнительный анализ эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива и процесса окислительного обессеривания.

Экспериментальная часть. В качестве образцов для исследования были выбраны 3 прямогонные дизельные фракции с содержанием серы общей в образце №1 – 1,730 % масс., №2 – 0,243 % масс., №3 – 0,074 % масс. Образцы окислялись смесью муравьиной кислоты и перекиси водорода с последующей адсорбционной очисткой. Затем исходные образцы были направлены на десульфариацию на каталитической лабораторной установке при условиях, соответствующих промышленным условиям проведения процесса гидроочистки, на катализаторе ГКД-202. Далее для исходных и обессеренных образцов было определено содержание общей серы и общего азота, содержание групп сернистых соединений методом ГЖХ, групповой углеводородный состав методом ЖАХ.

Результаты. Наибольшая степень извлечения наблюдается для образца №1. Из данной таблицы можно сделать вывод о том, что процесс окислительного обессеривания целесообразнее проводить для средне- и высокосернистой дизельной фракции, так как наблюдается высокая степень конверсии серосодержащих соединений. При проведении процесса гидроочистки для всех образцов наблюдается высокая степень десульфариации. Изменение содержания серы отражено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание серы (% мас.)

№ образца	Исходное содержание	После окислительного обессеривания	После гидроочистки
1	1,730	0,200	0,1932
2	0,243	0,035	0,0701
3	0,074	0,051	0,0127

Результаты определения группового углеводородного состава представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения группового состава дизельных фракций

Образец ДТ	Содержание, % мас.			
	Насыщенные УВ*	Моноароматические УВ*	Биароматические УВ*	Полиароматические УВ*
№1	84,94	1,28	3,18	10,60
№ 1 после ОО**	87,94	1,05	1,41	9,60
№1 после ГО***	86,52	1,18	1,40	10,12
№2	55,26	5,18	2,13	37,43
№ 2 после ОО**	59,43	3,94	1,95	34,69
№2 после ГО***	64,20	3,28	1,99	30,67
№3	54,23	8,11	5,82	31,85
№ 3 после ОО**	61,04	3,45	4,54	30,98
№ 3 после ГО***	61,74	6,45	4,49	27,32

*УВ-углеводороды, **ОО- окислительное обессеривание, ГО***- гидроочистка

В таблице 2 представлены результаты определения группового состава дизельного топлива. Для всех образцов наблюдается тенденция увеличения содержания насыщенных углеводородов на 3-5 % масс. и снижение общего числа ароматических углеводородов. В процессе протекания окислительного обессеривания идут реакции деструктуризации полиароматических соединений и гидрирования углеводородов, в связи с этим возрастает количество насыщенных углеводородов.

Наибольший прирост насыщенных углеводородов в ходе окислительного обессеривания наблюдается для образца №3, а при проведении гидроочистки для образца №2. Количество моноароматических углеводородов снижается сильнее в образце № 3 в ходе окислительного обессеривания и в образце №2 при проведении гидроочистки. Содержание биароматических углеводородов снижается сильнее в образце №1 при окислении и при гидрировании. Наиболее сильное снижение полиароматических углеводородов происходит в ходе окислительного обессеривания и гидроочистки для образца №2.

Полученные результаты показывают эффективность окислительного обессеривания, особенно в сочетании с традиционным процессом гидроочистки дизельного топлива, поэтому был выполнен сравнительный анализ экономических показателей обоих процессов [2]. Были рассчитаны: интегральный экономический эффект, индекс прибыльности и срок окупаемости установок. Срок окупаемости новой установки гидроочистки в среднем составит 5,8 лет [3], а блока окислительного обессеривания менее 1 года. Интегральный экономический эффект блока окислительного обессеривания выше примерно на 67 млн долл США, чем установки гидроочистки. Индекс прибыльности установки гидроочистки составляет 2,3, а блока окислительного обессеривания 1,79.

Заключение. Процесс окислительного обессеривания позволяет удалять до 86 % масс. серосодержащих соединений, а процесс гидроочистки до 88 % масс. В ходе окислительного обессеривания и гидроочистки количество насыщенных углеводородов в среднем возрастает на 3–5 % масс., а содержание ароматических углеводородов снижается. Процесс окислительного обессеривания протекает при более «мягких» условиях, чем гидроочистка. Окислительное обессеривание целесообразнее проводить для высокосернистых дизельных фракций, так же этот процесс можно совмещать с блоком гидроочистки для достижения экологических требований по содержанию серы для фракций со средним и высоким содержанием серы, так как бензотеофеновые и дибезтиофеновые группы соединений вступают в реакции окисления проще, чем в реакции гидрирования гидрированию. Так же, стоит отметить, что блок окислительного обессеривания окупается менее чем за год.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 32511-2013 (ЕН 590:2009) Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия. – Введ. 2015-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 2014. – 16 с.
2. Баклашкина К.А., Самборская М.А., Дукарт С.А. Сравнительный анализ способов повышения эффективности процесса гидроочистки дизельного топлива// Вестник науки Сибири.- 2018.- №4.- С. 147- 157.
3. Манолов Д.Д. Экономическая эффективность современных технологий производства дизельного топлива класса Евро-5 и их реализация в Республике Болгария: Автореф. дис. ... канд. экон. наук. – Минск, 2013. – 190 с.

**ДИСПЕРСИОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Fe₂O₃ В РАЗНЫХ ДИСПЕРСИОННЫХ
СРЕДАХ**

Р.М. Балташ, 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: risabaltash@gmail.com

DISPERSIVE PROPERTIES OF Fe₂O₃ NANOPARTICLES IN DIFFERENT DISPERSION MEDIA

R.M. Baltash, Yu.V. Papina

Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk

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

E-mail: risabaltash@gmail.com

***Abstract.** Dispersion properties of iron oxide suspensions in water, isopropyl alcohol (IPA), toluene and industrial oil were investigated. Distribution of the particles was obtained and the average size of the aggregates was calculated in the selected dispersion mediums. It was found that the nature of the dispersion medium strongly affects the aggregation of particles in suspensions. The particles are less aggregated in suspension on the basis of IPA.*

Введение. В последнее время большое внимание уделяется применению наночастиц в качестве катализаторов для переработки тяжелых нефтяных остатков [1-2]. Для получения каталитических дисперсий важной задачей является подбор дисперсионной среды, позволяющей равномерно распределить частицы во сырье. В настоящей работе исследовали дисперсионные и седиментационные свойства наночастиц оксида железа в различных дисперсионных средах.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования являлись наночастицы α -Fe₂O₃ со средним размером 20 нм и удельной поверхностью 19,2 м²/г, полученные отжигом наночастиц магнетита, синтезированные методом импульсной лазерной абляции (Лаборатория новых материалов и перспективных технологий Томского государственного университета, г.Томск). В качестве дисперсионных сред использовали дистиллированную воду (дистиллятор АЭ-10 МО, Россия, pH=6,5), изопропиловый спирт (C₃H₈O, ТУ 2632-015-11291058-95), толуол (C₇H₈, ТУ 2631-065-44493179-01) и промышленное масло (И-8А ГОСТ 20799-88).

Дисперсионные свойства наночастиц оценивали по количественному распределению частиц по размерам в приготовленных суспензиях с концентрацией наночастиц Fe₂O₃-20 нм 0,5 г/л, обработанных ультразвуком 10 мин. Измерения проводили с помощью лазерного анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США) при температуре 25 °С (гелий-неоновый лазер, мощность лазера 4 мВт, длина волны 633 нм). Для избежания растворения полистирола в толуоле измерения проводили в течение 5 минут после заполнения пробирки. Для измерения количественного распределения частиц по размерам использовали прямоугольную кювету из полистирола с крышкой. Полученное распределение частиц по размерам использовали для расчета среднего размера частиц по формуле:

$$d_{ср} = \sum d \cdot \frac{q(\%)}{100(\%)}$$

где d – размер частиц в дисперсии, q – дифференциальный процент частиц с размером d в дисперсии.

Результаты. На рис.1 приведены фотографии полученных суспензий. Видно, что суспензия на основе толуола очень быстро помутнела, что может быть связано с высокой агрегацией наночастиц в этой среде.

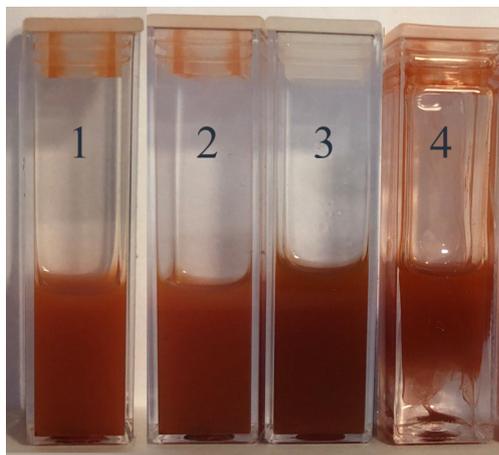
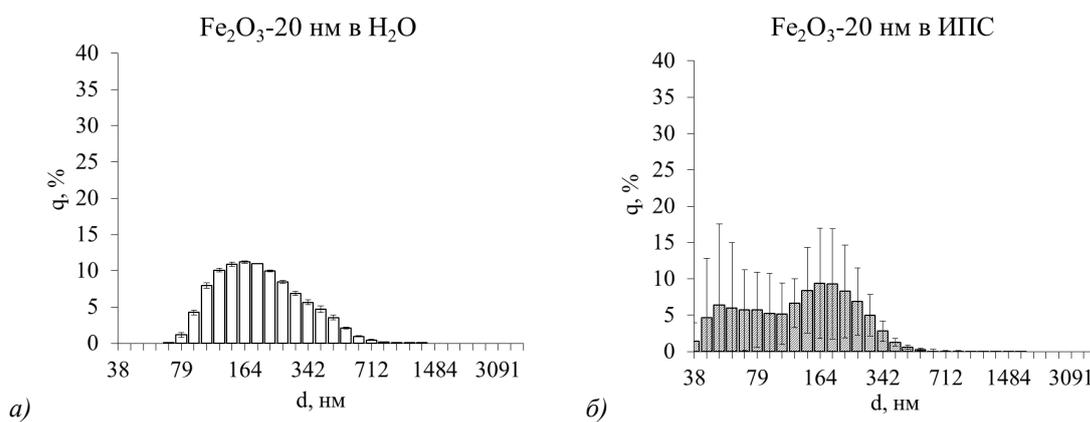


Рис. 1. Фотографии суспензий в различных суспензиях: 1- H_2O , 2-ИПС, 3-ПМ, 4-толуол

Визуальный анализ подтверждают данные динамического рассеяния света, согласно которым в толуоле образуются самые большие агрегаты (рис.2). Диапазон размеров в дисперсиях сильно зависит от среды: так, для суспензий на основе H_2O ...ИПС...ПМ...Толуол частицы имеют, соответственно, распределение 79-712...38-396...164-531...1281-4145 нм.



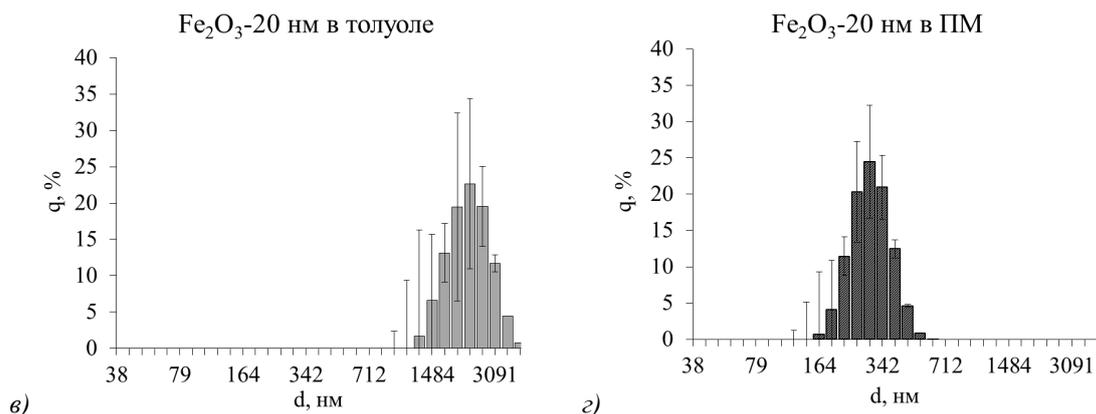


Рис. 2. Среднее распределение наночастиц Fe_2O_3 -20 нм по размерам в различных дисперсионных средах:
а) H_2O ; б) ИПС; в) толуол; з) ПМ

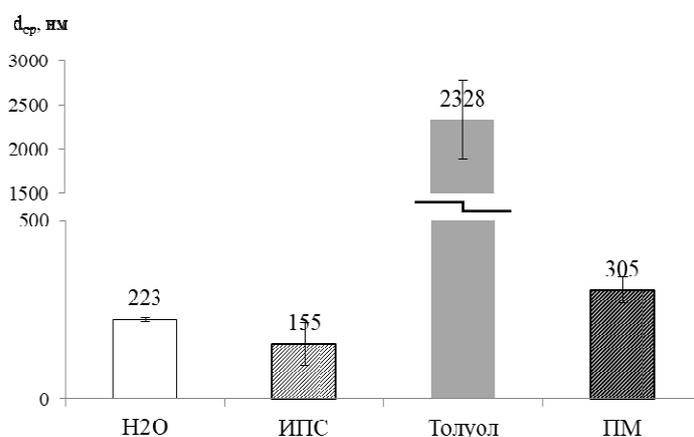


Рис. 3. Средний размер наночастиц Fe_2O_3 -20 нм в различных дисперсионных средах

Обобщить результаты дисперсионного анализа можно на основе сравнения среднего размера агрегатов (рис.3): в углеводородной среде величина d_{cp} увеличивается в ряду ИПС...ПМ...толуол и составляет 155....305....2328 нм.

Закключение. В работе были исследованы дисперсионные свойства суспензий наночастиц оксида железа на основе воды, ИПС, толуола и ПМ. Частицы меньше всего агрегируются в суспензии на основе ИПС ($d_{cp}=155$ нм).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fumoto E., Tago T., Masuda T. Production of lighter fuels by cracking petroleum residual oils with steam over zirconia-supporting iron oxide catalysts // Energy & fuels. – 2006. – Т. 20. – №. 1. – С. 1-6
2. Shojaati F. et al. Experimental investigation of the inhibitory behavior of metal oxides nanoparticles on asphaltene precipitation // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2017. – Т. 531. – С. 99-110

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Al С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ**

А.А. Белгибаева

Научные руководители: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина¹, к.х.н. Н.И. Каракчиева², д.х.н.,
профессор Р.Ш. Еркасов³

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

²Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал Федерального
государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального научного центра
агробиотехнологий Российской академии наук,
Россия, г. Томск, ул. Гагарина 3, 634050

³Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева
Казахстан, г.Астана, ул. Кажымукана 13, 010008

E-mail: bayan_05.06@mail.ru

**PREPARATION OF HIGHLY STRONG ALLOYS OF Ti-Al SYSTEM WITH USE OF METAL
HYDRIDES**

A.A. Belgibayeva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina¹, PhD N.I. Karakchieva², Prof., Dr. R.Sh. Erkasov³

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave. 36, 634050

²Siberian Research Institute of Agriculture and Peat – branch of the Siberian Federal Scientific Center of
Agro-Bio Technologies of the Russian Academy of Sciences, Russia, Tomsk, Gagarin str. 3, 634050

³The L. N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana, Kazhymukan str. 13, 010008

E-mail: bayan_05.06@mail.ru

Abstract. *The method of obtaining materials based on the Ti-Al-REM system through the synthesis of hydrides is considered. An increase in the hardness of alloys and the formation of thermodynamically stable intermetallic phases of compositions Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$ have been established. The obtained samples of Ti-Al alloys are sintered agglomerates of intermetallic phases with a coherent scattering region (CSR) size of up to 100 nm. The most promising rare earth metals (REM) for producing intermetallic γ -TiAl alloys are Sc, Y, Ta. A new method of producing alloys has been developed, which allows obtaining complex semi-functional metal compositions with a controlled content of dispersed intermetallic phases in the Ti-Al system.*

Введение. В настоящее время перспективными являются сплавы на основе интерметаллидов, в частности алюминиды титана, обладающие уникальной комбинацией высоких физико-химических и механических свойств, что делает их весьма привлекательными для различных областей применения [1]. Сплавы на основе интерметаллидов титана можно использовать в авиа- и автомобилестроении, а также для создания защитных покрытий. Благодаря покрытиям достигаются особые свойства рабочей поверхности изделий (износостойкость, жаростойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость и др.), экономятся дефицитные и дорогостоящие металлы, используемые для объемного легирования.

При создании сплавов на основе алюминидов титана необходимо упорядочение знаний и установление общих закономерностей о влиянии третьего элемента на структурно-фазовые состояния в тройных системах Al-Ti-X.

Анализ влияния алюминия на тройные системы с титаном позволяет выделить следующие важные особенности: *во-первых*, основной тройной системой, на которой базируются почти все промышленные титановые сплавы, является система типа Ti – Al – Me. При этом Me – это элемент, который является стабилизатором β -Ti. Как правило, это элементы типа V, Cr, Mo и Mn. *Во-вторых*, алюминий ограничивает область существования твердого раствора β -Ti. *В-третьих*, легирование алюминием сплавов с титаном повышает точку фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$. *В-четвертых*, алюминий хорошо растворим в β -Ti, что и приводит к повышению стабильности этой кристаллической модификации титана. *В-пятых*, алюминий увеличивает растворимость изоморфных и эвтектоидообразующих β -стабилизаторов в β -Ti [2].

Микролегирование – один из эффективных методов улучшения микроструктуры, механических и эксплуатационных свойств алюминиевых сплавов. Известно, что легирование РЗМ алюминиевых сплавов приводит к значительному повышению их свойств [3]. Использование РЗМ в металлургии основано на их высоком химическом сродстве к кислороду, сере, азоту и водороду, а также к примесям, которые ухудшают свойства сплавов. При взаимодействии РЗМ с этими элементами происходит очистка расплава путем образования прочных тугоплавких соединений. Эта группа металлов обладает также модифицирующим действием. Измельчение кристаллов металла достигается при введении незначительных количеств РЗМ [3,4].

Целью работы является получение методом порошковой металлургии сплавов и/или интерметаллидов на основе системы Ti-Al, при вариации содержания Ti и Al с добавками редких и редкоземельных металлов.

Материалы и методы исследования. Для получения интерметаллидных сплавов применили 3 последовательных стадий: получение гидридов титана и РЗМ (Sc, Y, Dy, Ta, Ho), прессование порошков полученных гидридов и алюминия с последующим отжигом при заданной температуре. Соотношение компонентов соответствовало стехиометрическим составам фазовой диаграммы системы с учетом эквимольности Ti:Al=1:1 для получения интерметаллидных фаз γ -TiAl. Система Ti-Al [5] принята за основу сплава с добавками РЗМ не более 2 ат. %.

Навеску металлического порошка титана (ПТЭМ-1) и алюминия (АСД-4) дисперсностью -100-150-мкм, а также металлические РЗМ засыпали в кварцевую лодочку и отжигали в проточной печи в непрерывном потоке водорода в температурно-программированном режиме. Режим нагрева проводили исходя из справочных данных по температурам образования и разложения гидридов. Полученные гидриды смешивали с нанодисперсным порошком алюминия (средний размер частиц (115 ± 10) нм, значение удельной поверхности (19 ± 3) м²/г, содержание алюминия – $(80 \pm 0,6)$) и прессовали при нагрузке не более 5,3 т/см³. На выходе заготовки формировали в форме таблетки с насыпной плотностью не более 3 г/см³ и отжигали в вакуумной установке в программированном температурном режиме от 830 до 1150 °С.

Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на ДРОН4 – 07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съёмки производились на медном излучении (Ka) по схеме Брегга-Бретано с шагом 0.020, временем экспозиции в точке 1 сек и в угловом диапазоне 24 – 92°.

Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА. Идентификацию дифракционных максимумов проводили с помощью кристаллографической базы данных COD [6] в программном комплексе GSAS.

Результаты. Результаты РФА показали, что основными термодинамически устойчивыми фазами металлической части были интерметаллические соединения $TiAl_3$, $TiAl$. После микролегирования сплавов металлами Sc, Ta и Dy массовая доля этих фаз значительно увеличивается (>52%) и они присутствуют в виде дисперсных слоев. Появление отмеченных фаз связано с термодинамическими характеристиками; формирование данных фаз характеризуется минимумом стандартной энергии Гиббса образования [7].

Заключение. Таким образом, получены материалы на основе системы Ti-Al-PЗМ. Результаты рентгеноспектрального анализа позволили доказать получение в γ -TiAl сплаве трехфазной структуры преимущественно с интерметаллидными фазами $TiAl$, Ti_3Al и $TiAl_2$, TaTi, $Ta_{39}Al_{69}$, а также в виде исходного компонента Sc, Ho, Y в составе сплава. Установлено увеличение твердости сплавов и формирование термодинамически стабильных интерметаллидных фаз Ti_3Al , $TiAl$, $TiAl_2$. Данный факт показывает, что выбранным методом можно получать сложные полуфункциональные металлические композиции, содержащие дисперсные интерметаллидные фазы системы Ti-Al.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поварова К.Б. Физико-химические принципы создания термически стабильных сплавов на основе алюминидов переходных металлов // Материаловедение. – 2007, № 12. – С. 20–27.
2. Корнилов И.И., Будберг П.Б. Химическое взаимодействие титана с другими элементами // Успехи химии. – 1955. – Т. 25, № 1. – С. 1474–1501.
3. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. – 2013. №2. – С. 26–28.
4. Лукин В.И., Скупов А.А., Пантелеев М.Д., Иода Е.Н. Влияние добавок скандия на свариваемость алюминиевых сплавов системы Al–Mg // Сварка и диагностика. – 2016. №1. – С. 13–15.
5. Диаграммы состояния двойных систем : справочник : в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. - 192 с.
6. Crystallography Open Database [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.crystallography.net/cod> (дата обращения: 8.12.2018)
7. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе наноразмерных металлических частиц: синтез, структура, свойства: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Барнаул, 2011. 402 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА БЕТУЛИН

А.Е. Болде, М.В. Ляпунова, Л.А. Лычковский

Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.С. Мальков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: alinaplanet@mail.ru

RESEARCH OF THE DIFFERENT OXIDATIVE SYSTEMS' EFFECTS ON BETULIN

A.E. Bolde, M.V. Lyapunova, L.A. Lychkovskiy

Scientific Supervisor: associate professor, Ph.D. V.S. Malkov

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

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

E-mail: alinaplanet@mail.ru

Abstract. *In the present work, oxidative transformation of betulin by Cr(VI) compounds - Jones reagent and potassium dichromate - were carried out, and the oxidizing ability of the DMSO-I₂ system was also investigated. The oxidation of betulin using Jones reagent led to mixture of betulonic acid, betulonic and betulonic aldehydes. The oxidation on alumina support gives an analogical result. The feasibility of using the DMSO-I₂ system as an oxidizing agent for the synthesis of betulonic aldehyde was confirmed.*

Введение. Поиск новых биологически активных соединений природного происхождения долгое время остается активной частью фармацевтических исследований. Особый интерес для исследователей представляют тритерпеноиды лупанового ряда, к которым относятся бетулин и его производные. Доступная сырьевая база и широкий спектр биологической активности делают актуальной разработку лекарственных препаратов на их основе [1]. Среди множества методов химической трансформации бетулина одним из перспективных является окислительное превращение, в ходе которого, как правило, образуются бетулиновый и бетулоновый альдегиды, бетулиновая и бетулоновая кислоты – ценные синтоны для создания новых биологически активных соединений [2]. Сложность окисления бетулина обусловлена наличием в молекуле трех реакционных центров: первичной гидроксильной группы при С-28, вторичной спиртовой группы при С-3 и кратной связи в положении С-20–С-29, трудностью регулирования глубины протекания окисления и лабильностью структуры бетулина [3].

В настоящей работе представлены химические модификации бетулина с использованием в качестве окислителей классических соединений Cr(VI) – реактива Джонса и бихромата калия, а также впервые исследовано окислительное действие на бетулин системы ДМСО-I₂.

Экспериментальная часть. *Методика окисления бетулина реактивом Джонса [4].* К раствору 1 г (2,26 ммоль) бетулина в 11,3 мл 1,4-диоксана при 5 °С прибавляли порциями свежеприготовленный реагент Джонса (2,26 г (22,6 ммоль) хромового ангидрида, 1,56 мл (28,9 ммоль) концентрированной серной кислоты и 13,5 мл воды). Перемешивали при этой температуре в течение 4 ч, затем добавляли 10

мл насыщенного раствора соли. Реакционную массу экстрагировали этилацетатом (3x50 мл). Остаток хроматографировали на колонке (элюент - этилацетат). Полученный продукт представляет собой смесь бетулонового альдегида, бетулоновой кислоты и продукта дегидратации бетулиновой кислоты. **ИК** (ν , см^{-1}): 3418,23 ($\nu_{\text{-OH}}$), 2935,27 ($\nu_{\text{-CH}_2}$), 2867,93 ($\nu_{\text{-CH}}$), 1703,71 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1374,47 ($\nu_{\text{C-C}}$), 1028,41 ($\nu_{\text{-C-O}}$). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 9.67 (1H, COH), 5.84 (2H, -CH=CH-), 4.68 и 4.58 (2H, H-29), 3.79 и 3.32 (2H, H-28), 2.38 (1H, H-19). **^{13}C ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 216.52, 206.55 и 177.26 (C=O), 150.49 (C-20), 129.58 (C-3), 125.78 (C-2), 109.75 (C-29), 60.52 (C-28).

Методика окисления бетулина бихроматом калия, нанесенным на оксид алюминия [5]. Гранулы Al_2O_3 (11,1 г) обрабатывали раствором, содержащим 3,6 г бихромата калия (12 ммоль), 24 мл воды и 6 мл концентрированной серной кислоты. В колбу загружали 1,5 г (3,4 ммоль) бетулина и диспергировали в 138 мл ацетона ультразвуком в течение 15 минут. К полученной суспензии добавляли окислитель с «влажным» оксидом алюминия и перемешивали при температуре -10°C в течение 7 минут. Затем неорганическую фазу отфильтровывали, а в жидкую добавляли 500 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе с образованием смеси аналогичной смеси продуктов.

Методика окисления бетулина каталитической системой ДМСО- I_2 . В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 0,5 г бетулина (1,1 ммоль), 1 г йода (3,9 ммоль) и 20 мл ДМСО. Реакционную массу нагревали при температуре 165°C в течение 2 часов. Затем реакционную массу выливали в воду, обрабатывали 10%-ным раствором сульфита натрия и оставляли в холодильнике на сутки до выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе. Полученный бетулоновый альдегид представляет собой белые кристаллы с температурой плавления 147°C . Выход продукта составляет 0,25 г (47 %). **ИК** (ν , см^{-1}): 3418,15 ($\nu_{\text{-OH}}$), 2935,27 ($\nu_{\text{-CH}_2}$), 2867,93 ($\nu_{\text{-CH}}$), 1707,13 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1374,47 ($\nu_{\text{C-C}}$), 1028,41 ($\nu_{\text{-C-O}}$). **^1H ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 9.51 (1H, COH), 4.68 и 4.58 (2H, H-29), 3.79 и 3.32 (2H, H-28), 2.38 (1H, H-19). **^{13}C ЯМР** (CDCl_3 , δ , м.д.): 194.19 (C=O), 150.41 (C-20), 109.75 (C-29), 60.52 (C-28).

Для идентификации продуктов методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) использовали пластины марки «Sorbfil» на алюминиевой подложке ПТСХ-АФ-А. Элюирующая система - бензол : хлористый метилен : метанол в соотношении 5:5:1. Проявитель – фосфорномолибденовая кислота.

Спектры ЯМР синтезированных соединений регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker Avance 400 III HD в растворе CDCl_3 при температуре 25°C , рабочая частота на ядрах водорода – 400 МГц, на ядрах углерода – 100 МГц.

Идентификацию и исследование строения образцов проводили методом ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием на ИК-спектрометре Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Исследования образцов проводились методом НПВО в области спектра от 400 до 4000 см^{-1} с разрешением 4 см^{-1} .

Температуру плавления определяли в открытом капилляре на приборе BUCHI Melting Point M-560.

Результаты. В ходе проведенных исследований было установлено существенное различие в действии изученных окислительных систем на бетулин. Так, использование соединений Cr(VI) – реактива Джонса и бихромата калия – в качестве окислителей приводит к сходным продуктам реакции, а именно, к смеси бетулонового альдегида, бетулоновой кислоты и продукта дегидратации бетулиновой кислоты (рис. 1), состав и структура которых подтверждена методами ЯМР-, ИК-спектроскопии.

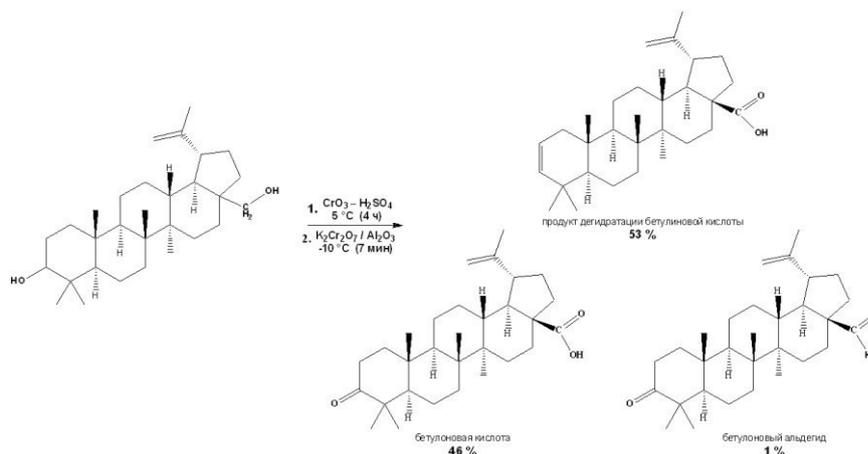


Рис 1. Окисление бетулина соединениями Cr(VI)

В отличие от вышеупомянутых окислительных систем, использование системы ДМСО- I_2 показало, что в данном случае процесс окисления носит более селективный характер. Вывод об избирательности окислительной системы ДМСО- I_2 следует из того, что основным продуктом реакции оказался бетулоновый альдегид (рис. 2), в пользу строения которого свидетельствуют данные ЯМР-, ИК-спектроскопии.

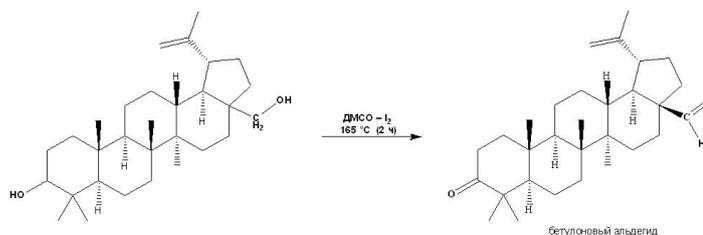


Рис 2. Окисление бетулина системой ДМСО- I_2

Заключение. Установлено, что под действием хромсодержащих окислительных реагентов происходит образование смеси карбонильных производных бетулина, в то время как использование окислительной системы ДМСО- I_2 приводит к высокоселективному окислению бетулина до бетулонового альдегида.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстиков Г.А. Бетулин и его производные [Текст] / Г.А. Толстиков, О.Б. Флехтер, Э.Э. Шульц // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 1–30.
2. Кузнецов Б. Н. Синтез биологически активных тритерпеновых соединений на основе бетулина // Б. Н. Кузнецов, В. А. Левданский, С. А. Кузнецова // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2011. – № 4. – С. 408–423.
3. Бурлова И. В. Препаративный синтез бетулоновой кислоты и бетулонового альдегида [Текст] : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2013. – 24 с.
4. Melnikova N. A. Practical Synthesis of Betulonic Acid Using Selective Oxidation of Betulin on Aluminium Solid Support // N. Melnikova, I. Burlova, T. Kiseleva // Molecules. – 2012. – № 17. – P. 11849–11863.
5. Лаев С. С. Препаративная химия терпеноидов / С. С. Лаев, Н. Ф. Салахутдинов. – Новосибирск : Академизат, 2016. – 365 с.

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ, РАССЧИТАННОЙ ПО МЕТОДУ
РИТВЕЛЬДА, НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ**

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

**EFFECT OF CALCIUM ALUMINATE STRUCTURE CALCULATED BY RIETVELD METHOD ON
LUMINESCENT PROPERTIES OF PHOSPHORS BASED ON IT**

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.** This work is dedicated to investigation of the effect of calcium aluminate structure studied by Rietveld method using calculated theoretical (ReX program) and experimental (X-ray diffraction) data. Based on results of Rietveld method analysis all of calcium aluminate samples were built in Vesta program in order to evaluate the parameters of their crystal structures. It was shown that minimal distortion in calcium aluminate structure obtained after annealing at 1200 °C leads to formation of phosphor with maximum luminescence.*

Введение. Алюминат кальция, активированный ионами европия (III), обладает красным свечением, интенсивность которого напрямую связана с целостностью структуры кристаллического люминофора. Модифицирование способа получения материалов способно привести к искажению их структуры и, как следствие, к ухудшению эксплуатационных свойств. Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда позволяет установить искажение структуры экспериментальных образцов в сравнении с теоретическими моделями структуры и впоследствии на основании полученных данных предсказать изменение люминесцентных свойств исследуемых веществ, синтезированных при различных условиях без легирования матрицы люминофора ионами редкоземельных элементов.

Данная работа посвящена исследованию структур матрицы люминофора, рассчитанной с помощью полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, и оценке ее влияния на люминесцентные свойства люминофора, полученного на ее основе.

Материалы и методы исследования. Для получения моноалюмината кальция в качестве исходных компонентов использовали нонагидрат нитрата алюминия, тетрагидрат нитрата кальция и моногидрат лимонной кислоты, растворенные в минимальном количестве дистиллированной воды. Исходные компоненты перемешивали в течение 1,5 ч на магнитной мешалке для получения гомогенного раствора, который затем высушивали с помощью микроволнового излучения мощностью 360 Вт для протекания процессов поликонденсации. После перехода аморфного геля в твердый порошок образец отжигали в муфельной печи при 900, 1000 и 1200 °С для получения кристаллического продукта. Выбор температур отжига основан на ранее представленных исследованиях [1]. Для расчётов структуры

полученных матриц люминофора по методу Ритвельда проводили идентификацию продукта методом рентгенофазового анализа (РФА) (Rigaku MiniFlex 600, CuK α – излучение, скорость съемки 2 °/мин.). Полнопрофильный анализ по методу Ритвельда проводили в программе ReX, в результате которого были найдены пространственные группы, уточнены параметры и объем элементарной ячейки, а также вычислены координаты каждого атома. Для построения моделей структур по найденным данным использовали программу Vesta. Люминофор на основе алюмината кальция получали по методике, описанной выше для моноалюмината кальция, с добавлением оксида европия, растворенного в 5 мл концентрированной азотной кислоты на стадии смешения исходных компонентов. На спектрофлуориметре (Agilent Cary Eclipse) исследовали люминесцентные свойства алюмината кальция, активированного ионами европия(III).

Результаты. По результатам РФА (рис. 1) установили, что алюминат кальция, отожжённый при 900 °С, содержит только фазу моноалюмината кальция гексагональной модификации. Увеличение температуры отжига до 1000 °С приводит к полиморфному переходу в моноклинную модификацию, которая сохраняется при температуре отжига, равной 1200 °С. При проведении полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, также определили наличие примесной фазы CaCO₃ при отжиге прекурсора при 900 °С. При факторе достоверности Rwp < 0,2 и GoF < 2 погрешность количественного определения фаз равна 1 масс.%, а погрешность при определении параметров элементарной ячейки составляет 0,05 Å. Результаты полнопрофильного анализа представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры алюмината кальция, рассчитанные по методу Ритвельда

Температура отжига, °С	Параметры элементарной ячейки					Характеристика рассчитанной структуры		
	a, Å	b, Å	c, Å	β , °	V, Å ³	Число атомов	Число связей	Число полиэдров
900-теоретич.	8,74	8,74	8,09	120	535,23	89	102	30
900-экспер.	8,76	8,76	8,10	120	539,10	83	114	30
1000-теоретич.	8,70	8,09	15,19	90,17	1069,45	120	160	36
1000-экспер.	8,70	8,09	15,20	90,18	1071,68	118	148	32
1200-теоретич.	8,70	8,09	15,19	90,17	1069,45	120	160	36
1200-экспер.	8,70	8,09	15,19	90,17	1069,82	120	156	36

Из данных, представленных в таблице 1, видно, что структура образца, отожжённого при 900 °С, наиболее искаженная, разупорядоченная. Увеличение температуры до 1200 °С способствует упорядочению структуры и уменьшению количества дефектов, совпадению числа атомов и полиэдров экспериментальной и теоретически рассчитанной моделей структур (рис. 3). Искажение структуры алюмината кальция способно привести к снижению эффективности замещения ионов кальция в решетке матрицы люминофора ионами активатора. Благодаря проведенному полнопрофильному анализу по методу Ритвельда можно предположить, что наилучшими люминесцентными свойствами обладает образец, отожжённый при 1200 °С. Для подтверждения нашей гипотезы на спектрофлуориметре исследовали люминесцентные свойства люминофоров на основе алюмината кальция, полученных при тех

же условиях. Из спектра люминесценции, представленного на рис. 2, видно, что образцы, полученные при различных температурах отжига, представляют собой люминофоры красного свечения, причем увеличение температуры отжига до 1200 °С способствует значительному увеличению интенсивности свечения люминофора.

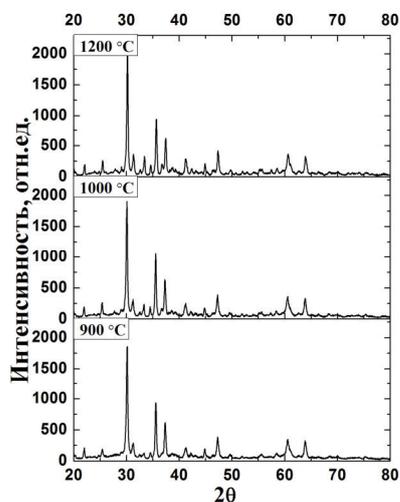


Рис. 1. Дифрактограмма CaAl_2O_4 , отожжённого при различных температурах

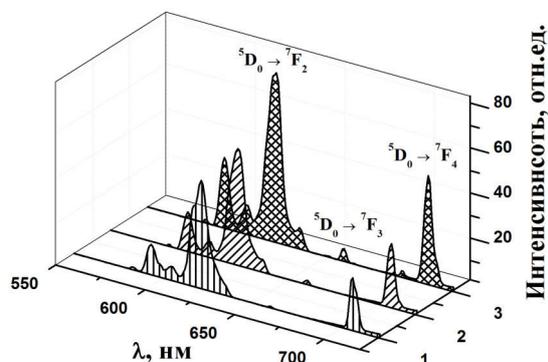
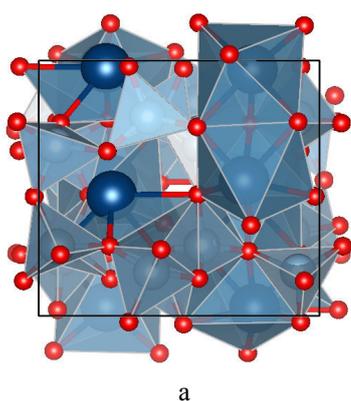
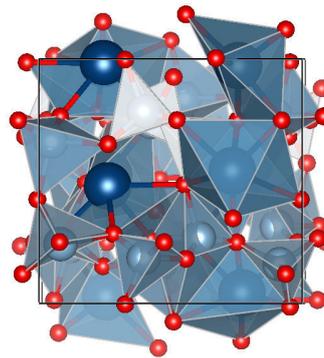


Рис. 2. Спектр люминесценции люминофора (1 мол.% активатора), отожжённого при различных температурах 1) 900°С; 2) 1000°С; 3) 1200°С



а



б

Рис. 3. Модели структуры CaAl_2O_4 , полученного отжигом при 1200°С, рассчитанные по методу Ритвельда а) теоретическая; б) экспериментальная

Заключение. В работе исследованы теоретически рассчитанные структуры алюмината кальция, полученного при различных температурах отжига, построенные в программе Vesta по данным полнопрофильного анализа по методу Ритвельда, в сравнении со структурами экспериментально полученных образцов. Минимальное искажение структуры CaAl_2O_4 наблюдается при температуре отжига, равной 1200 °С, что обуславливает получение люминофора красного свечения с большей интенсивностью излучения при ультрафиолетовом возбуждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ботвина Т.М. Synthesis of Calcium Aluminate-Based Luminophores by the Citrate Nitrate Sol–Gel Process // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2018. – V. 63, No. 10. – P. 1262–1267.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТНОГО АДсорбЕНТА «ГИГРОСКОПИЧЕСКАЯ
СОЛЬ/ОКСИД АЛЮМИНИЯ» НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Ж.Б. Будаев, А.В. Ливанова

Научный руководитель: канд. хим. наук О.В. Магаев

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: budaev17@mail.ru

**INFLUENCE OF COMPOSITION ADSORBENT COMPOSITION “HYGROSCOPIC SALT/
ALUMINUM OXIDE” ON PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES**

Zh.B. Budaev, A.V. Livanova

Scientific Supervisor: Ph.D. O.V. Magaev

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

E-mail: budaev17@mail.ru

***Abstract.** This article presents an investigation kinetics of adsorption of water vapor on adsorbent on the basis aluminium oxide modified hygroscopic salt CaCl_2 . Found the constant values of the speed of the process of adsorption of water vapor on these adsorbent. The effect of a hygroscopic salt in the structure of aluminum oxide on the kinetic and adsorption characteristics is shown. The introduction of calcium chloride increases the adsorption capacity. Increasing the amount of salt increases the rate of adsorption.*

Введение. Для многих технологических процессов требуются газы с высокой степенью осушки. Для этой цели широко применяются цеолиты, силикагели и оксид алюминия. За счет устойчивости к капельной влаге, высокой механической прочности и низкой температуры регенерации оксид алюминия является наиболее перспективным адсорбентом, уступающим другим известным адсорбентам по параметру адсорбционной емкости по отношению к парам воды. Адсорбционную емкость возможно повысить за счет нанесения на адсорбент модифицирующих добавок, которые способны вступать в химическое взаимодействие с водой и за счет этого повышать адсорбционную способность адсорбентов [1]. В данной работе проведены исследования влияния добавки гигроскопической соли CaCl_2 на адсорбционные свойства оксида алюминия.

Материалы и методы исследования. Исходный образец был получен на основе продукта центробежной термической активации гидраргиллита [2]. Модифицирование поверхности оксида алюминия проводили из избытка раствора. Перед проведением пропитки оксид алюминия и соль хлорида кальция прокачивали при температуре 200 °С в течение 4 часов. Полный цикл синтеза состоит из следующих стадий: гранулы матрицы опускали в водный раствор соли необходимой концентрации; затем полученную суспензию выдерживали в течение 24 часов при перемешивании, фильтровали и сушили при 200 °С. При получении образцов с концентрацией больше 15 масс. % проводили упаривание при 120 °С. Содержание кальция определяли на спектрометре Agilent 4100, удельную площадь поверхности и пористую структуру изучали с использованием автоматического газо-адсорбционного анализатора 3Flex. Эксперименты для изучения кинетики адсорбции паров воды на образцах фракции

0,5-1,0 мм проводились на лабораторной установке с использованием кварцевых весов Мак-Бена-Бахра по методике, описанной в работе [3] при 100 % относительной влажности и температуре 25 °С. Механическую прочность измеряли на приборе ИПГ – 100.

Результаты и их обсуждение. В ходе модифицирования поверхности оксида алюминия хлоридом кальция получена серия образцов: 15,5 масс. % CaCl₂, 13,8 масс. % CaCl₂, 12,7 масс. % CaCl₂ и 8,6 масс. % CaCl₂. Удельная поверхность модифицированных образцов ниже относительно исходного – 290 м²/г и лежит в интервале от 96 до 225 м²/г (таблица 1). По мере увеличения концентрации соли удельная поверхность понижается. Этот факт можно объяснить снижением объема пор в образцах после пропитки. Средний диаметр пор образцов увеличивается незначительно. Механическая прочность по сравнению с исходным образцом падает после пропитки, при этом растет в ряду 8,6 масс. % CaCl₂ - 15,5 масс. % CaCl₂ от 4,1 МПа до 6,8 МПа.

Таблица 1

Физико-химические и текстурные характеристики высокоэффективных алюмооксидных адсорбентов, полученных импрегнированием гигроскопическими солями

Образец алюмооксидного адсорбента (гранулят)	Содержание соли в адсорбенте, масс. %	Суд(вет), м ² /г (относит. погрешность Δ±10%)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Мех. прочность, МПа
Исходный	0	290±29	0,339	4,7	7,1 ± 0,5
Al ₂ O ₃ +CaCl ₂	8,6	225±23	0,288	5,1	4,1 ± 0,5
	12,7	182±18	0,275	5,9	4,1 ± 0,3
	13,8	144±15	0,214	5,9	4,9 ± 0,3
	15,5	96±10	0,154	6,4	6,8 ± 0,6

В ходе экспериментальных исследований выявлено, что адсорбционная емкость по отношению к парам воды не достигает равновесного значения. Для более детального сравнения кинетических параметров на рисунке 1 приведены кинетические кривые адсорбции – десорбции паров воды при длительности поглощения 280 минут. Для описания кинетики на алюмооксидных образцах, модифицированных солями кальция, использовалось уравнение $a=At^{1/2}+C$ [4]. Кинетические характеристики приведены в таблице 2.

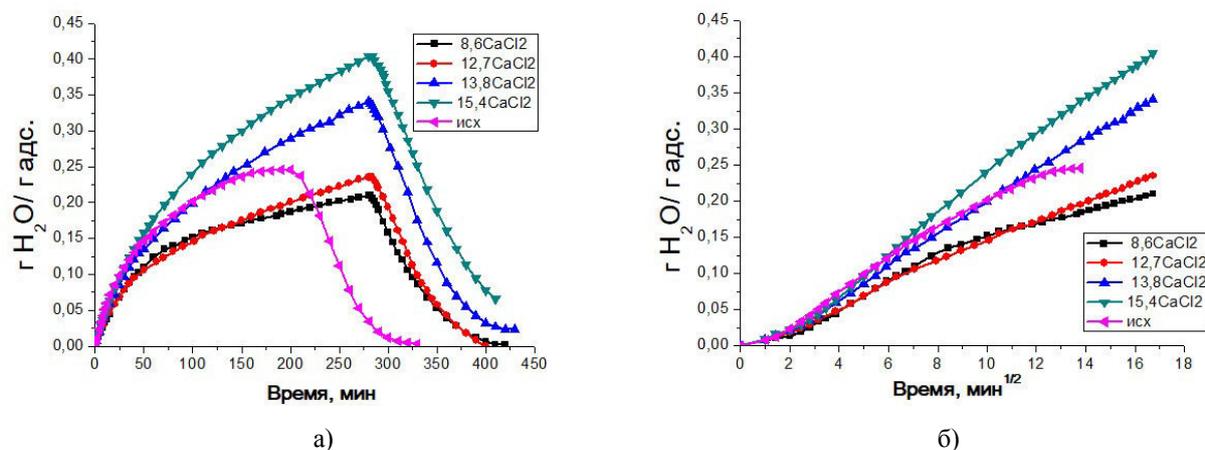


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции паров воды на фракции 0,5-1,0 мм исследуемых образцов (а) и аппроксимация экспериментальных данных (б) уравнением $a=At^{1/2}+C$

Таблица 2

Адсорбционные и кинетические характеристики алюмооксидного исходного адсорбента и модифицированного CaCl_2

Содержание добавки, масс. %	a (при $t=280$ мин), г/г	A, г/мин ^{1/2}	R ²
исходный	0,246 ¹	0,0199	0,987
8,6	0,210	0,0134	0,980
12,7	0,235	0,0146	0,996
13,8	0,341	0,0217	0,998
15,5	0,404	0,0263	0,996

Примечание:
¹ – для исходного образца было зафиксировано достижение предельной адсорбционной емкости по воде за 200 минут;
R² – коэффициент линейной корреляции.

Обнаружено, что с увеличением содержания соли в образцах адсорбционная емкость увеличивается от 0,21 г H₂O/г адс. до 0,40 г H₂O /г адс для 8,6 масс. % CaCl_2 и 15,5 масс. % CaCl_2 соответственно. Для образцов 8,6 масс. % CaCl_2 и 12,7 масс. % CaCl_2 скорость адсорбции по сравнению с исходным образцом падает на ~ 33 % и 27 % соответственно. Константа скорости адсорбции для образцов 13,8 масс. % CaCl_2 и 15,5 масс. % CaCl_2 выше на ~ 9 и 32 % соответственно. Таким образом, с ростом количества введенной соли в структуру оксида алюминия повышается скорость адсорбции, и даже при неполном насыщении образцы, модифицированные 13,8 и 15,5 % CaCl_2 , обладают большей адсорбционной емкостью, чем исходные и известные образцы исследованные ранее [3].

Выводы. Изучена кинетика адсорбции паров воды на синтезированных образцах и подобрано уравнение хорошо аппроксимирующее экспериментальные данные. Показано, что с ростом содержания соли в образце увеличивается механическая прочность гранул адсорбента и его адсорбционная емкость в изученном интервале концентраций соли. Высокие значения констант скорости, прочностных и адсорбционных характеристик оказались характерны для образцов с содержанием соли выше 13,8 масс. %.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аристов Ю.И. Композитные сорбенты «Соль в пористой матрице»: синтез, свойства, применение/ Ю.И. Аристов, Л.Г. Гордеева, М.М.Токарев – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2008 – 362с.
2. Данилевич В.В. Процесс получения активного гидроксидов алюминия быстрой термической обработкой гидрагиллита в центробежном реакторе барабанного типа. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. - Новосибирск, 2017г. – 189с.
3. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии – 2017 – Т. 90. – № 11. – С. 1451-1457.
4. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе – М.: Химия. 1979. – 352 С.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК SiO₂ И Ag НА СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА TiO₂

А.А. Бузаев, А.О. Рогачева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: buzae92@icloud.com

**INFLUENCE OF MODIFICATING ADDITIVES SiO₂ AND Ag ON THE STRUCTURAL
PROPERTIES OF TiO₂**

A.A. Buzaev, A.O. Rogacheva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

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

E-mail: buzae92@icloud.com

***Abstract.** In the present study, we obtained spherical materials TiO₂, as well as composites based on them, containing SiO₂ and Ag particles, using the sol-gel method. Control of element consist was carried out using X-ray microanalysis. The structural and surface properties of the synthesized samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). The evaluation of the specific surface area and porosity of the structure was carried out by low-temperature nitrogen adsorption using the BET method.*

Введение. На сегодняшний день диоксид титана является одним из наиболее востребованных полупроводниковых материалов, широко используемых в науке, промышленности и быту. Диоксид титана применяется преимущественно в создании солнечных и топливных элементов, защитных и оптических покрытий, самоочищающихся поверхностей, в качестве фильтров для очистки воды и воздуха от токсичных органических примесей и является эффективным фотокатализатором для целого ряда химических реакций [1]. Функциональность материалов на основе TiO₂ определяется его физико-химическими и структурными свойствами, которые напрямую зависят от выбранной методики и условий синтеза. В настоящее время активно ведётся разработка новых технологий получения TiO₂, которые позволили бы формировать материалы с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

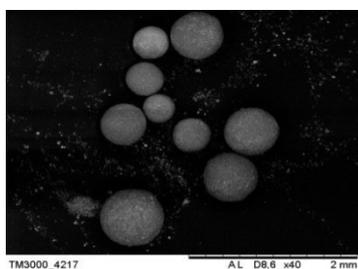
Золь-гель синтез является наиболее привлекательным, благодаря возможностям осуществления контроля состава и изменению соотношения компонентов золя, что позволяет управлять свойствами конечного материала. Вместе с тем перспективным подходом к улучшению структурных, физико-химических и функциональных свойств композитов на основе TiO₂ является модифицирование металлическими и оксидными частицами. Модификации TiO₂ с такими частицами могут использоваться для повышения чувствительности спектральных методов анализа, создания различных сенсоров и служить основой для разработки новых полифункциональных материалов [2].

В настоящей работе проведен синтез композиционных материалов на основе TiO₂, содержащих SiO₂ и частицы Ag, и показано влияние модифицирующих добавок на структурные параметры полученных композитов.

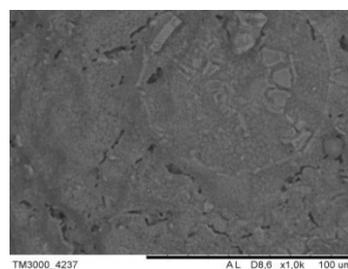
Экспериментальная часть. В настоящем исследовании сферические композиционные материалы на основе диоксида титана диаметром 202–706 мкм были получены темплатным золь-гель методом с использованием в качестве предшествующей матрицы катионита марки ТОКЕМ-250 (производство ООО ПО «Токем», г. Кемерово, Россия). Приготовление золя осуществлялось при смешении следующих компонентов: $Ti(C_4H_9O)_4$, $Si(C_2H_5O)_4$, $AgNO_3$, HNO_3 , H_2O , в роли растворителя применялся бутиловый спирт. Полученные золи шестикратно слой за слоем наносились на органическую подложку методом погружения. Термическая обработка проводилась поэтапно в диапазоне температур от 100 °С до 600 °С. Синтезированные композиты были промаркированы в соответствии со своим составом: TiO_2 , $TiO_2/Ag(0,5\%)$, $TiO_2/Ag(1\%)$, $TiO_2/Ag(1,5\%)$, $TiO_2/Ag(2\%)$, $TiO_2/SiO_2(1\%)$, $TiO_2/SiO_2(2\%)$, $TiO_2/SiO_2(3\%)$, $TiO_2/SiO_2(3\%)/Ag(0,5\%)$.

Морфологию поверхности полученных оксидных композитных материалов исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, (электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па, камера для образца 30–50 Па). Контроль качественного состава проводился при помощи микрорентгеноспектрального анализа на приставке для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets X-Max 20. Фазовый состав образцов определяли на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 (Япония) с $CuK\alpha$ – излучением в диапазоне углов отражения (2θ) от 10° до 80°. Интерпретацию полученных дифрактограмм проводили с использованием международного банка данных PDF-2. Изучение пористой структуры, распределение пор по размерам и определение удельной поверхности образцов проводили по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStarII (30–20) с применением автоматизированной сорбционной установки 3Flex производства Micromeritics (США) по методу Брунауэра, Эммета, Теллера (БЭТ). Перед началом исследования образцы подвергали дегазации в вакууме (10–2Тор), в течение 2 часов при температуре 200 °С.

Результаты. Согласно результатам РЭМ, при выжигании органической матрицы в муфельной печи, формируются оксидные материалы сферической формы с правильной геометрией, повторяющие форму зерна удаленной матрицы. Поверхность образцов представлена рельефом из агломерированных частиц с впадинами и возвышенностями, представленными сглаженными плато различной протяженности с трещинами. Полученные РЭМ-изображения аналогичны для всей серии исследуемых образцов (рис. 1).



а – увеличение $\times 40$



б – увеличение $\times 1000$

Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности сферических образцов состава TiO_2

Микрорентгеноспектральный анализ при сканировании синтезированных нами материалов показал содержание: Ti, O, Ag и Si. и их равномерное распределение по объему композитов соответствующих составов.

При сопоставлении данных рентгенофазового анализа с эталонной базой данных PDF-2 [карта № 00-21-1276] установлено, присутствие рефлексов при углах отражения 2θ – 27.54°, 41.35°, 54.53° соответствующих кристаллической фазе рутила с тетрагональной сингонией для всех девяти составов. Следует отметить, что для образцов TiO₂ интенсивность основного сигнала относящегося к рутилу составляет 7419 (при угле $2\theta = 41.35^\circ$), однако для композитов TiO₂/Ag(2%) и TiO₂/SiO₂(3%) интенсивность вышеупомянутого сигнала повышается до значений 9095 и 9032 соответственно. Для образцов TiO₂/SiO₂(3%)/Ag(0,5%) данное значение достигает 11312. Это свидетельствует о недостаточно динамичной кристаллизации во время обжига немодифицированного образца, и интенсификации данного процесса при введении примесей в материал, что благоприятствует образованию рутильной фазы.

Согласно результатам исследования пористой структуры, полученных методом БЭТ, поровое пространство материалов представлено сквозными и замкнутыми мезопорами сфероидальной и конусовидной геометрии с различными радиусами входных отверстий. Площадь удельной поверхности образца TiO₂ равна 108 м²/г, средний размер пор составляет 14.51 нм, а их суммарный объем 0.13 см³/г. Введение в состав композитов модифицирующих добавок Ag разной концентрации привело к уменьшению значений площади удельной поверхности, суммарного объема пор и их среднего размера. Максимальное снижение величин вышеуказанных параметров наблюдается для образца TiO₂/Ag(1,5%) до значений до 82 м²/г, 0.8 см³/г, 7.04 нм соответственно. При модификации системы SiO₂ с ростом концентрации добавок наблюдается обратная тенденция, приводящая к увеличению значений суммарного объема пор до 0.20 см³/г и площади удельной поверхности до 117 м²/г, характеризующих состав TiO₂/SiO₂(3%). Композиты TiO₂/SiO₂(3%)/Ag(0,5%), содержащие одновременно добавки и Ag и SiO₂, сохраняют значения площади удельной поверхности и суммарного объема пор равными 105 м²/г и 0.14 см³/г.

Заключение. В ходе данной работы были получены сферические мезопористые композитные материалы на основе TiO₂, содержащие SiO₂ и Ag, а так же исследованы их структурные характеристики. Полученные результаты позволяют утверждать, что модифицирование TiO₂ добавками SiO₂ и Ag способствуют образованию фазы рутила, кроме того, варьируя количеством данных модифицирующих добавок и условиями золь-гель синтеза можно управлять структурными параметрами полученных материалов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.2281.2017 / 4.6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogacheva A.O., Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Larina T.V., Paukshtis E.A., Kozik V.V. Synthesis and Properties of Spherical Catalysts TiO₂-SiO₂/M_xO_y (M Co and Cr) //AIP Conf. Proc. –2017. – Vol. 1899, № 1. – P. 020007-1-020007-6.

**ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ ZrB₂-SiC-ZrO₂**

А.Г. Бурлаченко¹, Ю.А. Мировой^{1,2}, Е.С. Дедова^{1,2}

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.П. Буякова

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, просп. Академический, 2/4, 634055

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, Ленина, 30, 634050

e-mail: burlachenkoag8@gmail.com

HIGH TEMPERATURE TESTS OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON ZrB₂-SiC-ZrO₂

A.G. Burlachenko¹, Yu.A. Mirovoy^{1,2}, Ye.S. Dedova^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.P. Buyakova

¹Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055,

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

e-mail: burlachenkoag8@gmail.com

***Abstract.** In this paper, we studied the effect of the impact of a hypersonic high-enthalpy oxygen-containing plasma stream with a pressure of 100 Mbar and a temperature of up to 2900 °C, on the structural changes in the frontal surface of the samples.*

Введение. В данной работе представлены данные о структуре и свойствах теплозащитного слоистого керамического композиционного материала с высокой эрозионной устойчивостью, в кислородсодержащей атмосфере и низкой теплопроводностью. Структура материала выстроена по принципу уменьшения теплопроводности от фронтальной к тыльной поверхности, что призвано обеспечить высокую теплоизоляцию при эксплуатации в условиях экстремальных температур. В настоящее время, основой высокотемпературных керамик является соединение ZrB₂-SiC, благодаря низкому удельному весу и высокой термостойкости, свыше 2000 °C [1, 2]. Керамика на основе ZrB₂-SiC обладает в значительной мере более высокой стойкостью к высокотемпературному окислению, чем ее компоненты. Процесс окисления ZrB₂-SiC происходит в две стадии: при температуре 1200 °C, когда окисление диборида циркония происходит с образованием ZrO₂ и жидкого оксида бора, и при более высоких температурах (1600 °C), когда начинается активное окисление карбида кремния с образованием оксида SiO₂, который препятствует испарению B₂O₃, связывая его в боросиликатное стекло. Варьирование содержания SiC позволяет управлять процессами залечивания поверхности композита, а добавление в состав материала слоёв, содержащих ZrO₂ приводит к снижению теплопроводности. Сочетание высокотемпературной устойчивости и аномально низкой теплопроводности в составе одного слоистого композиционного материала, делает его весьма привлекательным в области авиации и космонавтики [3, 4].

Экспериментальная часть. Для структурно-исследовательских испытаний было изготовлено девять лабораторных образцов из теплозащитного слоистого керамического материала системы ZrB₂-

SiC-ZrO₂ с термостойким покрытием HfC. Образцы отличались друг от друга количеством и толщиной промежуточных слоев, соотношением компонентов ZrB₂, ZrO₂, SiC, а также толщиной покрытия HfC.

Был проведен рентгенофазовый анализ поверхности образцов системы ZrB₂-SiC-ZrO₂ с термостойким покрытием HfC. На рисунке 1 представлены дифрактограммы, снятые с фронтальной поверхности лабораторных образцов теплозащитного слоистого керамического материала системы ZrB₂-SiC-ZrO₂ с термостойким покрытием HfC до и после высокотемпературных воздействий.

Съемку дифрактограмм проводили в фильтрованном K_α Cu – излучении с шагом 0.05 град, экспозицией в каждой точке – 5 сек.

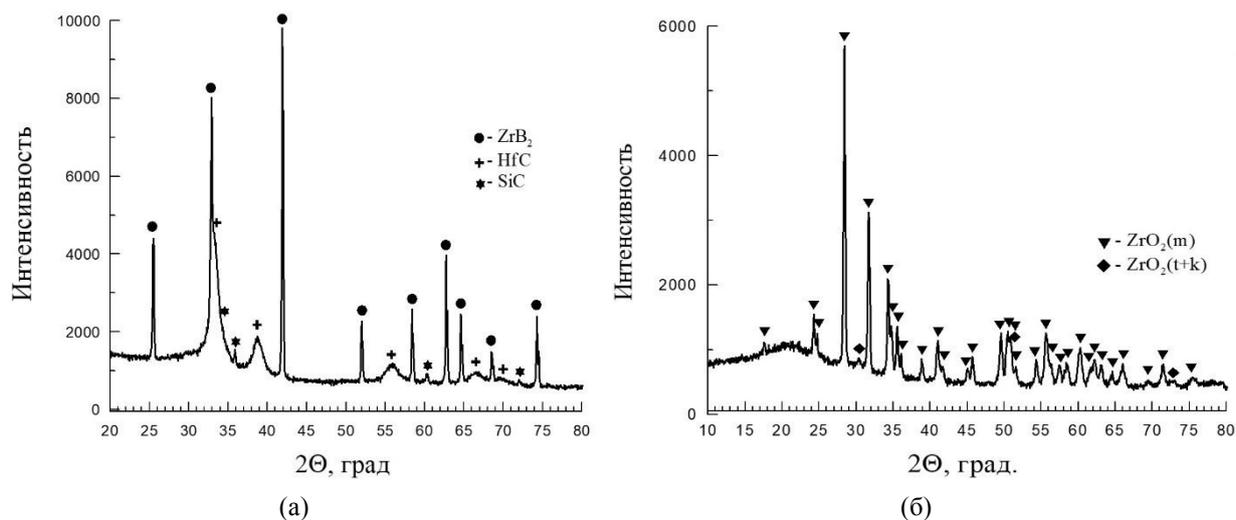


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы фронтальной поверхности лабораторных образцов теплозащитного слоистого керамического материала системы ZrB₂-SiC-ZrO₂ до (а) и после (б) высокотемпературных воздействий

Фазовый анализ дифрактограмм исходных образцов показал, что на дифрактограммах наблюдаются дифракционные максимумы, принадлежащие дибориду циркония. Кроме того, на дифрактограммах наблюдаются пики малой интенсивности, принадлежащие карбиду кремния. Карбид гафния (HfC) на рентгеновских дифрактограммах представлен широкими дифракционными максимумами, что может свидетельствовать о наноструктурном состоянии покрытия. На некоторых дифрактограммах исходных образцов дифракционных максимумов, принадлежащих HfC не наблюдается. Вероятно, толщина покрытия образцов не превышает 0.5 - 1 мкм.

На дифрактограммах образцов после высокотемпературных воздействий видно, что на поверхности всех образцов после абляции присутствует диоксид циркония моноклинной модификации. Кроме того, на дифрактограммах в области малых углов наблюдается широкий дифракционный максимум, свидетельствующий о наличии на поверхности образцов рентгеноаморфной фазы.

Появление рентгеноаморфной фазы на поверхности лабораторных образцов, после абляции вероятно связано реакцией взаимодействия диборида циркония и карбида кремния при температуре выше 1000 °С приводящей к образованию боросиликатного стекла, создающего диффузионный барьер для газов-окислителей.

На рисунках 2 показаны РЭМ изображения образца после высокотемпературных эрозионных воздействий. На поверхности образца наблюдается оплавленный слой с небольшими кратерами.

Вероятно, кратеры образовались в результате расплавления и испарения V_2O_5 с поверхности композита во время обдува образца горячими газами.

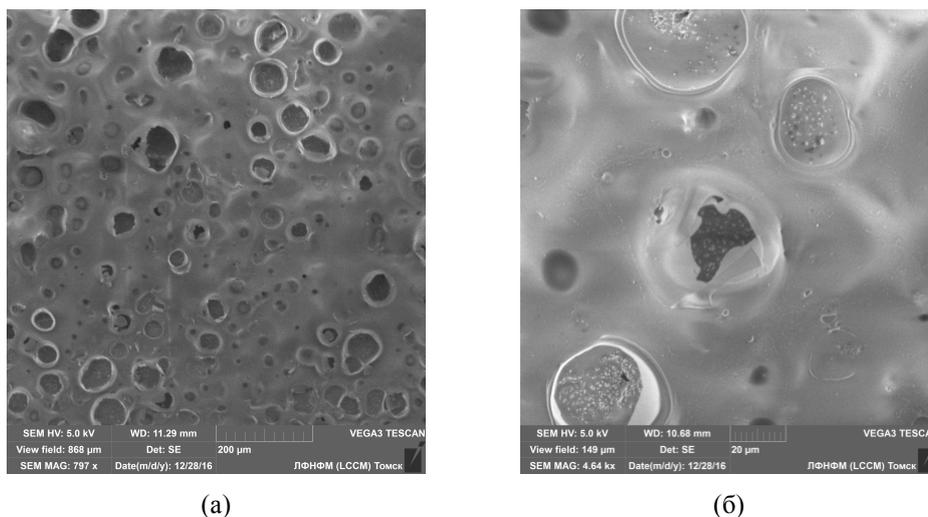


Рис. 2. РЭМ изображение образца после высокотемпературных воздействий

Результаты. После высокотемпературных испытаний образцов системы $ZrB_2-SiC-ZrO_2$ с термостойким покрытием HfC на поверхности не произошло катастрофического разрушения ни одного из образцов. На поверхности подвергнутой абляции не наблюдается трещин и расслаивания. Поверхностный слой образован преимущественно стеклоподобной фазой с частицами диоксида циркония, образовавшихся в результате термоокислительных реакций с кислородом, присутствующим в высокотемпературной плазме.

Выполненные исследования подтверждают перспективность полученных теплозащитных пористых градиентных керамических материалов системы $ZrB_2-SiC-ZrO_2$ с термостойким покрытием при использовании их в качестве элементов тепловой защиты в условиях нагрева в потоке диссоциированного воздуха при сверхвысоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ Соглашение № 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Войнич Е. В., Фролов Г. А., Цыганенко В. С. Кварцевая стеклокерамика для тепловой защиты и высокотемпературных технологий //Авиационно-космическая техника и технология. – 2011. – №. 8. – С. 24–28.
2. Григорьев, О.Н. Ультравысокотемпературная керамика для авиационно-космической техники //Авиационно-космическая техника и технология. – 2012. – № 8 (95). –С.119-128.
3. Келина И. Ю. и др. Состояние и перспективы разработки ультравысокотемпературных керамических материалов для применения в гиперзвуковых авиакосмических объектах //Авиационная промышленность. – 2011. – №. 1. – С. 9-9.
4. Wuchina E. et al. UHTCs: ultra-high temperature ceramic materials for extreme environment applications //The Electrochemical Society Interface. – 2007. – Т. 16. – №. 4. – С. 30.

**ПРОИЗВОДСТВО ЗИМНЕГО И АРКТИЧЕСКОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА
В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ**

В.В. Быкова

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Н.С. Белинская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vvg29@tpu.ru

**PRODUCTION OF WINTER AND ARCTIC DIESEL FUEL IN THE PROCESS
OF CATALYTIC DEWAXING**

V.V. Bykova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. N.S. Belinskaya
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vvg29@tpu.ru

***Abstract.** In the present study, the influence of the various catalytic dewaxing process parameters was investigated.*

Введение. Для России в связи с особенностями климатических условий и географического положения возникла необходимость в производстве большего объема зимнего и арктического дизельного топлива с улучшенными характеристиками эксплуатации при низких температурах окружающей среды и внедрения процессов, улучшающие низкотемпературные свойства дизельного топлива, включая процесс депарафинизации. Цель работы: исследование процесса производства зимнего и арктического дизельного топлива в процессе каталитической депарафинизации. Задачи работы: исследовать влияние технологических параметров на процесс каталитической депарафинизации и оптимизация технологического режима в зависимости от состава сырья и активности катализатора. Основные реакции процесса гидродепарафинизации включают гидрокрекинг длинноцепочечных молекул н-парафинов C₁₇-C₂₇ и изомеризацию н-парафинов C₅-C₁₆ – эти превращения имеют наибольшее значение. Молекулы н-парафинов обладают положительными значениями температуры застывания, что неприемлемо для топлива высокого качества. Продуктами процесса являются низкокипящие н-парафины C₁₀-C₁₃, углеводороды изостроения, моноциклические ароматические углеводороды [1].

Экспериментальная часть. Исходные данные для исследования влияния температуры: расход сырья зафиксирован на уровне 340 м³/ч, расход ВСГ – 35000 м³/ч, давление – 7,5 МПа, температура рециркулирующего ВСГ – 75 °С.

Таблица 1

Исходный состав и плотность сырья процесса каталитической депарафинизации

	Температура выкипания, °С
10 %	253
50 %	299
90 %	354
Плотность при 20 °С	853

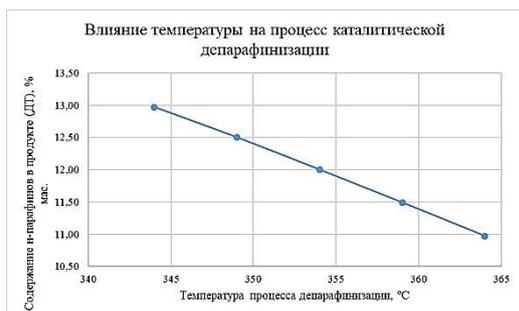


Рис. 1 – Зависимость содержания n-парафинов в продукте (ДТ) от температуры процесса

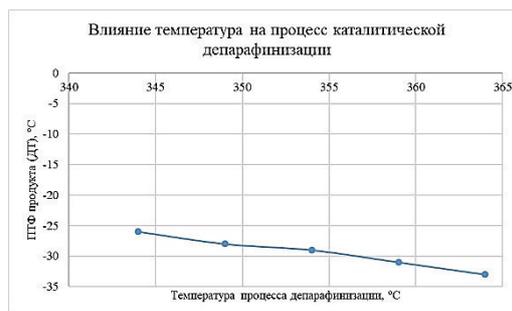


Рис. 2 – Зависимость ПТФ продукта (ДТ) от температуры процесса

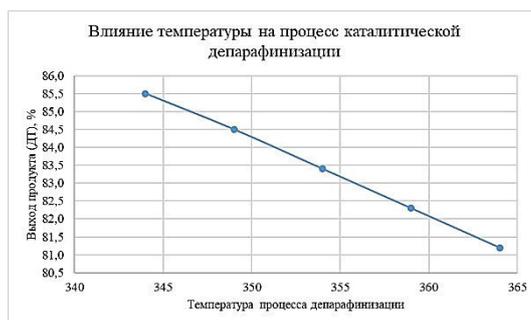


Рис. 3 – Зависимость выхода продукта (ДТ) от температуры процесса депарафинизации

Увеличивая температуру процесса депарафинизации, содержание n-парафинов в продукте уменьшается (рис. 1). ПТФ снижается (рис. 2).

Исходные данные для исследования влияния состава сырья: разные виды сырья (табл. 3).

Таблица 2

Состав и плотность сырья процесса каталитической депарафинизации

	Температура выкипания, °C				
	Сырье-1	Сырье-2	Сырье-3	Сырье-4	Сырье-5
10 %	244	252	253	257	260
50 %	282	290	299	308	310
90 %	344	351	354	383	361
Плотность при 20 °C	840	846	853	858	862

С увеличением температуры выкипания в разных фракциях содержание n-парафинов снижается.

Оптимизация в зависимости от состава сырья и активности катализатора.

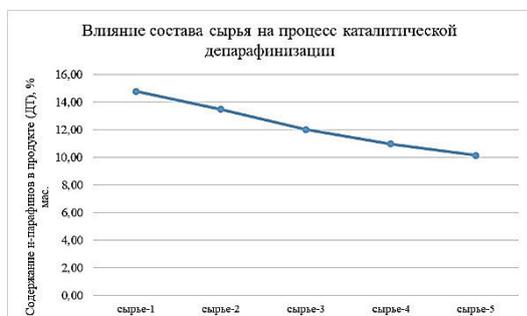


Рис. 4 – Зависимость содержания n-парафинов в продукте (ДТ) от состава сырья



Рис. 5 – Зависимость ПТФ продукта (ДТ) от состава сырья



Рис. 6 – Зависимость выхода продукта (ДТ) от состава сырья

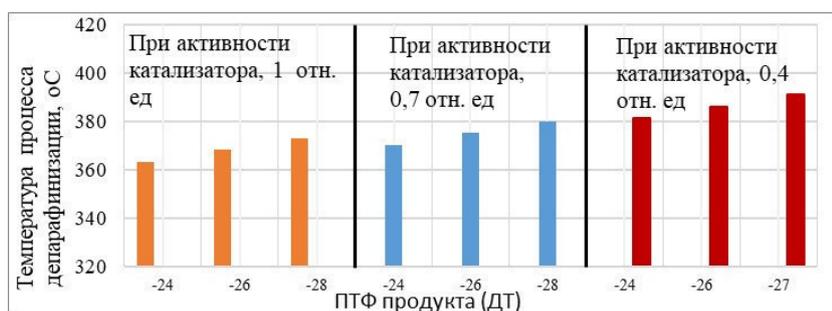


Рис.7. – Зависимость температуры процесса от ПТФ для сырье-1

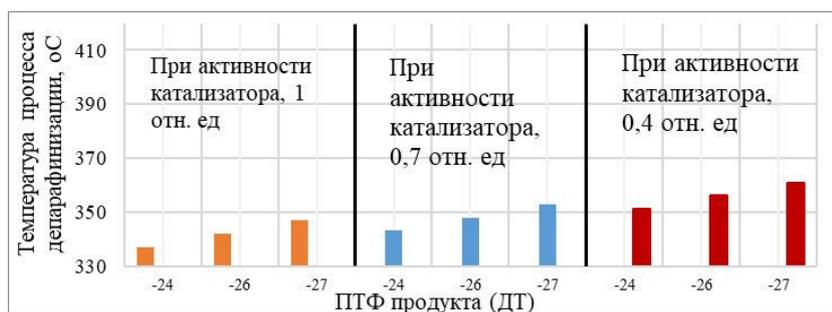


Рис.8. – Зависимость температуры процесса от ПТФ для сырье-3

Результаты. Сырье с большей температурой выкипания требует меньшую температуру для получения топлива с ПТФ -26 °С.

Заключение. Были подобраны оптимальные температуры для получения ПТФ -26 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агаев С.Г., Глазунов А.М. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив: монография. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2009. – 145 с.

**СИНТЕЗ ГУМИНОМИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПОЛИСТИРОЛОМ В УСЛОВИЯХ
ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Е.П. Василец, О.В. Арнт, А.Х. Жакина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. А.Х. Жакина
ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,
Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, д.1, 100012
E-mail: vassilets88@mail.ru

**SYNTHESIS OF HUMINOMINERAL COMPOSITES WITH POLYSTYRENE UNDER THE
CONDITIONS OF WAVE EXPOSURE**

E.P. Vassilets, O.V. Arnt, A.Kh. Zhakina

Scientific Supervisor: Ass.Prof., c.s.c. A.Kh. Zhakina
“Institute of organic synthesis and coalchemistry RoK” LPP, Kazakhstan, Karagandy, Alikhanov str, 1, 100012
E-mail: vassilets88@mail.ru

***Abstract.** In this article we discuss perspectives of humic mineral composites production in combination with polystyrene. Wave effect on properties of composites produced is assessed. Physical and chemical properties of composites are studied.*

Введение. Вопросы по созданию эффективных и экологически безопасных технологий по глубокой переработке отходов угледобычи и производству новой ценной импортозамещающей химической продукции многофункционального назначения, конкурентоспособной на мировом рынке, являются перспективными и актуальными. Ежегодно при подземной разработке угольных месторождений на поверхность выдается около 40 миллионов кубических метров горелой породы, которая складывается в отвалы разной формы и размеров, занимая большую территорию земель, загрязняя воздушный бассейн и оказывая неблагоприятное воздействие на окружающую среду. Горелые породы угольных месторождений, как и угли, следует отнести к перспективным полезным ископаемым, которые могут использоваться как сырье для переработки в различные продукты строительного назначения.

В промышленной зоне Карагандинской области повсеместно можно увидеть множество отвалов, терриконов и карьеров. Важность горелых пород как сырья для переработки в различные продукты строительного назначения подтверждено значительным зарубежным опытом [1-2]. Как и другие обожженные глинистые материалы, горелые породы обладают активностью по отношению к извести и используются как гидравлические добавки в вяжущих известково-пуццоланового типа, портландцементе и автоклавных материалах. Высокая адсорбционная активность и сцепление с органическими вяжущими позволяют применять их в асфальтовых и полимерных композициях. Некоторые горелые породы имеют пониженную среднюю плотность, что позволяет использовать их в качестве заполнителей для легких растворов и бетонов [3]. Особенно ценное свойство вяжущих из горелых пород и изделий на их основе - химическая устойчивость по отношению к ряду агрессивных сред и реагентов, что делает их весьма ценным при повышенной коррозии в условиях подземного шахтного строительства [4].

Создание эффективных и экологически безопасных технологий по переработке углеотходов и разработка на их основе методов получения промышленно важной, ценной химической продукции, конкурентоспособной на мировом рынке, актуальна и для нашего региона.

К числу перспективных направлений по переработке угольного сырья, используемых в последнее время в углехимии, относится волновая активация углей с помощью токов высокой частоты и акустических колебаний. Эти способы позволяют значительно ускорить процессы деструкции, окисления и восстановления угольного вещества, увеличить его поверхностную активность и пористость. Продукты переработки углеотходов, их модификация в комбинации с полимерами, и создание на их основе композитных материалов, состоящих, как правило, из пластичной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жесткостью является для Республики востребованными. Варьируя состав матрицы и наполнителя, можно получить широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Следует отметить, что крайне мало внимания уделено разработке полимерных композиционных материалов на основе горелых пород с синтетическими полимерами. В связи с этим, целесообразным является разработка композитных материалов на основе горелых пород в сочетании с угольным и полимерным сырьем.

Нами в качестве основы (матрицы) для композитных материалов использован гумат натрия (ГNa) - продукт отхода углепереработки, относящийся к перспективным природным полимерам в нанотехнологии, в комбинации с синтетическим полимером (полистиролом). В качестве наполнителя в составе композитных материалов использована горелая порода (ГП) – продукт окислительного самообжига пустых пород, извлекаемых вместе с углем на поверхность. Выбор полистирола в качестве исходного компонента для композита обусловлен его широким применением в строительстве, медицине, пищевой промышленности, электротехнике. За последнее время расширяется его применение для изготовления строительных изделий и материалов, в частности при производстве бетонных изделий с улучшенными показателями качества, так называемых полимербетонов. Использование горелой породы в качестве наполнителя обеспечивает более высокие физико-механические показатели. Совместное использование в композите горелой породы, гумата натрия в комбинации с синтетическим полимером, позволяет получить композиты с хорошими механическими свойствами, которые могут быть использованы в качестве строительного материала.

Экспериментальная часть. Для получения композитного материала на основе отходов угледобычи и синтетического полимера использован синтезированный полистирол, горелая порода, отобранная с терриконов шахты, фракция 0,1 мм. и гумат натрия, извлеченный из окисленных углей Шубаркольского месторождения. Характеристика ГNa: $\sum \text{COOH} + \text{OH} - 4,5$ мг-экв/г, $\sum \text{COOH} - 3,0-3,5$ мг-экв/г, А – 13-15%, W^a – 10-12%, содержание азота – менее 1%.

Для получения полистирола использован чистый стирол $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$ с температурой кипения = 145,2°C, показателем преломления $n_{\text{D}}^{20} = 1,5468$, молекулярным весом 104,14. Полимеризацию стирола осуществляли блочным способом в отсутствие растворителя, где в реакционной среде присутствуют только мономер и инициатор. Инициатором использована перекись бензоила.

В качестве источника волновой активации использована ультразвуковая установка ИЛ-100-6/2 с максимальной мощностью 1200 Вт и цилиндрическим волноводом. Установка оснащена ультразвуковым генератором ИЛ-10 с магнитострикционным преобразователем рабочей частотой 22 кГц.

Синтез композита состава полистирол-горелая порода-гумат натрия (ПС+ГП+ГNa, соотношение Ж:Т:Г=3:2:1 и 2:1:1) осуществлён следующим образом. Гумат натрия, закреплённый на горелой породе под действием ультразвука (УЗО=10 мин), вводился в реакционную смесь (стирол и инициатор) в сухом, мелкодисперсном состоянии. Смесь выдерживалась при температуре 80°C в течение 1 часа, после чего, не давая остыть, извлекался синтезированный композит. Выход продуктов составляет 49,58-52,20% для соотношения 3:2:1 и 67,40-80,48% для соотношения 2:1:1.

Результаты. Полученные композиты были исследованы с помощью современных физико-химических методов анализа. Состав и морфология поверхности новых композитных материалов доказан на основании элементного анализа, ИК-спектроскопии, кондуктометрии, рентгенографии, электронного растрового микроскопа.

Для изучения морфологии поверхности синтезированных композитов проведен микроскопический анализ с использованием растрового электронного микроскопа MIRA-3 фирмы TESCAN. Микроснимки композита ПС+ГП+ГNa=2:1:1 показывают поверхность, составленную из отдельных, но плотно подогнанных составляющих. Структуры, похожие на зерна размером 1-5 мкм, равномерно распределены, есть отдельные выступы и впадины, но колебание высоты между ними не превышает 5 мкм. Рентгенофазовый состав композитных материалов изучен на дифрактометре ДРОН-2,0 с использованием Co(K α)-излучения. На рентгенограмме композита ПС+ГП+ГNa (2:1:1) видно, что основным компонентом является α -кварц, также входят глинистые водосодержащие минералы – монтмориллонит, каолинит, гидрослюда. Присутствует α -Fe₃O₄ переходящий в γ -Fe₂O₃ в области 2,52Å, γ -Fe₂O₃ – d=2,20Å, d=2,68Å, d=3,11Å и FeO•Al₂O₃ (микроклин) с d=2,86Å.

Закключение. Таким образом, получены новые композитные материалы на основе отходов угледобычи в комбинации с угольным и полимерным сырьем. Установлено, что ультразвуковая обработка приводит к равномерному распределению гумата натрия по объёму горелой породы. Состав и структура полученных композитов доказаны современными методами физико-химического анализа. Полученные композиты могут быть использованы в качестве строительных материалов.

Работа выполнена по теме целевой программы BR05236438 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рыбьев И.А. Строительное материаловедение: учебное пособие для строительных спец. вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 701 с.
2. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С., Горбаткина Ю.А., Крыжановский В.Н., Халиулин В.И., Бупаков В.А. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учебное пособие. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с.
3. Чернышов Е.М., Потамошнев Н.Д., Монастырев П.В., Ярцев В.П. Строительно-технологическая утилизация техногенных отходов как комплексная системная эколого-экономическая проблема развития территорий и градостроительства // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2016. – № 4 (62). – С. 67-86.
4. Панова В.Ф., Панов С.А. Отходы углеобогащения как сырье для получения строительных материалов // Вестник Сибирского государственного университета. – 2015. – № 2 (12). – С. 71-75.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ОКСИДНОГО СЛОЯ ПОЛУЧЕННОГО
НА ОЛОВЯННОЙ ФОЛЬГЕ МЕТОДОМ АНОДИРОВАНИЯ**

Т.А. Васильева^{1,2}, А.В. Логинов^{1,2}

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Н.Ф. Уваров^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет,

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

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, 630128

E-mail: tanyushavasileva12@gmail.com

**RESEARCH OF THE CHARACTERISTICS OF THE OXIDE LAYER OBTAINED
ON A TIN FOIL BY ANODIZING**

^{1,2}T.A. Vasileva, ^{1,2}A.V. Loginov

Scientific Supervisor: Prof., Dr. ^{1,2}N.F. Uvarov

¹Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Prospekt Karla Marksa, 20, 630073

²Institute of Solid Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Russia, Novosibirsk, Kutateladze, 18, 630128

E-mail: tanyushavasileva12@gmail.com

Abstract. Nanoporous tin oxide layers were obtained on high-purity tin foils in a 0.3M oxalic acid electrolyte in various anodizing modes. The change of the current with time and the effect of voltage on pore diameter in the range of high anodization potentials (above 10 V) were investigated. It was demonstrated that the change in process conditions made it possible to obtain nanoporous films with average size of pores of 30-40 nm. It was found that in contrast to alumina anode films no linear dependency between pore diameter and voltage was observed at anodizing of tin foil. Nanopores are rather uniformly distributed along the surface. At high voltages and long-term anodization the film cracks and the nanoporous structure is completely destroyed.

Введение. За последние десятилетия появился большой научный и практический интерес в использовании наноразмерных покрытий диоксида олова SnO₂. Являясь классическим материалом, двуокись олова SnO₂ находит широкое применение в различных промышленных областях. Интерес к использованию материалов на основе SnO₂ связан в первую очередь с его относительно низкой стоимостью и рядом отличительных физико-химических и функциональных свойств, таких как, высокая проводимость, прозрачность в видимой области спектра и отражательная способность в ИК диапазоне, высокая чувствительность к адсорбции газов, химическая инертность. Кроме того, наноматериалы на основе SnO₂ находят применение в качестве электродных материалов в солнечных батареях и жидкокристаллических дисплеях, в газовых сенсорах, в органическом синтезе в качестве катализаторов, в керамической промышленности для изготовления эмалей и глазурей [1-3].

Оксидные пленки обладают различными свойствами, благодаря которым их широко используют производители. В первую очередь, пленка защищает изделие от коррозии, также обладает электроизоляционными свойствами, может служить хорошим основанием для лакокрасочных покрытий, используется в декоративных целях. Одним из наиболее перспективных получения оксидных покрытий

является анодирование, - процесс электрохимического нанесения оксидной пленки на поверхность металла, сплавов или полупроводников.

Наиболее хорошо изучены процессы анодирования на поверхности алюминия, титана, тантала, циркония и др. Основная сложность получения оксидных наноструктур различных металлов состоит в том, что для каждого металла существуют свои условия проведения процесса, а свойства и толщина пленки определяются строением и фазовым составом пленки, и зависят от природы используемого металла.

Метод анодирования позволяет получить уникальные наноматериалы – мезопористые пленки с контролируемым размером упорядоченных пор. Такие пленки получены на поверхности алюминия и титана и широко используются в качестве темплатных матриц для получения различных функциональных слоев. Недавно появились данные, указывающие на возможность получения мезопористых анодных пленок на поверхности олова в растворе щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$ [4] или гидроксида натрия NaOH [5]. Однако, детальных исследований влияния условий и режима процесса на качество получаемых оксидных покрытий, их толщину, размер пор и другие свойства, не проводилось. В настоящей работе были проведены исследования морфологии анодных пленок, полученных на поверхности оловянной фольги в различных условиях. Результаты исследования приведены ниже.

Экспериментальная часть. Эксперименты проведены на оловянной фольге (спецификация О1, ГОСТ 2179-75, толщина 40 мкм). Ключевым из требований данного метода синтеза наноструктур является предварительная подготовка металла к анодированию, которая заключается в очистке поверхности от возможных механических и химических загрязнений. Очистка рабочей поверхности оловянной фольги проводилась с помощью раствора этанола C_2H_5OH и дистиллированной воды.

Выращивание оксидных пленок Sn проводилось в растворе электролита 0,3 М щавелевой кислоты $H_2C_2O_4$. Напряжение контролировалось источником напряжения Б5-31, ток измерялся с помощью вольтметра универсального цифрового В7-78/3, результаты передавались в компьютер. Была проведена серия опытов, в которых варьировались: величина напряжения 10-50 В и длительность анодирования 5-60 мин. После завершения процесса анодирования образцы были промыты в деионизированной воде, высушены и изучены при помощи метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты. После начала анодирования значение тока сначала скачком возрастало, а затем уменьшалось и выходило на постоянное значение 7-9 мА. При длительном анодировании на зависимости тока от времени фиксировались скачки, причем увеличение напряжения от 10 до 50 В сопровождалось увеличением частоты скачков тока.

Анализ электронно-микроскопических фотографий анодированной поверхности показал, что анодное окисление фольги Sn в электролите на основе щавелевой кислоты приводит к образованию пленки нанопористого оксида на поверхности металла. По данным СЭМ видно, что пористая структура имеет нерегулярные случайно распределенные наноканалы разного размера, которые были сформированы во время анодирования (см. Рисунок 1) Самые маленькие поры, образовавшиеся в различных режимах анодирования, имеют диаметр 30-40 нм. Наряду с нанопорами, на поверхности оксидной пленки видны трещины и образования (по-видимому микропоры) округлой формы. Количество трещин зависит от времени анодирования и величины подаваемого напряжения. При малых временах и относительно низких значениях напряжения удастся получить пленки, практически не имеющие трещин.

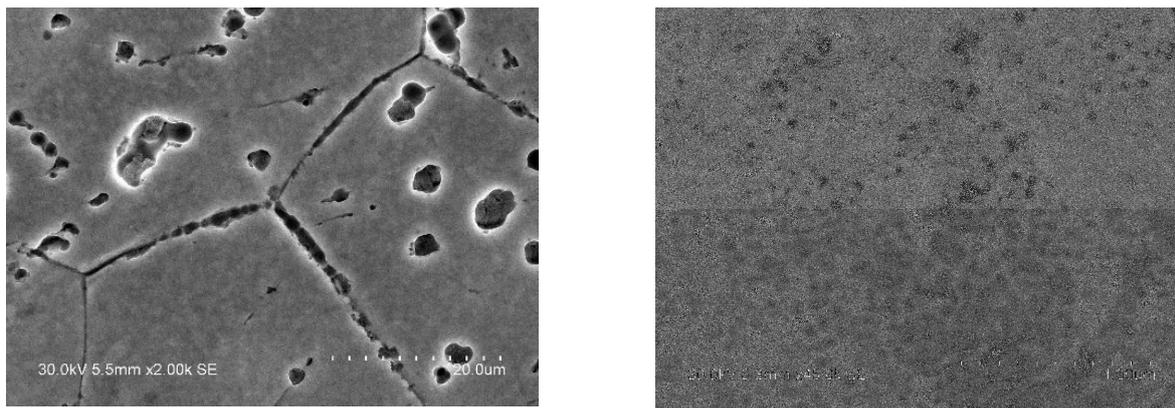


Рис. 1. Изображения слоя нанопористого оксида, полученного во время одностадийного анодирования при напряжении 10 В: микроструктура пленки (слева) и снимок слоя, полученный при большем увеличении, на котором видны поры (справа)

При увеличении напряжения и времени анодирования наблюдалось разрушение поверхности на разные по размерам кристаллоподобные сегменты, хаотично расположенные на всей поверхности. Средний размер полученных «кристаллитов» лежит в диапазоне 90-100 нм.

Заключение. Таким образом, изменение условий процесса позволило получить зависимости показаний тока от времени анодирования, изучить влияние величины напряжения на диаметр пор в диапазоне высоких потенциалов анодирования (выше 10 В). Не обнаружено линейной зависимости между диаметром пор и напряжением, характерной для образования мезопористых анодных пленок на поверхности алюминия или титана. Полученные пленки содержат нанопоры размером 30-40 нм, которые относительно равномерно распределены по поверхности. При высоких напряжениях и длительном анодировании нанопористая структура полностью разрушается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нанокompозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров / М.Н. Румянцева, В.В. Коваленко, А.М. Гаськов, Т. Панье // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) – 2007. – 61с.
2. Михайлов А.А. Формирование наноразмерных покрытий на основе оксидов олова и сурьмы из пероксидсодержащих прекурсоров: Автореф. дис. канд. хим. наук / А. А. Михайлов. – Москва, 2012. – 103 с.
3. Иванов В.В., Сидорак И.А., Шубин А.А., Денисова Л.Т. Получение порошков SnO₂ разложением термически нестабильных соединений // Журнал Сибирского Федерального Университета. Серия: Техника и Технологии. – 2010. – Т. 3., № 2. – С. 189-213.
4. H.-C. Shin, J. Dong, and M. Liu, Porous tin oxides prepared using an anodic oxidation process, *Advanced Materials*. 2004 – Vol. 16, № 3. – P. 237–240.
5. M. Wang, Y. Liu, D. Xue, D. Zhang, and H. Yang. Preparation of nanoporous tin oxide by electrochemical anodization in alkaline electrolytes // *Electrochimica Acta*. 2011. – Vol. 56, № 24. – P. 8797–8801.

**THE SEPARATION TECHNIQUES FOR THE STUDY OF RHODIUM(III)
HYDROXOCOMPLEXES AND POLYOXOMETALATES**

V.V. Volchek

Scientific Supervisor: Associate Prof., Dr. O.V. Shuvaeva

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry Siberian Branch of Russian Academy of Sciences

Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090

E-mail: volchek@niic.nsc.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ
ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III) И ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ**

В.В. Волчек

Научный руководитель: доцент, д.х.н. О.В. Шуваева

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН

Россия, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 3, 630090

E-mail: volchek@niic.nsc.ru

***Аннотация.** Среди комплексных соединений, используемых в современном гетерогенном катализе, наибольшую эффективность демонстрируют комплексы платиновых металлов и полиоксометаллаты. Однако, остаются вопросы по выяснению той формы соединения, которая является активным центром катализатора. Для этой цели были изучены полиядерные комплексы родия и полиоксометаллаты с помощью сепарационных методов в сочетании с элемент-селективными детекторами, которые позволяют разделить сложную смесь и оценить стехиометрические соотношения в каждой из полученных форм.*

Introduction. The chemistry of the complex compounds is a high-growth area of modern inorganic chemistry. Among them are polynuclear complexes (PNC) as well as polyoxometalates (POM). These substances are widely used in many areas of modern science as catalysts. For instance, polynuclear complexes (PNC) of Rh(III) were found to be promising catalysts in the rearrangement of aldoximes and aldehydes to primary amides [1]. The preferable way to prepare such catalyst is the fixation of rhodium (III) hydroxide on the solid substrate in an alkali solution. Under these conditions, rhodium (III) hydroxocomplexes are capable of polycondensation, forming a variety of polynuclear complexes with bridged hydroxy ligands. (Fig. 1).

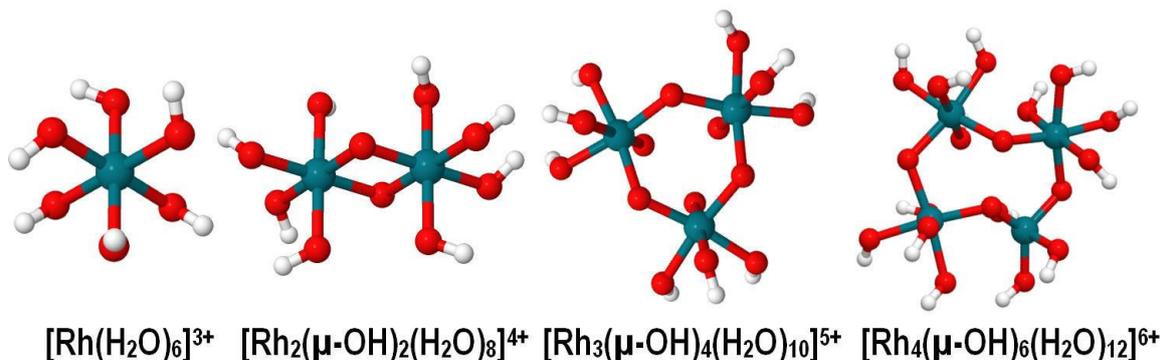


Fig. 1. The structures of polynuclear aqua-hydroxo complexes of Rh(III) with bridged hydroxyligands

Catalytic activity strongly depends on a catalyst composition, thus, as the resulting mixture is not represented by an individual compounds, it is necessary to understand what polynuclear species of rhodium are formed in an alkali solutions. There are a number of problems in the study of such compounds: the variety of chemical forms of indefinite composition presenting in solution, the absence of individual compounds, the similar UV-VIS absorption spectra for all species and the limited range of stability of complexes.

Polyoxometalates have the similar set of problems as PNC and represent a large family of coordination compounds containing cluster of transition metal atoms ligated to oxygen and other atoms. One of the most serious problems in the study of POMs refers to the presence of the different equilibrium chemical forms in aqueous solutions [2].

In frame of the present work the separation possibilities of POMs and mono- and polynuclear rhodium complexes with the similar structure and composition using separation techniques: capillary electrophoresis (CE) and high performance liquid chromatography (HPLC) coupled with an element-selective detector were estimated.

Experimental. CZE experiments for rhodium complexes were performed using Agilent G1600AX CE system (Agilent Technologies, USA) equipped with a diode-array UV detector (wavelength range of 190-600 nm). Separations were performed using an uncoated fused silica capillary of 50 μm in internal diameter and 57 cm in length (49 cm to the detector window). Detection was performed at 195 nm (for mononuclear form) and 250 nm (for polynuclear forms), electronic absorption spectra of each species was recorded by use of the diode-array detector. All samples were introduced using hydrodynamic sample injection (30 mbar \cdot 10s). The applied voltage was set at +20 kV. All experiments were conducted at 25°C (capillary cassette). 0.01M sodium perchlorate with perchloric acid (pH=2,8) was used as buffer solution. The pH value of BGE was controlled by ion-meter Anion-4100 (InfrapakAnalit, Russia) with electrode ESK-10602.

The HPLC studies of POMs were carried out on a Milichrom A-02 microcolumn chromatograph (EcoNova Institute of Chromatography, Russia) equipped with a double-beam UV detector in the wavelength range 190–360 nm in the ion pair reversed phase chromatography mode on a 2 \times 75 mm column with a ProntoSIL 120-5-C18AQ sorbent. The conditions for the HPLC-separation were selected depending on the stability of the complexes (acid medium, pH < 3,0) and their interaction with ion-pair reagents. A 1% acetic acid solution (pH 2,7) with an addition of 0,04 % of tetrabutylammonium hydroxide (ТВАH) as an ion-pair reagent (eluent A) and acetonitrile (eluent B) was used as the mobile phase. An iCap 6500 Duo inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ThermoScientific, USA) was used as an element-selective detector for the HPLC-ICP-AES hybrid method. The optimal ICP-AES parameters were as follows: the source intensity was 1150 W, the nebulizer flow rate (Ar) 0,75 l/min and the cooling argon flow rate was 12 l/min. In order to prevent plasma extinction due to the use of an organic solvent, we used the approach based on diluting the liquid fed from the column to the spray chamber with deionized water. The steady state of plasma and the optimum analytical signals were achieved at the eluent flow rate of 0.18 ml/min and that of the diluent was 3 ml/min (the revolution rate of a peristaltic pump was 75 rpm).

Results and Discussion. According to CZE, the mixture of polynuclear hydroxo complexes of Rh(III) consists of 4 forms with number of rhodium atoms from 1 to 4. The species of rhodium hydroxocomplexes were identified in accordance with UV spectra: 195 nm for monomeric form and 242, 246, 248 – for polymeric forms. Dimer was also identified by the spiking study, which confirms the correctness of preliminary identification with the absorption spectra.

The resultant mixture of the reaction $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]^{2-}$ and $\gamma\text{-}[\text{SiW}_{10}\text{O}_{34}]^{8-}$ was studied, according to the HPLC data the reaction products are 2 POM anions. The element-selective detector shows that the second peak fully consists of tungsten – $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$, whereas the first one contains both tungsten and ruthenium. Thus, the data obtained by HPLC-ICP-AES make it possible to calculate the W:Ru atomic ratio for the first peak. The experimentally found ratio using W 202,6 nm / Ru 240,2 nm wavelength for peak 1 was $11,1 \pm 0,6$ (Fig. 2), that corresponds to $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$.

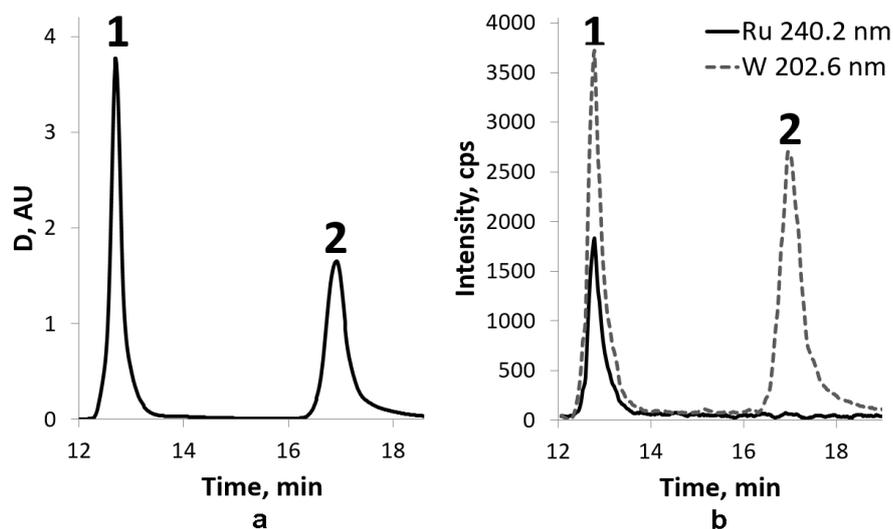


Fig. 2. HPLC-chromatogram (a): peak 1 is $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$, peak 2 is $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$.
HPLC-ICP-AES chromatogram (b) of $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}\{\text{Ru}(\text{NO})\}]^{5-}$ in coordinates “retention time – ICP-AES signal intensity”

Conclusion. It was shown that separation techniques (CE and HPLC) might be successfully applied for the study of the state of inorganic complexes in solution. The CZE with the combination of UV and ISP-MS proved to be suitable for studying of the mixtures of the products forming in the synthesis of Rh(III) hydroxocomplexes. The HPLC-ICP-AES technique is a very efficient tool for rapid screen the formed in self-assembly reactions of POM.

REFERENCES

1. Fujiwara, H., Ogasawara, Y., Kotani, M., Yamaguchi, K., Mizuno N. (2008). A supported rhodium hydroxide catalyst: preparation, characterization, and scope of the synthesis of primary amides from aldoximes or aldehydes. *Chemistry–An Asian Journal*, no. 3, pp. 1715-1721.
2. Abramov, P.A., Romanova, T.E., Volchek, V.V., Mukhacheva, A.A., Kompankov, N.B., Sokolov, M.N. (2018). Combined HPLC-ICP-AES technique as an informative tool for the study of heteropolyniobates. *New Journal of Chemistry*, no. 42, pp. 7949-7955.

СОЗДАНИЕ МУЛЬТИСПИНОВЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин

Научный руководитель: заместитель директора по развитию ИШХБМТ ТПУ, д.х.н. М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dvotkina@mail.ru

SYNTHESIS OF MULTISPIN SYSTEMS BASED ON VERDAZYL RADICALS

D.E. Votkina, P.V. Petunin

Scientific Supervisor: Deputy Director for Development RSCBT TPU, Dr. M.E. Trusova

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050

E-mail: dvotkina@mail.ru

Abstract. In this work, we performed the study of verdazyl radicals in palladium-catalyzed cross-coupling reactions. Iodo- and ethynyl-containing verdazyl radicals were synthesized. Then, the obtained radicals underwent Sonogashira reaction. Three biradicals based on 6-oxoverdazyl moieties were obtained and characterized by UV, CVA, and ESR methods.

Введение. В настоящее время существует проблема создания сопряженных мультиспиновых систем, обладающих контролируемыми величинами спин-спинового взаимодействия. Проведение палладий-катализируемых реакций кросс-сочетания между готовыми радикальными блоками позволяет решить данную проблему [1]. Известны примеры реализации данного подхода для получения нитроксильных и нитронил-нитроксильных мультиспиновых систем [2,3]. Однако синтез бирадикалов на основе вердазильных радикалов в литературе описан мало. В тоже время вердазили устойчивы к воздействию воздуха и влаги, а так же они могут быть выделены в твердом виде [4], что делает их перспективными строительными блоками в синтезе мультиспиновых систем. Ранее нами была показана принципиальная возможность протекания реакции Соногашира для вердазильных радикалов, в результате чего была проведена функционализация вердазилов [5]. Таким образом, целью нашего исследования является синтез бирадикальных систем на основе вердазильных радикалов с использованием реакции Соногашира.

Материалы и методы исследования. На первом этапе необходимо было синтезировать иод- и этинил-содержащие 6-оксовердазили **5a-d**. Варьирование различных положений заместителей в монорадикалах необходимо для получения бирадикалов с различным пространственным расположением монорадикальных блоков. Синтез радикалов **5a-d** осуществляли по известной методике [6].

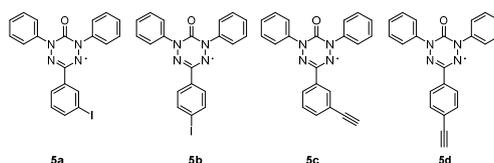


Рис. 1. Структура иод- и этинил-содержащих 6-оксовердазильных радикалов **5a-d**

Полученные иод- и этинил-содержащие вердазильные радикалы **5a-d** были исследованы в палладий-катализируемой реакции Соногашира.

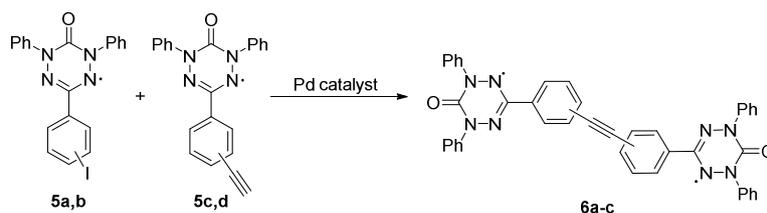


Рис.2. Схема синтеза бирадикалов **6a-c**

Реакцию проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина. В качестве катализатора был использован тетраакс(трифенилфосфин)палладий, со-катализатора – иодид меди (I). В результате были получены соединения **6a-c**. Стадия выделения бирадикалов была осложнена их нерастворимостью в органических растворителях. Исключением является бирадикал **6c**, который ограничено растворяется в хлористом метиле.

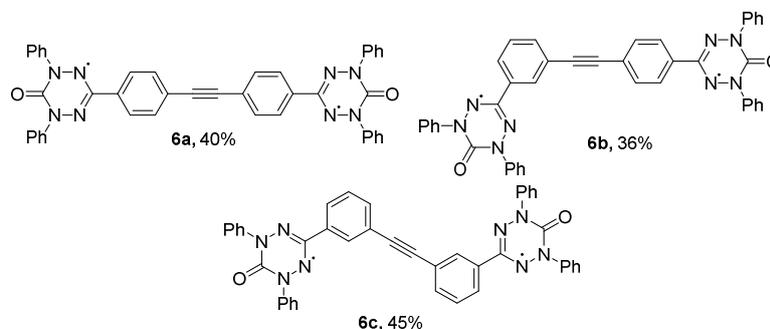


Рис.3. Структура полученных бирадикальных систем **6a-c**

Результаты. Спектры поглощения бирадикалов **6a-c** имеют длинноволновые максимумы в области 530-560 нм, что соответствует $n-\pi^*$ переходу неспаренного электрона, характерному для N-арилзамещенных 6-оксовердазильных радикалов (Рисунок 1) [4].

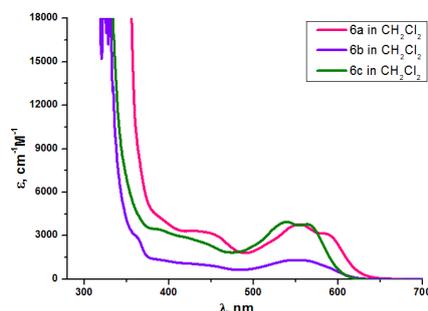


Рис.4. Спектры поглощения вердазильных бирадикалов **6a-c**

Циклические вольтамперограммы бирадикальных систем **6a-c** были получены в трехэлектродной электрохимической ячейке Pt|Pt-wire|Ag/AgCl. Анализ проводили в безводном хлористом метиле в инертной атмосфере с использованием ферроцена в качестве внутреннего стандарта, а в роли индифферентного электролита выступал 0.1 М Bu_4NPF_6 . Циклические вольтамперограммы соединений **6a-c**,

имеют два окислительно-восстановительных процесса (рисунок 2А), что соответствует синхронному превращению двух неспаренных электронов в катионы ($E_{ox}=0.5$ В) и анионы ($E_{red} = -1$ В) [7].

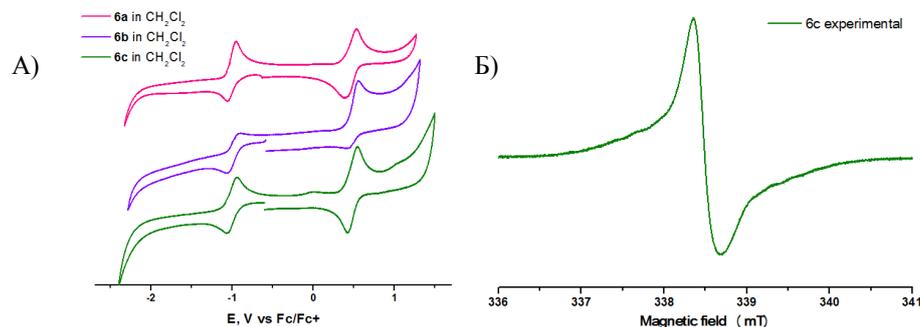


Рис.5. А) Циклическая вольтамперограмма бирадикалов **6a-c**; Б) Спектр ЭПР бирадикала **6c**

На спектре электронного парамагнитного резонанса бирадикала **6c**, полученного в обескислороженном толуоле, наблюдается только одна линия и отсутствие сверхтонкого расщепления (рисунок 2Б), что связано с низкой растворимостью бирадикала в толуоле.

Заключение. В ходе работы были впервые получены мультиспиновые системы на основе вердазильных радикалов с использованием реакции Соногашира. Бирадикальные системы получены с средними выходами, что, вероятно, связано с плохой растворимостью. Стоит отметить, что варьирование пространственного расположения монаорадикальных блоков в бирадикалах незначительно влияет на растворимость целевых продуктов. В связи с этим необходимо найти подход к увеличению растворимости подобных систем и эффективности их синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chinchilla R., Nájera C. The Sonogashira reaction: a booming methodology in synthetic organic chemistry //Chemical reviews. – 2007. – Т. 107. – №. 3. – С. 874-922.
2. Kolanji K. et al. Mixed Phenyl and Thiophene Oligomers for Bridging Nitronyl Nitroxides //The Journal of organic chemistry. – 2017. – Т. 82. – №. 15. – С. 7764-7773.
3. Shinomiya M., Higashiguchi K., Matsuda K. Evaluation of the β value of the phenylene ethynylene unit by probing the exchange interaction between two nitronyl nitroxides //The Journal of organic chemistry. – 2013. – Т. 78. – №. 18. – С. 9282-9290.
4. Hicks R. (ed.). Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons, 2011, 245 с.
5. Petunin P. V. Martynko, E. A., Trusova, M. E., Kazantsev, M. S., Rybalova, T. V., Valiev, R. R., Postnikov, P. S. Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross-Coupling Reactions //European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – Т. 2018. – №. 34. – С. 4802-4811.
6. Petunin, P.; Votkina, D.; Trusova, M.; Rybalova, T.; Amosov, E.; Uvarov, M.; Postnikov, P.; Kazantsev, M.; Mostovich, E. Oxidative Addition of Verdazyl Halogenides to Pd(PPh₃)₄, *Manuscript is accepted*
7. Gilroy J. B. , McKinnon, S. D., Koivisto, B. D., Hicks, R. G. Electrochemical studies of verdazyl radicals //Organic letters. – 2007. – Т. 9. – №. 23. – С. 4837-4840.

**ПРЯМОЙ ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА
ТИТАНА**Ю.Н. Вымпина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: xyulyashax@mail.ru**DIRECT PLASMA DYNAMIC SYNTHESIS OF ULTRADISPERSED TITANIUM DIOXIDE**Yu.N. Vympina

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

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

E-mail: xyulyashax@mail.ru

***Abstract.** The possibility of obtaining ultradispersed titanium dioxide by plasma dynamic method is shown. There are two crystalline phases of titanium dioxide in obtained product: 59% with the structure of anatase and 41% with the structure of rutile. Both crystalline phases have tetragonal system. The particle size is less 100 nm – this fact shows nanodispersity of synthesized material.*

Введение. За последние десятилетия возрос интерес к созданию наноразмерных материалов ввиду проявления ими уникальных свойств. Одним из таких материалов является диоксид титана, благодаря своим характеристикам который находит обширное применение в современных областях науки и техники, в частности, медицине, производстве пигментов, микробиологии, фотокатализе и т.д [1-3]. Более того, диоксид титана применяется в виде покрытий, служащих для увеличения механической прочности, удельной поверхности и селективности получаемых на их основе катализаторов.

Существует огромное множество различных способов получения наноразмерного диоксида титана [4, 5], однако все они имеют ряд недостатков. К примеру, широко известный золь-гель метод позволят получать материалы как с простым, так и со сложным химическим составом, к тому же регулировать размер частиц на любых стадиях процесса. Однако сырьё имеет высокую стоимость, процесс синтеза материала многостадийный. Солвотермический метод также позволяет контролировать размер частиц, кристаллические фазы синтезируемого продукта, однако исходный материал требует тщательной подготовки. Стоит отметить, что весь процесс сильно зависим от температуры реакции, времени, органических растворителей. В данной работе предлагается синтез ультрадисперсного диоксида титана плазмодинамическим методом. Метод позволяет получить материал за доли секунды (10^{-3} с), является одностадийным и не требует какой-либо предварительной подготовки, к тому же его реализация проходит в атмосферных условиях.

Экспериментальная часть. Основным элементом системы является импульсный высокопоточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) эрозионного типа с металлическими титановыми электродами. Схема КМПУ представлена на рисунке 1. Питание КМПУ осуществляется от

секционированного емкостного накопителя энергии с ёмкостью до $C_{зар}=28,8$ мФ и зарядным напряжением до $U_{зар}=5$ кВ.

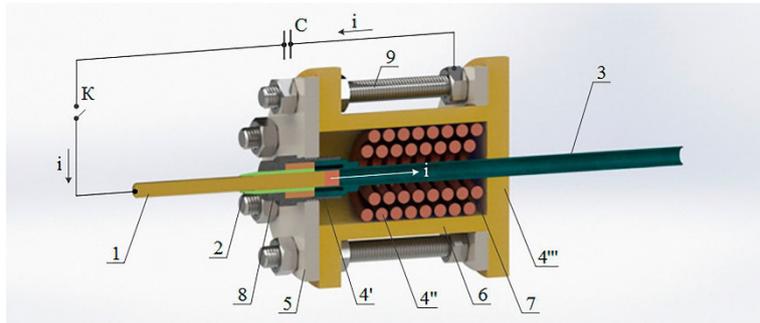


Рис. 1. Устройство коаксиального магнетоплазменного ускорителя (в разрезе):

- 1 – центральный электрод; 2 – изолятор центрального электрода; 3 – электрод-ствол (3);
- 4' – контактный цилиндр; 4'' – соленоид; 4''' – контактный фланец; 5 – заглушка; 6 – корпус;
- 7 – изоляция; 8 – стальная обойма; 9 – стальные шпильки

Принцип действия данной установки заключается в следующем. При замыкании силовых ключей по контуру начинает протекать нарастающий ток. Спустя некоторое время он достигает своего критического значения, что ведёт к образованию плазменной структуры внутри ускорительного канала (УК). По мере передвижения струи происходит электроэрозионный износ ствола, эродированный материал поступает в плазму, тем самым осуществляется наработка основного материала – титана. Истечение гиперскоростной плазменной струи происходит в герметичный объём камеры-реактора, наполненной газообразной смесью кислород/аргон (O_2/Ar). Эксперимент проводился при следующих условиях: $C_{зар}=14,4$ мФ, $U_{зар}=2,5$ кВ, накапливаемая энергия $W_c=45$ кДж, длина ствола $l_{ук}=230$ мм, диаметр ствола $d_{ук}=12$ мм, соотношение $O_2/Ar - 1:1$, давление в камере $P=1$ атм., температура помещения $t_0 \approx 20$ °С.

Результаты исследования. Исследование фазового состава продукта, полученного в результате плазмодинамического синтеза, проводилось методом рентгеновской дифрактометрии. На рисунке 2 представлены рентгеновская дифрактограмма синтезированного продукта, полученного с помощью рентгеновского дифрактометра Shumadzu XRD 7000S (Cu-K α), а также карточки предполагаемых фаз.

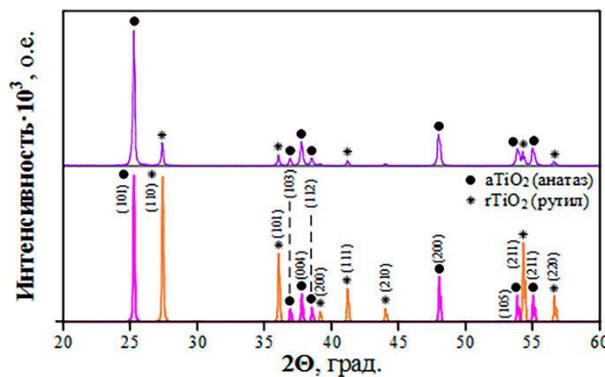


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы полученного продукта и карточки предполагаемых кристаллических фаз

Полнопрофильный анализ продукта проводился с использованием программы «PowderCell2.4» и базы структурных данных PDF4+, результаты которого представлены в таблице 1. Идентифицированы две кристаллические модификации диоксида титана TiO_2 : анатаз (пространственная группа 141/amd, № 21-1272) с тетрагональной сингонией ($a=b=3,7852 \text{ \AA}$; $c=9,5139 \text{ \AA}$) и рутил (пространственная группа $P42/mnm$, № 21-1276) также с тетрагональной сингонией ($a=b=4,5933 \text{ \AA}$; $c=2,9592 \text{ \AA}$). Также выявлено, что размер областей когерентного рассеивания (ОКР) образовавшихся фаз составляет менее 100 нм, что свидетельствует о нанодисперсности синтезированного продукта. Процентное содержание анатаза и рутила составляет 59% и 41% соответственно.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа

Фаза, прост. группа	Содержание, % (масс.)	ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10_3$	Параметры решётки, \AA Расчёт/PDF, \AA
TiO_2 (анатаз) 141/amd	59	78,56	2,134	a: 3,7844/3,7852 c: 9,5024/9,5139
TiO_2 (рутил) $P42/mnm$	41	32,9	1,067	a: 4,5920/4,5933 c: 2,9578/2,9592

Заключение. В работе показана возможность получения ультрадисперсного порошка диоксида титана посредством плазмодинамического синтеза. По результатам рентгенофазового анализа установлено, что в синтезированном продукте имеются 2 кристаллические модификации TiO_2 : анатаз с тетрагональной сингонией и рутил с такой же сингонией. Более того, процентное содержание мелкой фракции, анатаза, превосходит крупную, рутил: $a\text{TiO}_2$ – 59%, $r\text{TiO}_2$ – 41%. По результатам расчёта были выявлены отличия параметров решётки идентифицированных фаз от стандартных значений. Это связано неравновесностью и высокой динамичностью процесса синтеза и кристаллизации, сравнимых лишь с процессами детонационного синтеза.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee B. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency // Nature. – 2012. – Т. 485. – №. 7399. – С. 486.
2. Trino L. D. et al. Surface physicochemical and structural analysis of functionalized titanium dioxide films // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – Т. 546. – С. 168-178.
3. Ahmad M. S., Pandey A. K., Rahim N. A. Advancements in the development of TiO_2 photoanodes and its fabrication methods for dye sensitized solar cell (DSSC) applications. A review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – Т. 77. – С. 89-108.
4. Vorkapic D., Matsoukas T. Effect of temperature and alcohols in the preparation of titania nanoparticles from alkoxides // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Т. 81. – №. 11. – С. 2815-2820.
5. Liu J. et al. Solvothermal synthesis of crystalline phase and shape controlled Sn^{4+} -doped TiO_2 nanocrystals: effects of reaction solvent // ACS applied materials & interfaces. – 2011. – Т. 3. – №. 4. – С. 1261-1268.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ПЕРЕВЯЗОЧНЫХ
МАТЕРИАЛОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА**

Д.А. Гончарова, Ю.А. Русина

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

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF MODEL ANTIBACTERIAL BANDAGING MATERIALS
WITH ZINC OXIDE NANOPARTICLES**

D.A. Goncharova, Yu.A. Rusina

Scientific Supervisor: Dr. V.A. Svetlichnyi

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

E-mail: dg_va.1991@list.ru

***Abstract.** This paper provides a study on model antibacterial bandages. These bandages were made of cotton fabric and poly(L-lactide) matrix coated with ZnO nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in air. Bandaging materials were investigated by scanning electron microscopy, optical and infrared spectroscopy. Antibacterial properties were studied in accordance with ISO 20743:2013 in relation to *Staphylococcus aureus*. The results showed 0.25 mg/cm² to be the optimal concentration of the antibacterial agent.*

Введение. Инфекции кожи и мягких тканей (ИКМТ) составляют значительную долю случаев инфекционных заболеваний и наиболее частая причина обращения больных в хирургический стационар или поликлинику. Основным возбудителем ИКМТ является грамположительная бактерия золотистого стафилококка (*S.aureus*), притом опасность представляет широкое распространение штаммов *S.aureus* устойчивых к большинству антимикробных препаратов (бета-лактамам антибиотикам, аминогликозидам, линкозамидам, фторхинолонам) [1]. По этой причине актуальна разработка новых лекарственных средств и перевязочных материалов от тяжелых кожных инфекций для оказания первичной и вторичной помощи без хирургического вмешательства.

В данной работе были получены и исследованы модельные антибактериальные повязки (МАП) на основе хлопчатобумажной ткани и биоразлагаемого матрикса, покрытые наночастицами (НЧ) оксида цинка, синтезированными импульсной лазерной абляцией (ИЛА) в воздухе.

Экспериментальная часть. В качестве основы для МАП были использованы хлопок производства «TexLine» («Текстильная линия», г. Иваново, Россия, плотность 120 г/см²) и биоразлагаемые каркасы из полимолочной кислоты (ПМК) (плотность 20 г/м²), полученные методом электроспиннинга [2]. Антибактериальным компонентом послужил оксид цинка, полученный ИЛА мишени цинка в воздухе [3]. Порошок ZnO с определенной массой был диспергирован в воде и нанесен на хлопок/полимер методом пропитки по влаге с двух сторон. Таким образом были получены МАП с концентрацией антибактериального агента (ZnO) 0,1; 0,25 и 1 мг/см².

Оптические свойства полученных материалов были исследованы на спектрофотометре Cary100 (Varian, Австралия), спектрофлуориметре CM 2203 (ЗАО СОЛАР, Минск) и ИК-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Fisher Scientific, США). Анализ морфологии поверхности был проведен методом сканирующей микроскопии (СЭМ) при помощи VEGA 3 SBH (Tescan, Чехия). Исследование антибактериальных свойств было осуществлено согласно ISO 20743: 2013.

Результаты. Исследование морфологии поверхности МАП (Рис. 1), показало присутствие частиц на поверхности в виде агломератов. Кроме того, существуют различия в равномерности покрытия частицами хлопчатобумажной ткани и биоразлагаемого матрикса. При нанесении порошка на хлопок наблюдается густое равномерное покрытие, в то время как на волокнах полимера частицы более изолированы. Разница в распределении НЧ по волокнам материалов связана с различием поверхностных свойств материалов основы.

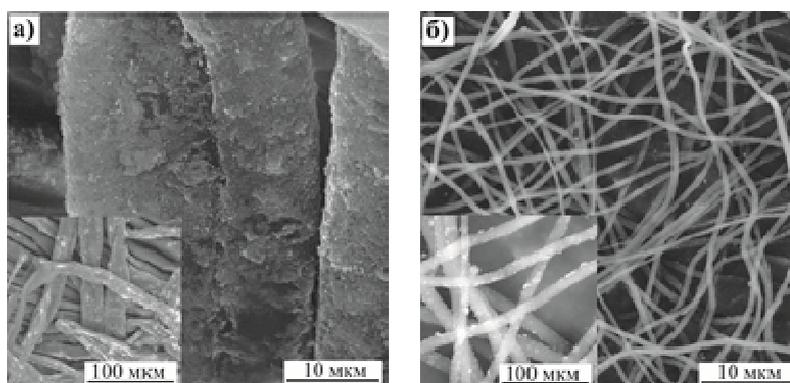


Рис. 1. СЭМ изображения МАП в на основе хлопка (а) и ПМК (б) с концентрацией НЧ ZnO 1 мг/см². На вставках показаны изображения в режиме регистрации обратно отраженных электронов

При исследовании спектрально-люминесцентных свойств перевязочных материалов регистрируется сигнал от НЧ ZnO. Так в УФ-вид спектрах поглощения наблюдается полоса экситонного поглощения ($\lambda_{\max}=358$ нм), а в спектрах излучения в ближней УФ области – малоинтенсивная узкая полоса экситонной ($\lambda_{\max}=367$ нм) и в видимой области широкая полоса дефектной ($\lambda_{\max}=630$ нм) люминесценции [3]. Интенсивность поглощения и флуоресценции увеличивается при увеличении концентрации НЧ. Исследование флуоресценции модельных перевязочных материалов по сравнению с порошком ZnO показало, что нанесение не приводит к смещению максимумов полос люминесценции, а интенсивность красной (дефектной) флуоресценции сохраняется, что говорит об отсутствии скомпенсированных связей на поверхности нанесенных НЧ.

В ИК-спектрах чистых и модифицированных перевязочных материалов различий, связанных с присутствием НЧ ZnO не обнаружено, что связано с малой концентрацией НЧ для этого метода и небольшой интенсивностью колебательных мод Zn–O. Однако наблюдается снижение интенсивности основных колебательных полос хлопчатобумажной ткани и полимерного матрикса при увеличении концентрации ZnO. Исследования УФ-видимой и ИК-спектроскопией модельных перевязочных материалов и порошка ZnO указывают на физическое/статическое взаимодействие поверхности нанесенных НЧ с поверхностью материалов основы.

На Рис. 2 показаны результаты исследования антимикробной активности модельных повязок с различной концентрацией нанесенного антибактериального агента. Из представленных гистограмм видно, что значение бактериологического роста (концентрация *S. aureus*) увеличивается при уменьшении концентрации антибактериального агента для перевязочных материалов на основе хлопчатобумажной ткани и полимерного матрикса. Слабое бактериостатическое действие наблюдается при концентрации 0,1 мг/см², на что указывает относительно незначительный рост на обработанных образцах по сравнению с контрольным при инкубации в течение 24 часов. Для остальных концентраций (0,25 и 1 мг/см²) полученные материалы обладают хорошей бактерицидной активностью ($A > 3$, согласно ISO 20743:2013).

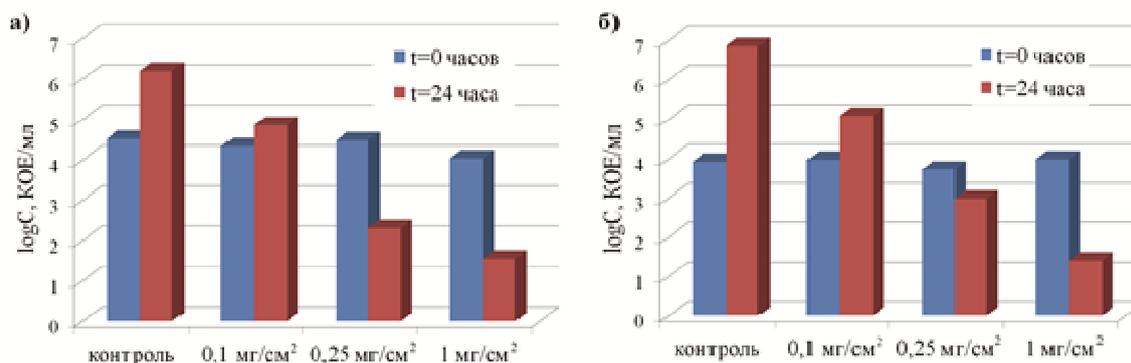


Рис. 2. Подсчет популяции *S. aureus* после инокуляции ($t = 0$) и после 24-часового инкубационного периода ($t = 24$ ч) на контрольных и модифицированных повязках на основе хлопка (а) и ПМК (б)

Заключение. Таким образом, в работе показано, что полученные методом пропитки по влагоемкости модельные перевязочные материалы на основе хлопчатобумажной ткани и полимерного матрикса с НЧ ZnO в качестве антибактериального агента обладают антибактериальной активностью по отношению к *S. aureus* при минимальной концентрации антибактериального компонента ZnO 0,25 мг/см². При более низких концентрациях НЧ ZnO, полученные материалы показывают слабое бактериостатическое действие.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gibbons, J.A. Antimicrobial stewardship in the treatment of skin and soft tissue infections / J.A. Gibbons, H.L. Smith, S.C. Kumar, K.J. Duggins, A.M. Bushman, J.M. Danielson, W.J. Yost, J.J. Wadle // American Journal of Infection Control. – 2017. – V. 45. – P. 1203–1210.
2. Badaraev, A.D. PLLA scaffold modification using magnetron sputtering of the copper target to provide antibacterial properties / A.D. Badaraev, A.L. Nemoikina, E.N. Bolbasov, S.I. Tverdokhlebov // Resource-Efficient Technologies. – 2017. – V. 3. – N 2. – P. 1–8.
3. Gavrilenko, E.A. Comparative study of physicochemical and antibacterial properties of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation of Zn target in water and air / E.A. Gavrilenko, D.A. Goncharova, I.N. Lapin, A.L. Nemoikina, V.A. Svetlichnyi, A.A. Aljulaih, N. Mintcheva, S.A. Kulinich // Materials. – 2019. – V. 186. – N 12. – P. 1–15.

**ВЛИЯНИЕ pH НА ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ,
СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ**А.А. Гордеев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.А. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634045

E-mail: gaa1998sukh-mo@mail.ru**pH INFLUENCE ON PHOTOPROTECTIVE PROPERTIES OF CERIUM DIOXIDE SOLS
STABILIZED BY POLYVINYL ALCOHOL**A.A. Gordeev

Scientific Supervisor: associate professor, PhD in chemistry S.A. Kuznetsova

Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634045

E-mail: gaa1998sukh-mo@mail.ru

Abstract. *With the help of UV spectrometry and the method of the turbidity spectrum, photoprotective properties of cerium dioxide sols stabilized by polyvinyl alcohol were studied. Effect of pH system on the particle sizes and the sun protection criteria of the obtained sols was determined. The stability of the synthesized systems was observed in the pH range of 8,31 to 8,53.*

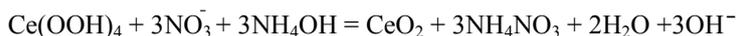
Введение. Известно, что в нанодисперсном состоянии, диоксид церия способен поглощать жесткое УФ излучение [1] и, таким образом, выполнять роль УФ-фильтра в солнцезащитных кремах.

На сегодняшний день, в качестве таких фильтров применяют TiO_2 и ZnO . Однако, эти оксиды проявляют ярко выраженную фотокаталитическую активность [2], что в совокупности с интенсивным ультрафиолетовым излучением приводит к риску возникновения рака кожи. Согласно литературным данным [3, 4], CeO_2 является слабым фотокатализатором, а его солнцезащитные свойства и биологическая активность определяются размером частиц. Контролировать размер частиц CeO_2 в составе золя можно различными органическими стабилизаторами и кислотностью среды. Авторы работ [5, 6] показали, что влияние pH золя на размер частиц неоднозначно.

Цель настоящей работы состояла в изучении влияния pH золя CeO_2 с поливиниловым спиртом (ПВС) на размер частиц оксида и солнцезащитные свойства золей. Выбор ПВС обусловлен тем, что данное соединение проявляет незначительную биологическую активность и находит широкое применение в медицине [7].

Экспериментальная часть. Золи диоксида церия получали по следующей методике: раствор нитрата церия ($C=0,001M$) смешивали с раствором ПВС (5% масс.) в объемном соотношении 5:1. Полученную систему помещали на электроплиту-мешалку ($T=90^\circ C$, 6 тыс./мин), добавляли H_2O_2 (30 масс. %) для окисления Ce^{3+} и оставляли на 45 мин. Далее добавляли раствор аммиака (24 объем. %) для создания pH золей от 8,1 до 9,5. Реакционную смесь оставляли при перемешивании и $T=90^\circ C$ еще на 3 часа до образования диоксида церия, которое можно описать следующими уравнениями реакций:





Для измерения pH в коллоидных системах использовали pH-метр Multitest. Размеры частиц в полученных образцах определяли по методу спектра мутности. Оценку фотопротекторных свойств – проводили по критериям: критическая длина волны (λ_c) и отношения поглощения УФ ближнего диапазона к среднему (UVA/UVB):

$$\int_{290}^{\lambda_c} \lg\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) d\lambda = 0,9 \int_{290}^{400} \lg\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) d\lambda$$

$$\text{UVA/UVB} = \frac{\int_{320}^{400} \lg\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) d\lambda / \int_{320}^{400} d\lambda}{\int_{290}^{320} \lg\left(\frac{1}{T(\lambda)}\right) d\lambda / \int_{290}^{320} d\lambda}$$

Спектры золей в УФ-видимой областях снимали на спектрофотометре ПЭ-5400 (290–400 нм, длина кюветы 10 мм, шаг съемки 1нм).

Результаты. В ходе эксперимента было получено пять образцов золей, из которых агрегативную устойчивость проявили три образца в интервале pH = 8,31-8,53 (табл.1).

Таблица 1

Свойства золей

Образец	V (NH ₄ OH), мл	pH ± 0,04	Размер частиц, нм	Устойчивость
1	0,03	8,11	-	-
2	0,1	8,31	60	+
3	0,3	8,46	63	+
4	0,5	8,53	67	+
5	1,5	9,49	68	-

В устойчивых золях максимальный средний размер частиц CeO₂ составляет 67 нм при pH = 8,53. Более 67 нм частицы оксида коагулируют. Солнцезащитные критерии золей CeO₂ приведены в табл.2.

Таблица 2

Солнцезащитные критерии золей CeO₂ с аналогичными величинами для TiO₂

Образец	ω, масс. %	UVA/UVB	λ_c , нм
2	0,1	0,71	344
3	0,1	0,66	348
4	0,1	0,64	353
TiO ₂	1	0,36	364

Для сравнения, полученные результаты были сопоставлены со значениями для золя TiO₂ [8].

Золь CeO₂ с ПВС (pH = 8,53) проявляет слабые фотокаталитические свойства. Разрушение МО за 40 мин воздействия ультрафиолетового излучения $\lambda=342$ нм составляет всего 6,2 масс. % (рис.1, а). Показано, что ПВС пропускает УФ излучение и не препятствует его поглощению диоксидом церия. Реакция фотодegradации МО подчиняется модели Ленгмюра – Хиншелвуда (рис. 1,б), константа скорости составляет $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

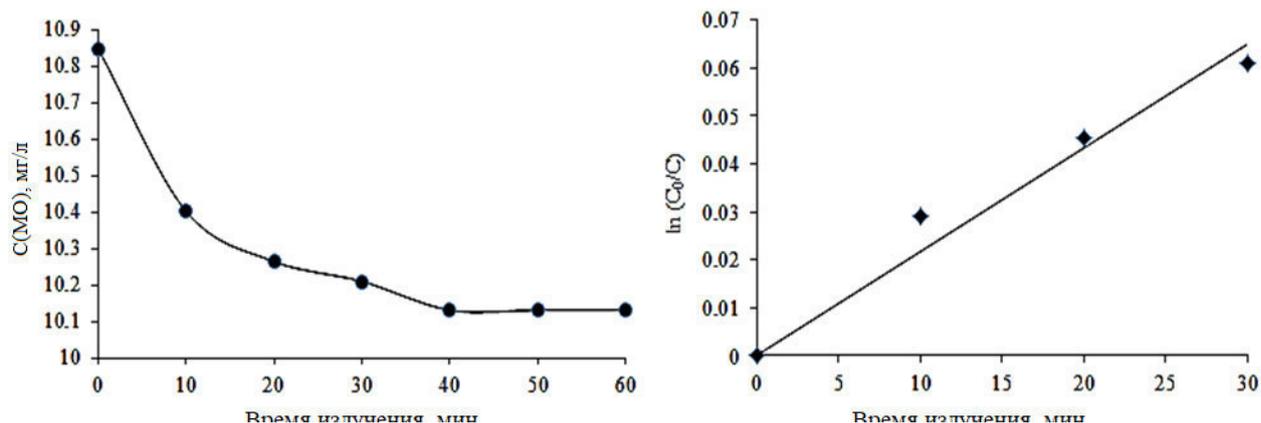


Рис.1. Фотокаталитическое разложение МО в присутствии диоксида церия

Заключение. Диоксид церия проявляет ярко выраженные солнцезащитные свойства. Значения величин критической длины волны для трех зелей диоксида церия, по стандартам FDA, характеризует полученные системы как «хорошие» УФ-фильтры, при этом лишь немного уступая этому показателю диоксиду титана. Кроме того, CeO_2 значительно превосходит TiO_2 по показателю UVA/UVB, который для зелей диоксида церия также соответствует «хорошим» значениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Herrling T., Seifert M., Jung K. Cerium Dioxide: Future UV-filter in Sunscreen? SOFW-Journal. – 2013. – V. 139(5). – P. 11–14
- Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // Catal. Today. – 1999. – Vol.53. – P. 115–119.
- Zholobak N.M., Ivanov V.K., Shcherbakov A.B. UV-shielding property, photocatalytic activity and phototoxicity of ceria colloid solutions // J. Photochem. Photobiolog. B: Biology. – 2011. – V. 102. – P. 32-38
- Wu N.C., Shi E.W., Zheng Y.Q., Li W.J. Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis of nanocrystalline cerium (IV) oxide powders. // J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – V. 85. – P. 2462–2468.
- Bonamartini A., Bondioli F., Ferrari A.M., Manfredini T. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave-hydrothermal method // Mater. Research Bull. – 2006. – V.41. – P. 38-44.
- Xueshuang Z., Li L., Xingping Z. Formation and properties of hydrophobic CeO_2 nanoparticles // Colloid Journal. – 2014. – V.76. – P.558-563.
- Жилякова Е.Т., Попов Н.Н., Новикова М.Ю., Новиков О.О., Халикова М.А., Дейнека В.И. Изучение физико-химических и технологических характеристик поливинилового спирта с целью создания пролонгированных лекарственных форм с жидкой дисперсионной средой // Научные ведомости Белгородского государственного университета. – 2011. – С. 109-117.
- Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В. Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. – Томск: изд-во Том. ун-та. 2013. С. 227.

**ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Ti-45 МАС.% Nb
МЕТОДОМ АВС-ПРЕССОВАНИЯ И ПРОКАТКИ ПО РАЗЛИЧНЫМ
ДЕФОРМАЦИОННЫМ РЕЖИМАМ**

А.С. Грибкова¹, А.М. Майрамбекова²

Научный руководитель: с.н.с., к.т.н. А.Ю. Ерошенко³

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

²Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: asg41@tpu.ru

**FORMATION OF ULTRAFINE-GRAINED STRUCTURE IN Ti-45 WT. %Nb ALLOY BY ABC-
PRESSING AND ROLLING METHOD WITH DIFFERENT DEFORMATION REGIMES**

A.S. Gribkova¹, A.M. Mayrambekova²

Scientific Supervisor: Researcher., Dr. A.Yu. Eroshenko³

¹National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

²National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

³Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: asg41@tpu.ru

Abstract. *The investigation results of microstructure, phase composition, mechanical properties (microhardness) of bioinert binary alloys Ti-45 wt. %Nb (Ti-45Nb) in ultrafine-grained state were represented. The ultrafine-grained structure was produced by two-stage severe plastic deformation (SPD) method, which included the multiple abc-pressing and multi-pass rolling in grooved rolls for various deformation modes. The ultrafine-grained structure with average structural elements size of 0,15 μ m is formed in alloys as a result of SPD included 9 abc-pressing and the multi-pass rolling of the alloy in the initial state. Ultrafine-grained structure provides high level of mechanical properties (microhardness).*

Введение. Создание биоинертных имплантатов для замены костных тканей является актуальной задачей в ортопедии и стоматологии. На данный момент отдается предпочтение сплавам для изготовления имплантатов на основе титана, легированных биоинертными металлами, такими как ниобий, тантал, цирконий с низким модулем упругости (45-60 ГПа), сопоставимым с модулем упругости костной ткани. Модуль упругости технически чистого титана и титановых сплавов, таких как Ti-6Al-4V и Ti-6Al-7Nb, широко применяемых в медицине, находится в пределах 100-120 ГПа, что значительно выше модуля упругости кости (15-55 ГПа) [1]. Низкий модуль упругости имплантата позволяет равномерно распределять механические напряжения и деформации в системе «кость-имплантат». Легирование титана ниобием до 40-45 мас. % позволяет уменьшить модуль упругости до 55 ГПа, но при этом происходит снижение и прочностных характеристик [2]. Формирование в биоинертных сплавах

наноструктурного (НС) и ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния методами интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяет решить данную задачу и получать изделия со значительно более высокими механическими свойствами и низким модулем упругости.

В работе проведено исследование микроструктуры и механических свойств сплава системы Ti-45 мас.% Nb в УМЗ состоянии, сформированного комбинированным методом интенсивной пластической деформации, включающим abc-прессование и прокатку для различных деформационных режимов и исходных состояний сплава.

Экспериментальная часть. В качестве материала исследования был выбран сплав Ti-45 мас. %Nb (Ti-45Nb). Были исследованы образцы сплава в состоянии поставки и образцы после отжига при 1100 °С в течении 1 часа с последующей закалкой в воду. Для формирования УМЗ структуры в заготовках сплава в исходном состоянии и после закалки применяли комбинированный двухэтапный метод ИПД, состоящий из abc-прессования в интервале температур 500-400 °С и многоходовой прокатки [3]. На этапе прессования применяли одно-или трехкратное прессование при заданной температуре. Число прессований составило три или девять. В результате комбинированного ИПД были получены прутки с размерами 6×6×200 мм³. Исследование микроструктуры проводили методами оптической и электронной просвечивающей микроскопии. Микротвердость измеряли на микротвердомере Duramin – 5 при нагрузке 1 Н. Микроструктурные исследования и измерения микротвердости были выполнены для поперечного сечения прутка. Для измерения размера элементов структуры (зерна, субзерна, фрагменты) применяли метод секущих.

Результаты. На рис. 1а представлено оптическое изображение микроструктуры сплава в исходном состоянии. В структуре сплава наблюдаются полиэдрические зерна, средний размер которых составил 11 мкм. На рис. 1б изображена микроструктура сплава после закалки. В структуре сплава наблюдаются равноосные зерна со средним размером зерна 114 мкм.

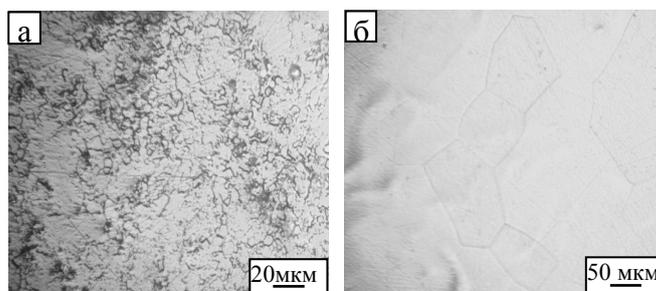


Рис. 1. Оптическое изображение микроструктуры сплава Ti-45 мас. %Nb в исходном состоянии: а - состояние поставки; б - в состоянии после закалки

В результате ИПД по всему объему заготовки сплава Ti-45Nb было сформировано УМЗ состояние (рис. 2). На светлопольных изображениях наблюдалось два типа элементов структуры. В структуре наблюдаются более крупные субзерна β-фазы и более мелкие субзерна α-фазы. Субзерна α-фазы находятся по границам и на стыках элементов структуры β-фазы. В объеме субзерен β-фазы локализованы эллипсоидные частицы ω-фазы с размерами 10 нм. На микродифракциях (рис. 2 а,б) наблюдаются рефлексы, расположенные по окружностям, что может указывать на измельчение структуры, и это свидетельствует о наличии субзерен с большеугловыми разориентировками.

Значения средних размеров структурных элементов и микротвердости сплава *Ti-45 мас.% Nb*, сформированного комбинированным методом интенсивной пластической деформации, включающим abc-прессование и прокатку для различных деформационных режимов и исходных состояний сплава представлены в таблице 1.

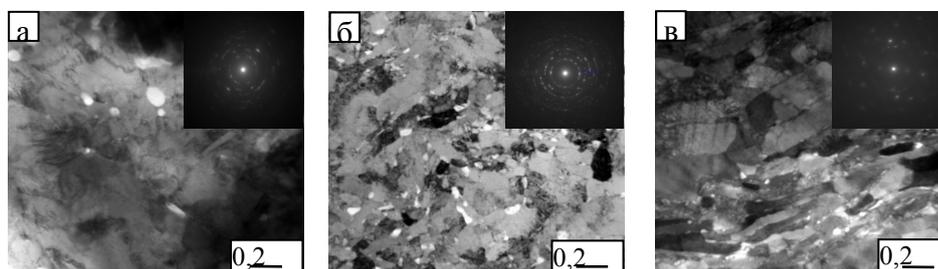


Рис. 2. Светлополюсные электронно-микроскопические изображения сплава *Ti-45 мас.% Nb*: а- после режима 3abc-прессования и прокатки в исходном состоянии; б- после режима 9abc-прессования и прокатки в исходном состоянии; в- после режима 3abc-прессования и прокатки после закалки

Таблица 1

Микротвердость и размер структурных элементов сплава *Ti-45 мас. % Nb* в УМЗ состоянии для различных деформационных режимов

Режим деформаций	В исходном состоянии	В состоянии закалки	3 abc-прессование с прокаткой в исходном состоянии	3 abc-прессование с прокаткой в закаленном состоянии	9 abc-прессование с прокаткой в исходном состоянии
Микротвердость, МПа	1690	1720	2370	2400	2500
Размер структурных элементов, мкм	11±5	114±20	α-фаза 0.043 β фаза 0.18	α-фаза 0,0558 β-фаза 0,33	α-фаза 0.041 β-фаза 0.15

Заключение. В результате комбинированной ИПД для всех выбранных деформационных режимов и различных исходных состояний в сплаве *Ti-45 мас. % Nb* формируется УМЗ структура, представленная субзернами α- и β-фаз. Внутри субзерен β-фазы наблюдаются наночастицы ω-фазы. Применение режима ИПД, включающего 9 abc-прессование и последующую прокатку сплава в исходном состоянии позволяет повысить эффективность измельчения структурных элементов до 0,15 мкм. При этом уровень микротвердости достигает максимальной величины, равной 2500 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdel-Hady Gepreel M., Niinomi M. Biocompatibility of Ti-alloys for long-term implantation // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2013 – Т. 20 – С.407-415
2. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications/ под редакцией John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, USA – TMS, 2014. – С. 456
3. Sharkeev Y.P., Eroshenko A.Yu., Glukhov I.A., Zhu Qi., Tolmachev A. I. Microstructure and mechanical properties of Ti-40 mass % Nb alloy after severe plastic deformation. // Physical Mesomechanics of Multilevel Systems. - 2014. – Т. 1623 - С. 567-570

ГИДРОЛИЗ-ДЕГИДРАТАЦИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ГЛЮКОЗУ И 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ Н.В. Громов, Т.Б. Медведева

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

Институт катализа им. Г.К. 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: gromov@[catalysis.ru](mailto:gromov@catalysis.ru)**HYDROLYSIS-DEHYDRATION OF CELLULOSE TO GLUCOSE AND 5-HYDROXYMETHYLFURFURAL IN THE PRESENCE OF $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ SOLID CATALYSTS**N.V. Gromov, T.B. Medvedeva

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

Boraskov 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: gromov@[catalysis.ru](mailto:gromov@catalysis.ru)

Abstract. *Glucose is an industrially important valuable carbohydrate. 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) known as a platform molecule is a promising agent for chemical industry, manufacturing plastics and fuel production. Glucose and 5-HMF are usually produced from starch and sucrose in the presence of enzymes or soluble mineral acids as a catalysts. Therefore one-pot hydrolysis-dehydration of the most abundant natural non-food cellulose polysaccharide in pure hot water over a solid acid catalyst seems the most attractive alternative way for the production of the main products. The development of highly active and stable solid acid catalyst for this process is still a great challenge. Oxides of niobium (V) or zirconium (IV) possessing acid or acid-base properties are stable in hot water and seem the most promising solid catalysts due to drawbacks of other type of catalysts (corrosion-activitis, high cost of noble metals, instability in hot water, etc.). To our knowledge, the $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ catalytic system was not been used before for direct cellulose transformation to glucose and 5-HMF in pure water. The aim of this work was to develop a solid ZrO_2 acid catalyst containing niobium oxide for cellulose processing as well as to explore a promoting effect of niobium on catalyst activity. The following main results could be emphasized. 1) All the catalysts were non-macroporous monoclinic bulk zirconia containing amorphous NbO_x . 2) ICP-OES analysis showed the excellent stability of the catalysts under hydrothermal conditions. 3) The activity of the catalysts increased as follows: $0.5\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2 < \text{ZrO}_2 \ll 1.1\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2 \sim 2.8\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2$. 4) The maximum yields of glucose and 5-HMF equal to 22 mol% and 16 mol%, respectively, were reached over $2.8\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2$. 5) UV-Vis DRS: $0.5\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2$ contained niobium as inactive isolated NbO_4 species, while polymerized niobium oxide NbO_x (NbO_6) resided on the surface of $1.1\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2$ and $2.8\%\text{Nb}/\text{ZrO}_2$. Isolated NbO_4 decreased and polymer NbO_x increased the catalyst activity.*

Введение. Целлюлоза является основным компонентом возобновляемой растительной биомассы (до 70%), что делает этот полисахарид перспективным сырьем, альтернативным традиционным

ископаемым ресурсам, при производстве ценных химических веществ и компонентов топлив. Среди соединений, которые могут быть получены из целлюлозы, можно выделить глюкозу и 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ). Глюкоза является промышленно важным ценным углеводом. 5-ГМФ может найти широкое применение в производстве полимерных материалов, смол, растворителей, компонентов топлив. Одностадийная гидролиз-дегидратация наиболее распространенного природного непищевого полисахарида целлюлозы в чистой воде в присутствии твердых кислотных катализаторов представляется наиболее привлекательным альтернативным способом получения заявленных продуктов. Разработка высокоактивного и стабильного твердого кислотного катализатора для процесса превращения целлюлозы представляется нетривиальной задачей. Оксиды ниобия (V) или циркония (IV), обладающие кислотными или кислотно-основными свойствами и стабильные в гидротермальной среде, представляются наиболее перспективными катализаторами гидролиза-дегидратации целлюлозы.

Целью данной работы стала разработка твердых кислотных катализаторов $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$ для гидролиза-дегидратации целлюлозы, а также изучение влияния промотирующей добавки оксида ниобия на активность разрабатываемых катализаторов на основе оксида циркония (IV).

Экспериментальная часть. Твердые кислотные катализаторы $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$, содержащие 0, 0,5, 1,1 и 2,8 мас.% элемента Nb, были приготовлены и охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции N_2 , РФА, АЭС-ИСП, ЭСДО. Катализаторы испытаны в гидролизе-дегидратации целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ при 180°C в инертной атмосфере в чистой воде (в отсутствие сокатализаторов).

Результаты. Удельная площадь поверхности катализаторов, определенная низкотемпературной адсорбцией N_2 , составила 11-16 $\text{m}^2/\text{г}$. По данным РФА, катализаторы содержали в основном моноклинную фазу диоксида циркония (99% для чистого ZrO_2 и 97% для систем $\text{NbO}_x/\text{ZrO}_2$); образование кристаллического пентооксида ниобия не было зафиксировано. Состояние оксида ниобия на поверхности оксида циркония изучено методом ЭСДО (рис. 1). Энергия края поглощения в катализаторе 0,5%Nb/ZrO₂ ($E_g = 4,45$ эВ) оказалась близка к значениям, характерным для изолированных кластеров типа NbO₄. Энергия края поглощения для катализаторов 1,1%Nb/ZrO₂ и 2,8%Nb/ZrO₂ снизилась до 4,20 и 4,03 эВ (рис. 1). Такие значения характерны для полимерных структур Nb (например, для ниобиевой кислоты, Nb₂O₅ • nH₂O, $E_g = 3,9$ эВ), однако эти значения остались выше, чем у оксида ниобия ($E_g = 3,42$ -3,2 эВ)). Расчетная величина покрытия поверхности катализатора ниобиевыми частицами составила 40, 100 и 240% для 0,5, 1,1, 2,8% Nb соответственно. Кислотность катализаторов была определена по pH суспензии реакционных растворов.

Основными продуктами гидролиза-дегидратации целлюлозы оказались глюкоза и 5-ГМФ. Максимальные выходы всех побочных продуктов не превышали 1-1,5 мол.% В холостом эксперименте 5-ГМФ не образовывался, а максимальный выход глюкозы составлял 7,0 мол.% за 5 часов реакции. В присутствии всех Nb-содержащих катализаторов конверсия целлюлозы составляла около 50%, а выходы глюкозы и 5-ГМФ составили 12-22 и 13-16% соответственно. Активность чистого диоксида циркония (без Nb) оказалась достаточно высокой. Максимальные выходы глюкозы и 5-ГМФ в присутствии ZrO_2 составили 12,7 и 13,3 мол.% соответственно. Однако почти двукратное снижение каталитической активности (начальная скорость реакции и TOF) наблюдалось при нанесении небольшого количества оксида ниобия на поверхность диоксида циркония. Выход глюкозы (12,9 мол.%) был достигнут только через 5 ч реакции. Необходимо подчеркнуть, что активность катализатора 0,5%Nb/ZrO₂ снизилась

несмотря на увеличение кислотности реакционной смеси по сравнению с кислотностью раствора в присутствии чистого ZrO_2 . Дальнейшее увеличение содержания Nb до 1,1 и 2,8 мас.% Привело к увеличению активности катализаторов в 2 раза по сравнению с ZrO_2 . Самые высокие выходы глюкозы и 5-ГМФ (22 и 16% соответственно) были достигнуты в присутствии каталитической системы 2,8%Nb/ ZrO_2 . Таким образом, каталитическая активность увеличивалась в ряду: 0,5%Nb/ ZrO_2 < ZrO_2 << 1,1%Nb/ ZrO_2 ~ 2,8%Nb/ ZrO_2 . Эта зависимость может быть объяснена кислотно-основными свойствами ZrO_2 и ингибированием его активных центров мономерными структурами NbO_4 . Изолированные структуры NbO_4 разделяют кислотные и основные центры на поверхности ZrO_2 , снижая его каталитическую активность. С другой стороны, образование NbO_x полимерных структур, несущих кислотные центры, улучшает кислотные свойства и каталитическую активность катализаторов. Близкая активность 1,1%Nb/ ZrO_2 и 2,8%Nb/ ZrO_2 может быть объяснена степенью покрытия поверхности структурами NbO_x (100 и 240% для 1,1 и 2,8 мас.% Nb соответственно).

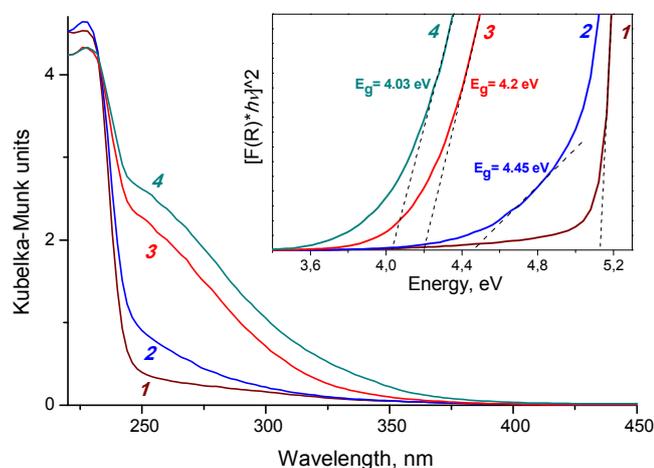


Рис.1. ЭСДО спектры катализаторов ZrO_2 (1) и NbO_x/ZrO_2 :
0,5 вес.% Nb (2), 1,1 вес.% Nb (3), 2,8 вес.% Nb (4)

Закключение. Можно отметить следующие основные результаты. 1) Все катализаторы представляли собой моноклинный диоксид циркония, содержащий аморфный оксид ниобия (V) NbO_x . 2) Анализ АЭС-ИСП показал исключительную стабильность катализаторов в гидротермальных условиях. 3) Активность катализаторов в гидролизе-дегидратации целлюлозы увеличилась в ряду: 0,5%Nb/ ZrO_2 < ZrO_2 << 1,1%Nb/ ZrO_2 ~ 2,8%Nb/ ZrO_2 . 4) Максимальные выходы глюкозы и 5-ГМФ, равные 22 мол.% и 16 мол.%, соответственно, были достигнуты в присутствии катализатора 2,8%Nb/ ZrO_2 . 5) Анализ ЭСДО показал, что 0,5%Nb/ ZrO_2 содержит ниобий в виде неактивных изолированных кластеров NbO_4 , в то время как полимерные структуры NbO_x (NbO_6) образуются на поверхности систем 1,1%Nb/ ZrO_2 и 2,8%Nb/ ZrO_2 . Изолированные кластеры NbO_4 уменьшают, а полимерные структуры NbO_x , несущие дополнительные кислотные центры, наоборот, увеличивают активность катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (17-53-16027).

**РАЗРАБОТКА ТВЕРДЫХ РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОЛИЗА-
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЦЕННЫЙ ПРОДУКТ СОРБИТОЛ**

Н.В. Громов, Т.Б. Медведева, А.С. Фролова

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

Институт катализа им. Г.К. 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: gromov@[catalysis.ru](mailto:gromov@catalysis.ru)

**DESINE OF SOLID RUTHENIUM CATALYSTS FOR HYDROLYSIS-HYDROGENATION OF
CELLULOSE TO SORBITOL VALUADDED PRODUCT**

N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, A.S. Frolova

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: gromov@[catalysis.ru](mailto:gromov@catalysis.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/C, Ru/CsHPA, Ru-HPA/ZrO₂ and Ru-HPA/Nb₂O₅ for the production of sorbitol from inedible cellulose. Four series of Ru/C, Ru/CsHPA, Ru-HPA/ZrO₂ and Ru-HPA/Nb₂O₅ catalysts contained Ru nanoparticles and differed from each other by the ruthenium precursor, content of Ru and the type of the support were prepared and characterized by different physico-chemical methods of analysis (N₂ 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 H₂. 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 catalysts developed let one to produce sorbitol with maximal yield in the range of 49-63%. The yield of sorbitol depended on the support type, ruthenium content and metal precursor and the maximal yield of sorbitol (63%) was reached in the presence of 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀.*

Введение. Сорбитол - многоатомный спирт, широко применяемый в пищевой и фармацевтической промышленности как сахарозаменитель (пищевая добавка E420) и являющийся перспективной для промышленности молекулой-платформой (platform molecule) для получения ряда ценных химических соединений (изосорбит, сорбитан, пропилен- и этиленгликоли, глицерол, молочная кислота) [Ошибка! Источник ссылки не найден.1]. 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 носители, несущие кислотные группы. В качестве носителей использовались углеродный материал Сибунит, цезиевые соли гетерополикислот и гетерополиоксометаллаты, закрепленные на оксиды ZrO_2 и Nb_2O_5 (катализаторы Ru/C, Ru/CsГПК, Ru-ГПК/ ZrO_2 и Ru-ГПК/ Nb_2O_5).

Материалы и методы исследования. Кислотные носители на основе Сибунита готовились окислением угля влажной воздушной смесью при температурах 400-500 °С. Носители цезиевых солей ГПК готовились путем соосаждения предшественников Cs_2CO_3 и ГПК $H_3PW_{12}O_{40}$ или $H_4SiW_{12}O_{40}$ из водно-спиртовых растворов. Носители 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 450-650°С в течение 3 ч. Высокодисперсный Ru (1 или 3%) наносили на носители осаждением из водных растворов нитразилнитрата или хлорида рутения (III) с последующим программируемым восстановлением 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 аликваты, для анализа реакционных смесей методом ВЭЖХ.

Результаты. Разработанные углеродные носители исследовались рядом физико-химических методов анализа (ПЭМ, низкотемпературная адсорбция азота, РФЭС). Методом ПЭМ доказано сохранение углеродной структуры Сибунита при окислении, разрушения материала не происходит. Окисление поверхности углерода привело к незначительному уменьшению величины удельной поверхности Сибунита с 379 до 322-365 m^2/g . Методом РФЭС показано увеличение количества кислородосодержащих групп, связанных с поверхностью угля, в результате окисления поверхности. Сила и содержание кислотных центров на поверхности углеродных катализаторов, определенная по pH суспензии, составила 8.9 для немодифицированного Сибунита и постепенно уменьшалась с увеличением температуры окисления угля. pH суспензии составили 7.2, 5.4 и 4.0 для катализаторов, окисленных при 400, 450 и 500 °С, соответственно. Анализ носителей CsГПК методами ИК и РФА показал, что структура гетерополианионов сохраняется при приготовлении носителей. Однако, согласно данным ИК, в спектрах носителей ГПК/ Nb_2O_5 , и ГПК/ ZrO_2 , прокаленных при 450-650°С, исчезают полосы, относящиеся к Кеггиновской структуре, что свидетельствует о разложении ГПК и образовании полиоксометаллатов. Разработанные носители характеризуются высокой стабильностью в гидротермальной среде реакции. Структуры всех носителей остаются стабильными во время осаждения Ru. Нанесение Ru на носители ведет к уменьшению величины удельной поверхности, а также к уменьшению брэнстедовских и увеличению льюисовских кислотных центров на поверхности гетерополикислотных носителей CsГПК, ГПК/ Nb_2O_5 , и ГПК/ ZrO_2 Средний размер частиц Ru, согласно данным ПЭМ, находился в диапазоне от

0,7-1,4 нм. Данные АЭС свидетельствуют о высокой стабильности катализаторов в реакционных условиях, вымывания рутения в реакционную среду не зафиксировано.

Анализ реакционных смесей методом ВЭЖХ показал, что носители С, CsГПК, ГПК/ZrO₂ и ГПК/Nb₂O₅ не активны в гидролизе-восстановлении целлюлозы. Основными продуктами были глюкоза и 5-гидроксиметилфурфурол, причем наибольшую активность в гидролизе продемонстрировали углеродные материалы. В присутствии всех бифункциональных Ru-содержащих катализаторов основным продуктом реакции является сорбитол. Также образовывался побочный продукт восстановления - маннитол. Во всех случаях не было зафиксировано образование 5-гидроксиметилфурфуrolа, 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. Выходы целевого продукта находятся в диапазоне 18-63%. Селективность образования сорбитола превышает 93% для каталитических систем Ru/C и Ru/CsГПК, в то время как для катализаторов Ru-ГПК/ZrO₂ и ГПК/Nb₂O₅ значение селективности находилось в диапазоне 79-83%. Высокий выход сорбита можно объяснить синергетическим эффектом, обусловленным пространственной близостью кислотных и восстанавливающих центров на поверхностях Ru/C, Ru/CsГПК, Ru-ГПК/ZrO₂ и Ru-ГПК/Nb₂O₅, где протекают реакции гидролиза и гидрирования. Каталитические системы Ru/CsГПК более активны, чем Ru-ГПК/ZrO₂ и Ru-ГПК/Nb₂O₅. Выход сорбита выше в присутствии катализаторов, содержащих 1% Ru, чем 3% Ru. В зависимости от типа носителя активность каталитических систем возрастала в ряду: Ru-ГПК/ZrO₂ ~ Ru-ГПК/Nb₂O₅ < Ru/C < Ru/CsГПК. Наилучший выход сорбита, равный 63% (селективность 94%), достигнут в присутствии катализатора 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀.

Заключение. В работе приготовлены, исследованы физико-химическими методами анализа (адсорбция азота, ПЭМ, ИК, АЭС) и испытаны в процессе гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол устойчивые в гидротермальной среде новые твердые катализаторы высокодисперсного рутения, нанесенного на три типа кислотных носителей: углеродный материал Сибунит, поверхность которого модифицирована окислением влажной воздушной смесью, цезиевые соли ГПК и полиоксометаллаты, закрепленные на оксидах ZrO₂ и Nb₂O₅. Разработанные каталитические системы позволяют получать сорбитол с выходами до 49-63% при селективности образования целевого продукта более 93%. Выход сорбитола в значительной степени определяется типом носителя и весовым содержанием рутения. Среди исследованных катализаторов наибольший выход целевого продукта (63%) достигнут при использовании катализатора 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (18-33-01007).

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.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА
КОРРОЗИИ**М.Е. Егамкулов¹, Е.Ю. Головина¹, И.Н. Шевченко²

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

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

²Сибирский государственный индустриальный университет,

Россия г. Новокузнецк, пр. Бардина, 25, 654041

E-mail: Yegamkulov@mail.ru**USE OF ZIRCONIUM DIOXIDE NANOPARTICLES AS A CORROSION INHIBITOR**M.Ye. Yegamkulov¹, E.Yu. Golovina¹, I.N. Shevchenko²

Scientific Supervisor: PhD G.V. Lyamina,

¹Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30, 634050²Siberian State Industrial University, Russia, Novokuznetsk, Bardin Ave. 654041E-mail: Yegamkulov@mail.ru

***Abstract.** The research is devoted to the effect of zirconium oxide nanoparticles on the protective effect of organic inhibitors (thiourea) when steel is corroded in various environments. The object of the study were steel brands U8A and 440S. A mixture of acid solutions (HNO₃ and HCl) and 1M HCl were chosen as corrosive media. Based on the analysis of gravimetric method, it was found that nanoparticles increase the corrosion resistance of steel labels in 1M HCl, as well as in a mixture of acid solutions, while the inhibitor works more effectively for low-alloy steel. The preliminary heat treatment of samples with a protective layer deposited on their surface significantly increases the corrosion resistance.*

Введение. В последние годы наночастицы металлов и их оксидов активно используются в качестве ингибиторов, так как они преимущественно заполняют трещины [1]. Добавление наночастиц оксидов металлов в органических ингибиторах повышает коррозионную стойкость сталей различных марок. В данной работе для этих целей были использованы наночастицы ZrO₂, полученные обратным химическим осаждением. В качестве традиционного ингибитора была выбрана тиомочевина. У оксида циркония есть ряд свойств, которые делают его перспективным при использовании в качестве антикоррозионной добавки: коррозионная устойчивость [2] и одна из лучших величин адгезии ко многим поверхностям.

Экспериментальная часть. Для проведения эксперимента были использованы следующие образцы: высоколегированная сталь - 440С и низколегированная сталь – у8А (табл. 1).

Оценку коррозионной устойчивости проводили методом гравиметрии, выдерживая образцы в агрессивных средах. В качестве таковых были выбраны смесь растворов кислот (HNO₃:HCl = 20:30, об. %), 1М HCl. Перед испытанием образцы сталей выдерживали в 0,5% растворе тиомочевины (тиомочевины с наночастицами ZrO₂ (C =0,33 мкг/мл)) в течение 5 минут.

Таблица 1

Химический состав стали марки 440С и у8А

Сталь	C, %	Cr, %	Mn, %	Mo, %	P, %	S, %	Si, %
440С	0.95-1.20	16-18	1.0	0.75	0.04	0.03	1.0
Сталь	C, %	Cr, %	Mn, %	Ni, %	P, %	S, %	Si, %
У8А	0.75-0.84	До 0.2%	0.17-0.28	До 0.25	0.025	До 0.018	0.17-0.33

Результаты и их обсуждение На рис.1 представлено влияние времени выдержки в различных средах на потерю массы металлов до и после обработки в растворе ингибиторов.

Ранее нами был опробован ингибитор данного состава [3] была установлена эффективность его применения. Однако коррозионную устойчивость сталей данных марок удалось повысить не более чем на 3 % по сравнению с тиомочевинной. Для уточнения полученных данных нами был проведен подобный

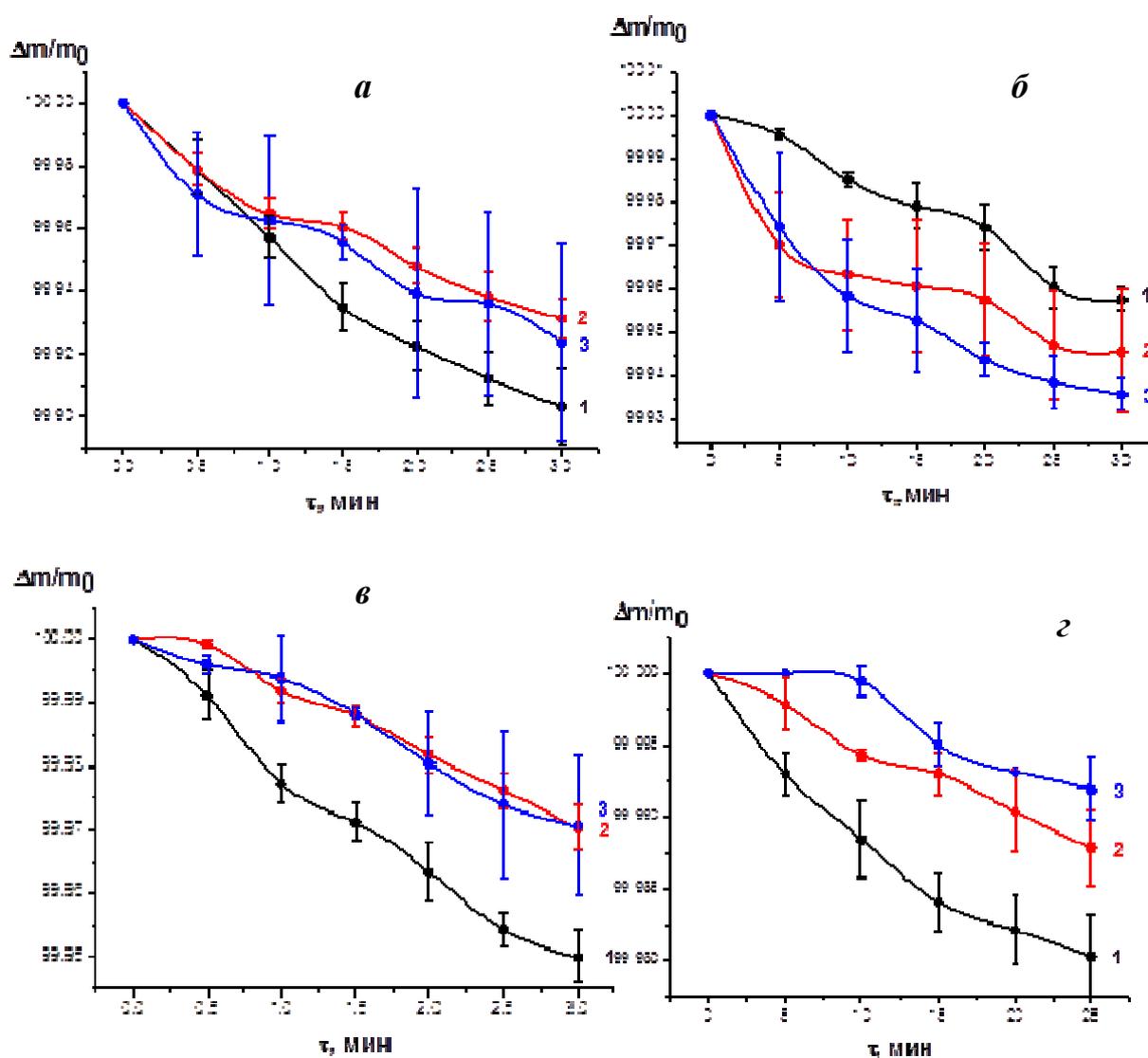


Рис. 1. Кривые изменения массы сталей марки 440С (а, б) и у8А (в, г) в смеси $HNO_3:HCl$ (а, в); $1M HCl$ (б, г):

1 – образец до обработки; 2 – образец после выдержки в тиомочевине, 3 – образец после выдержки в тиомочевине с $HЧ ZrO_2$

эксперимент при меньших временах контакта металла с агрессивной средой.

Эффективность работы ингибитора явно проявляется для низколегированной стали у8А (рис. 1, в, г). Из рисунка видно, что металл без обработки теряет массу значительно быстрее. Влияние частиц оксида циркония неоднозначно. В агрессивной среде их добавка к раствору тиомочевины не дает видимого результата. В растворе соляной кислоты наночастицы позволяют ингибитору работать более эффективно.

В случае высоколегированной стали применение как органического ингибитора, так и смеси его с суспензией наночастиц неэффективно при проведении процесса в соляной кислоте. В агрессивной среде применение ингибитора положительно сказывается на коррозионной устойчивости.

Полученные результаты не совпадают с результатами, полученными при больших временах контакта для высоколегированных сталей и совпадает с данными, полученными для низколегированной стали.

Полученные для высоколегированной стали закономерности можно объяснить следующим образом. Во-первых, поверхность стали 440С более гладкая и ингибитор адсорбируется на ней хуже, чем на низколегированной стали. При малых временах контакта это становится более явным. Коридоры погрешностей полученные для чистого металла и металла после обработки в растворе ингибитора пересекаются и можно скорее говорить об отсутствии влияния ингибитора бна начальных временах выдержки сталей в агрессивных средах.

Заключение. Полученные нами растворы ингибитора на основе тиомочевины и наночастиц оксида циркония вполне удовлетворяю требованиям антикоррозионной защиты низколегированных сталей. Для высоколегированных сталей состав требует доработки. В частности можно предложить использование суспензии приготавливаемой из готового порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fatimah S., Kamil M.P., Know J.H., Kaseem M., Ko Y.G. Dual incorporation of SiO₂ and ZrO₂ nanoparticles into the oxide layer on 6061 Al alloy via plasma electrolytic oxidation: Coating structure and corrosion properties // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 707. – P. 358-364.
2. Kumar K.A., Mohan P., Kalaighan G.P., Muralidharan V.S. Electrodeposition and characterization of Ni-ZrO₂ nanocomposites by direct and pulse current methods // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. – 2012. – Vol. 12(11). – P. 8364-71.
3. Головина Е.Ю. Разработка ингибитора коррозии на основе тиомочевины и наночастиц оксидов металлов / Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения. Сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – 2018. – С. 44-45.

**ВЛИЯНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНОГО ПОКРЫТИЯ НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ГИБРИДНЫХ
ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СКЭФФОЛДОВ**

А.С. Звягин, Р.В. Чернозем, М.А. Сурменева

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: burdawizard01@gmail.com

**INFLUENCE OF CALCIUM-PHOSPHATE COATING ON WETTABILITY OF HYBRID
PIEZOELECTRIC SCAFFOLDS**

A.S. Zviagin, R.V. Chernozem, M.A. Surmeneva

Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: burdawizard01@gmail.com

***Abstract.** Herein, the results of investigation of the modified hybrid electrospun scaffolds based on piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline polymers are presented. Scaffolds were modified with calcium-phosphate coating fabricated by an alternate soaking process. Calcium-phosphate coating allowed to significantly improve wettability of the scaffold surface, imparting superhydrophilic properties.*

Введение. Полимерные скэффолды являются наиболее перспективными материалами для тканевой инженерии за счет ряда уникальных свойств, среди которых можно выделить высокую пористость и высокое отношение поверхности к объему. Данные свойства являются ключевыми в тканевой инженерии, т.к. обеспечивают функциональную поддержку поврежденной ткани и способствуют ее регенерации. Существует множество исследований, свидетельствующих о успешном использовании полимерных скэффолдов, изготовленных из биodeградируемых полимеров.

В последнее время в мире активно ведутся исследования пьезоэлектрических полимеров биомедицинского назначения. Пьезоэлектрические полимеры способны генерировать электрический заряд в ответ на механическую деформацию, который положительно влияет на функциональные особенности различных видов клеток [1]. Полигидроксibuтират (PHB) является одновременно биodeградируемым и пьезоэлектрическим полимером, который обладает низкими пьезоэлектрическими константами по сравнению с небiodeградируемыми пьезополимерами. Однако, согласно литературе, добавление в малых количествах проводящих полимеров, таких как полианилин (PANi), позволяет увеличить пьезоэлектрические константы биокompозита, и тем самым улучшить биоактивность конечного материала [2]. Кроме того, свойства биокompозитов на основе PHB и PANi являются слабо изученными, что обуславливает актуальность данной работы.

Еще одним важным свойством материалов биомедицинского назначения является их смачиваемость. Полимерные материалы обладают, как правило, гидрофобной поверхностью, что значительно ограничивает их применение в медицине. Для улучшения смачиваемости возможно создание гибридного биокompозита с кальций-фосфатными соединениями. Кальций-фосфатные (CaP)

соединения являются неорганической фазой костной ткани и покрытия на их основе позволяют значительно улучшить смачиваемость поверхности. Помимо улучшения смачиваемости, CaP покрытия способствуют росту костной ткани, что делает биоматериалы с данным видом покрытия наиболее перспективными в качестве костных имплантатов. Химический метод формирования CaP покрытия из растворов является наиболее привлекательным для осаждения CaP покрытия на скэффолды. Данный метод относительно прост и дешев в реализации и позволяет формировать покрытие по всему объему материала.

Цель данной работы заключается в получении CaP покрытий методом погружения и исследовании их влияния на смачиваемость новых пьезоэлектрических биоккомпозитов на основе PNB и PANi полимеров.

Экспериментальная часть. Для создания пьезоэлектрических биоккомпозитов использовался метод электроформования. Концентрация PANi в растворах электроформования составляла 1, 2 и 3% (рис 2а). Формирование CaP покрытия проводилось методом поочередного погружения образцов в растворы CaCl_2 0,5 М и Na_2HPO_4 0,3 М с 25% содержанием этанола [3]. 3 цикла поочередного погружения образцов в растворы использовались для формирования равномерного покрытия на всей поверхности скэффолдов. После процедуры осаждения образцы сушились при температуре 50 °С в течении 2 часов. Для характеристики химического состава и морфологии образцов использовались инфракрасная (ИК) спектроскопия с преобразованием Фурье и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Результаты. На ИК-спектрах (рис. 1) исходных скэффолдов присутствуют все основные пики, характерные PNB, при 2975, 2933, 2875 и 1719 cm^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям С=О в эфире, ассиметричным и симметричным валентным колебаниям С-Н. При добавлении PANi зарегистрирован новый пик при 743 cm^{-1} , соответствующий колебаниям С-Н связей в 1 и 2 ароматических кольцах в структуре PANi. После осаждения CaP покрытия на скэффолдах наблюдаются пики характерные фосфатной группе (PO_4^{3-}) при 559, 959, 1019 cm^{-1} . Пик при 600 cm^{-1} соответствует OH^- группе [3].

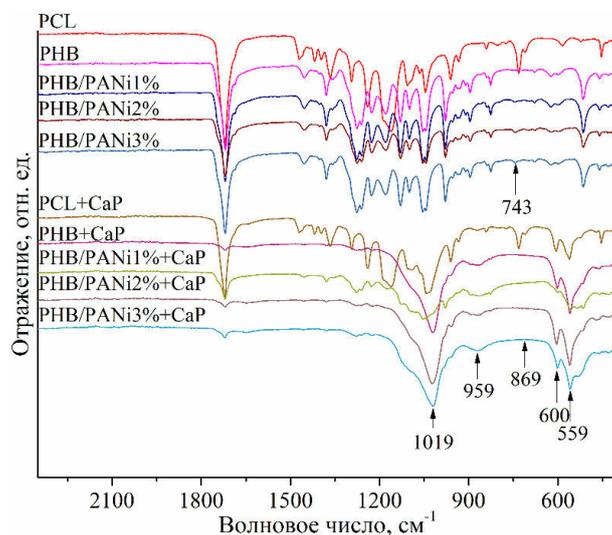


Рис. 1. ИК спектры гибридных полимерных скэффолдов до и после формирования CaP покрытия

Из результатов СЭМ (рис. 2) видно, что после обработки скэффолдов формируется CaP покрытие на поверхности волокон PNB/PANi3% (рис. 2б). На поверхности скэффолдов наблюдалась идентичная картина после обработки.

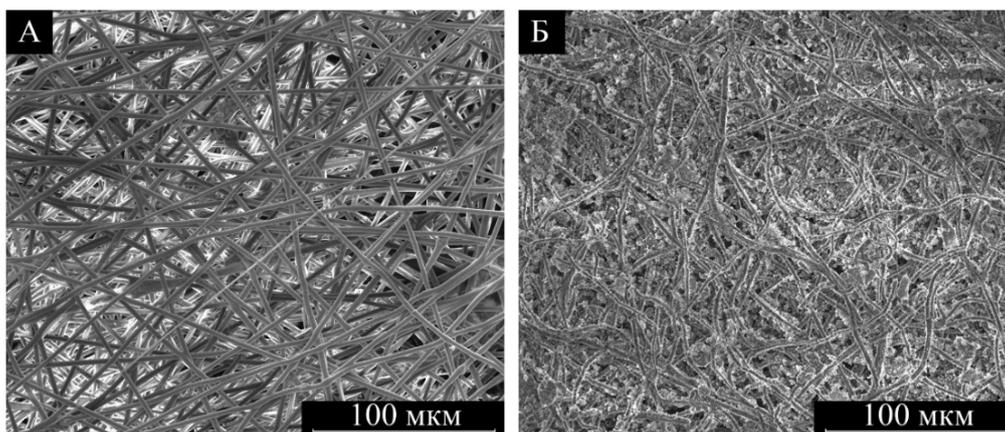


Рис. 2. СЭМ изображения PNB/PANi3% образцов до (А) и после (Б) осаждения CaP покрытия

Результаты измерения КУ смачивания представлены на рис. 3. До осаждения CaP покрытия все скэффолды обладают гидрофобной поверхностью с КУ смачивания более 110°, в то время как, на поверхности всех образцов после осаждения капля воды растекалась по поверхности, т.е. КУ смачивания составил 0°.

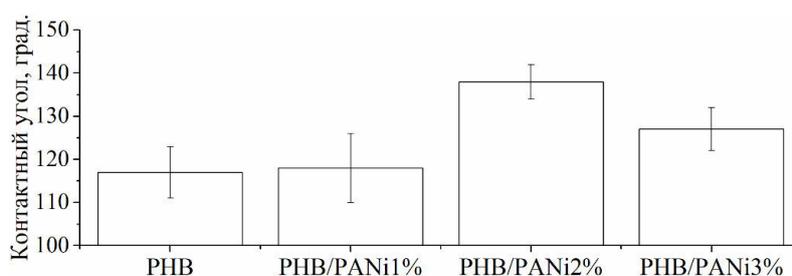


Рис. 3. КУ смачивания полимерных 3-Д скэффолдов до осаждения CaP покрытия

Заключение. Сформированное CaP покрытие равномерно распределено на поверхности скэффолдов. Исследование смачиваемости поверхности образцов показало, что модифицирование скэффолдов позволяет существенно изменять смачиваемость поверхности.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований профессору М. Эппле, а также докторам О. Примаку и К. Лозе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект 18-73-10050).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ribeiro C., Sencadas V., Correia D. M., Lanceros-Mendez S. Piezoelectric polymers as biomaterials for tissue engineering applications // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2015. – V. 136. – P. 46-55.
2. Chernozem R. V., Surmeneva M. A., Surmenev R. A. Hybrid biodegradable scaffolds of piezoelectric polyhydroxybutyrate and conductive polyaniline: Piezocharge constants and electric potential study // *Materials Letters*. – 2018. – V. 220. – P. 257-260.
3. Watanabe J., Akashi M. Formation of hydroxyapatite provides a tunable protein reservoir within porous polyester membranes by an improved soaking process // *Biomacromolecules*. – 2007. – V. 8. – P. 2288-2293.

**EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF Cr_yZr_{1-y}O_x CATALYSTS
FOR PROPANE DEHYDROGENATION**

A.V. Zubkov, T.A. Bugrova

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

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

E-mail: zubkov@data.tsu.ru

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА СВОЙСТВА Cr_yZr_{1-y}O_x КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА**

А.В. Зубков, Т.А. Бугрова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: zubkov@data.tsu.ru

***Аннотация.** В настоящей работе был проведен синтез двух серий Cr-Zr смешанных оксидов с различным мольным соотношением Cr/Zr методом соосаждения при варьировании времени старения осадка. Исследование пористой структуры катализаторов проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (-196 °С), фазовый состав и химическое состояние хрома были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА), электронной спектроскопии диффузного отражения и температурно-программируемого восстановления в водороде (ТПВ-H₂). Изучение каталитической активности проводили в реакции неокислительного дегидрирования пропана при температуре 550 °С. Показано, что серия образцов, полученная без старения, более активна в реакции дегидрирования пропана, что может быть объяснено более развитой пористой структурой и высоким содержанием хрома в состоянии Cr^{+5/+6}.*

Introduction. Propylene is one of the most important raw material of petrochemical industry. It is used for the synthesis of polypropylene, polyacrylonitrile, acrolein, propylene oxide, acrylic acid and other useful organic compounds [1]. To date, the catalytic non-oxidative propane dehydrogenation (**PDH**) is the most promising pathway to produce propylene. The catalysts containing CrO_x or Pt-Sn as an active component are the main types of industrial catalysts for the C₃-C₅ alkanes dehydrogenation. However, platinum is an expensive metal, while some chromium compounds are toxic [2]. Alternative systems containing compounds of vanadium, gallium, molybdenum, boron, etc. [3] are less active than the industrial ones. Due to the requirement of environmental safety and energy efficiency of industry the actual task is the development of catalyst with a low content of chromium oxides with high activity in the dehydrogenation of saturated hydrocarbons. The most promising catalysts among the alternative ones are mixed oxides of chromium and zirconium [4]. Nevertheless, the properties of the structure formation of Cr-Zr oxide catalysts with changing synthesis conditions, the influence of the Cr/Zr ratios on the phase composition, the catalytic activity of such systems in the dehydrogenation of alkanes have been poorly studied and require additional systematical studies. Thus, the

purpose of this work is to study the effect of synthesis conditions and the Cr/Zr molar ratio in Cr-Zr mixed oxides on the physicochemical properties and catalytic activity in the propane dehydrogenation.

Research methods. Two series of chromia–zirconia catalysts with different Cr/Zr molar ratio were prepared by co-precipitation method. The required amounts of $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ and/or $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ were dissolved in water. After that an aqueous solution of ammonia was added dropwise until $pH=9$. The as-prepared or overnight-aged precipitates were filtered and washed by distilled water. Then the obtained catalysts were dried at $100^\circ C$ overnight and calcined at $600^\circ C$ for 4 h. The structure and chemical properties of mixed oxides were studied by low-temperature N_2 adsorption, X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS). Reduction ability of the chromium oxides in catalysts was studied by the temperature-programmed reduction in hydrogen (TPR- H_2). Catalytic properties were studied in non-oxidative dehydrogenation of propane (PDH) in propylene at $550^\circ C$.

Results. The results of low-temperature N_2 adsorption indicate on mesoporous structure of all synthesized catalysts. Series without ageing is characterized by growth of the specific surface area with increasing chromium content. The specific surface area values for these systems vary from $24\text{ m}^2/\text{g}$ (ZrO_2 (a)) to $107\text{ m}^2/\text{g}$ ($Cr_{10}Zr_{90}O_x$ (a)). Further increase of the chromium content to 20 mol. % leads to decrease in the specific surface area ($77\text{ m}^2/\text{g}$ for $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ (a)). The values of the specific surface for samples with ageing varied in the range from 38 to $62\text{ m}^2/\text{g}$, and one for ZrO_2 was $5\text{ m}^2/\text{g}$.

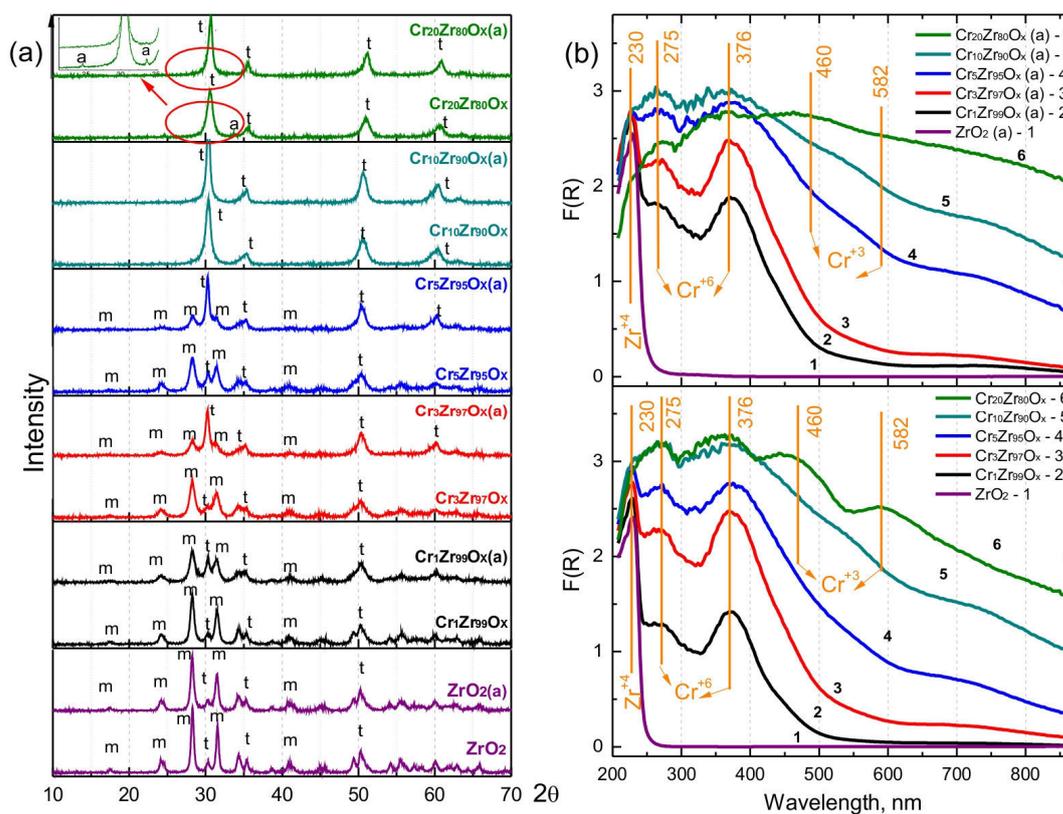


Fig. 1. XRD patterns for CrZrO_x catalyst (a). DRS spectra for CrZrO_x catalysts (b). The samples obtained «with» are named $Cr_yZr_{1-y}O_x$ (a) and «without ageing» $Cr_yZr_{1-y}O_x$

According to XRD results (Figure 1a.), the mixture of monoclinic and tetragonal phase of ZrO_2 observed for ZrO_2 supports. Increase of the chromium content in the catalyst leads to the stabilization of ZrO_2 mainly in

the tetragonal modification. The tetragonal phase of ZrO_2 in mixed oxides obtained with ageing prevail even at low chromium contents, while the $Cr_1Zr_{99}O_x$ - $Cr_5Zr_{90}O_x$ samples without ageing are mainly represented by the monoclinic ZrO_2 phase. The reflections of α - Cr_2O_3 were found only in the sample $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ (without ageing) catalyst. Also, the precipitate ageing leads to increase of size of ZrO_2 crystallites.

TPR- H_2 profiles of all catalysts contain two broad peaks of hydrogen consumption with temperature maximums of 351-383 and 488-535 °C. These peaks can be attributed to the reduction of $Cr^{+5/+6}$ into Cr^{+3} . Catalytic tests for mixed oxide catalysts in the dehydrogenation of propane shown that catalysts prepared without ageing were more active, possibly due to the high content of $Cr^{+5/+6}$, that is capable for reduction.

The chemical state of chromium on the surface of ZrO_2 was studied by the DRS method. The diffuse reflectance spectra for mixed oxides are presented in Figure 2b. The onset of the linear increase in the diffuse reflectance spectrum is taken as a measure of the forbidden gap that occurs at around 230 nm. This is a characteristic of the end position of the bulk tetragonal zirconia phase. All samples are characterized by intense absorption bands at 280 and 370 nm attributed to the ligand-metal charge transfer for the Cr^{+6} cations in tetrahedral oxygen symmetry. The absorption bands with maxima at 470 and 580 nm in the spectrum for the $Cr_{20}Zr_{80}O_x$ (a) catalyst can be attributed to $A_{2g} \rightarrow T_{1g}$ and $A_{2g} \rightarrow T_{2g}$ Cr(III) transition in octahedral symmetry [5], that is consistent with the results of XRD.

The catalytic properties of synthesized catalysts were tested in the reaction of non-oxidative propane dehydrogenation. The activity gradually increased with rising chromium content. The less activity of catalysts obtained with ageing is explained by lower values of specific surface area. Samples $Cr_{10}Zr_{90}O_x$ obtained without and with ageing have highest rate of propene formation in the reaction of propane dehydrogenation.

Conclusion. The mixed Cr-Zr oxide catalysts demonstrate prospective abilities for dehydrogenation of propane into propylene. It was shown that the activity of catalysts obtained without ageing was higher in propane dehydrogenation due to high content of reducible $Cr^{+5/+6}$. The increasing of chromium content led to stabilization of ZrO_2 mostly in the tetragonal phase. Thus, the synthesis conditions and the Cr/Zr molar ratio effect on the structural features of the catalysts, their catalytic activity and stability.

REFERENCES

1. Wu R., Xie P., Cheng Y., Yue Yi., Gu S., Yang W., Miao C., Hua W., Gao Z. Hydrothermally prepared Cr_2O_3 - ZrO_2 as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO_2 // *Catal. Commun.* 2013. 39. P. 20–23.
2. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Bulk binary ZrO_2 -based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // *Chem. Comm.* 2016. 52 [52]. P. 8164-8167.
3. Huang R., Zhang B., Wang J., Wu K.-H., Shi W., Zhang Y., Liu Y., Zheng A., Schlögl R. Progress in selective oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins promoted by boron nitride catalysts // *ChemCatChem*, 2017. 9 [17]. P. 3293-3297.
4. Mahmoud, H.R. Highly dispersed Cr_2O_3 - ZrO_2 binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2014. 392. P. 216-222.
5. Shee D., Sayari A. Light alkane dehydrogenation over mesoporous Cr_2O_3/Al_2O_3 catalysts // *Appl. Catal. A: General.* 2010. 389. P. 155-164.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $MgAl_2O_4$ ДОПИРОВАННОЙ
ОКСИДАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

В.Д. Пайгин, Р.А. Ибраимов, Т.Р. Алишин

Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: rai6@tpu.ru

STRUCTURE INVESTIGATION OF THE $MgAl_2O_4$ CERAMICS DOPED BY RARE EARTH OXIDES

V.D. Paygin, R.A. Ibraimov, T.R. Alishin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov

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

E-mail: rai6@tpu.ru

***Abstract.** Ceramics based on aluminum-magnesium spinel (MAS) doped with oxides of rare-earth elements (CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3) were obtained by spark plasma sintering (SPS) under vacuum at temperature 1400 °C and pressure of 72 MPa. The effect of additives on the microstructure of MAS-ceramics were investigated and discussed.*

Введение. В последние годы значительное внимание исследователей направлено на синтез и изучение нанокристаллических порошков алюмомагниевого шпинели (АМШ). Она является перспективным материалом для замены монокристаллов и стекол, поскольку обладает явно выраженными преимуществами перед последними. Технологии производства оптически прозрачных керамик лишены основных недостатков традиционных методов выращивания монокристаллов и получения стекол, заключающихся в высокой длительности процессов, необходимости очистки материалов и наличии сложного технологического оборудования [1].

Керамика АМШ имеет наиболее благоприятную для оптических прозрачных материалов структуру кристаллической решетки, оптические свойства которой изотропны по всем кристаллографическим направлениям. Прозрачные материалы на основе АМШ зачастую превосходят монокристаллы и стекла по многим физико-механическим свойствам [1,2].

Актуальным, на сегодняшний день, представляется исследование структурных, упругопластических и оптико-люминесцентных свойств керамики на основе АМШ допированной ионами редкоземельных элементов, что позволит создавать новые эффективные керамические материалы и управлять их оптико-люминесцентными и упругопластическими свойствами.

В настоящей работе выполнено исследование микроструктуры керамики на основе алюмомагниевого шпинели допированной оксидами церия, европия, диспрозия и тербия.

Материал и методики экспериментов. Керамические образцы были изготовлены из коммерческого ультрадисперсного порошка алюмомагниевого шпинели S30CR (Baikowski Malakoff Inc. США), микродисперсных порошков оксидов церия, европия, диспрозия и тербия (Чунцин, Китай).

Смешивание порошковых компонентов осуществляли в этаноле, путем мощного ультразвукового воздействия ($\approx 1,2$ кВт) в течение 20 минут. Полученные смеси состава $MgAl_2O_4 - 0,1$ вес.% REO (REO = $CeO_2, Eu_2O_3, Dy_2O_3, Tb_4O_7$) сушили на воздухе при температуре 120 °C в течение 10 часов.

Электроимпульсное плазменное спекание (SPS) проводили в вакууме при температуре 1400 °C на установке SPS-515S (Syntex Inc., Япония). Скорость нагрева составляла 5 °C/мин, давление подпрессовки в графитовой пресс-форме – 72 МПа, длительность изотермической выдержки при заданной температуре спекания – 10 минут. В результате были получены высокоплотные керамические образцы цилиндрической формы, высотой $2,5$ мм, диаметром 20 мм. Рентгенофазовый анализ осуществляли на дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на установках JSM-7500FA (JEOL, Япония) и LEO EVO 50 (Zeiss, Германия). Ртутную порометрию проводили на установке PoreMaster 33 (Quantachrome, США). Микротвёрдость керамики определяли методом Виккерса при нагрузке $1,96$ Н по стандартной методике на ультрамикротвердомере DUH-211S (Shimadzu, Япония).

Результаты исследования и их обсуждение. Анализ структурной морфологии образцов АМШ-керамики, выполненный по результатам СЭМ на поверхности скола (рисунок 1а), обнаружил преимущественно транскристаллитный характер разрушения керамики, свидетельствующий о высокой прочности и качестве межзёренных границ; средний размер зёрен керамики остался в субмикронном диапазоне и не превысил 950 нм, размер межзёренных границ не превысил 1 нм. Размер остаточных пор, по результатам электронного микроскопии, не превысил 165 нм. По результатам ртутной порометрии размеры пор АМШ-керамики не превысили 200 нм. На рисунке 1б представлена типовая экспериментальная гистограмма объёмного распределения пор по размерам для материала исследуемого типа. Видно, что помимо наноразмерных объектов, являющихся порами, на гистограмме присутствуют и микрообъекты, характеризующие сколы и микротрещины, которые образуются в ходе пробоподготовки образцов.

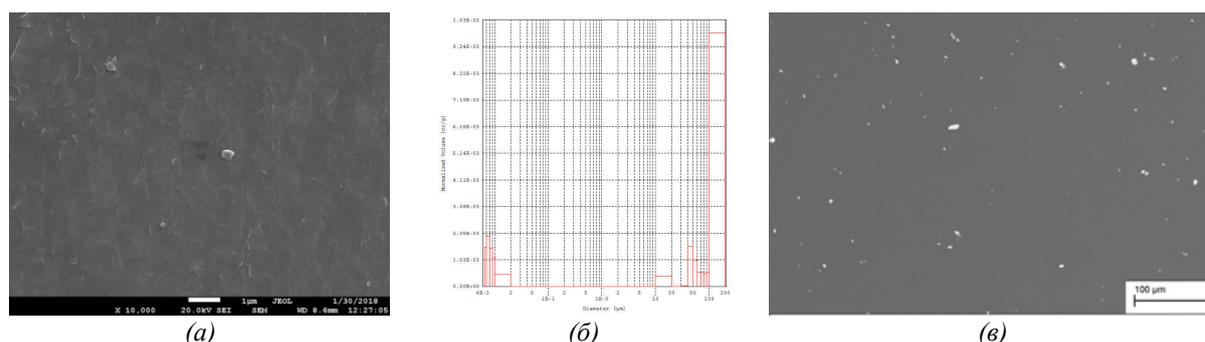


Рис. 1. (а) СЭМ-изображение поверхности скола керамики на основе АМШ; (б) Гистограмма объёмного распределения пор в АМШ-керамике по размерам

Типовое СЭМ-изображение полированной поверхности исследуемых АМШ-керамик допированных оксидами редкоземельных элементов (ReO) представлено на рисунке 1в. Видно, что частицы допанта (белые включения) имеют размеры в несколько микрон, что сопоставимо с размерами исходных агломератов порошка допанта. По-видимому, для увеличения эффективности диспергирования и гомогенизации порошка допанта в матрице необходимо увеличение длительности мощного ультразвукового воздействия в процессе кавитационной обработки порошковых смесей.

Рентгенофазовый анализ показал, что исследованные образцы состоят из стехиометрической алюмомагниевого шпинели кубической модификации. Присутствие посторонних фаз обнаружено не было. По данным РФА были определены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) основной фазы (размеры кристаллитов D), параметр a кристаллической решётки и относительные микронапряжения ε кристаллической решётки, представленные в таблице 3.1.

Таблица 1

Структурные параметры образцов АМШ-керамики

Допант	a , Å	D , нм	ε , отн. ед.
Исходный порошок $MgAl_2O_4$	8,0860	36,2	0,000442
$MgAl_2O_4$	8,0844	364,5	0,000092
Ce: $MgAl_2O_4$	8,0859	412,9	0,000086
Eu: $MgAl_2O_4$	8,0844	674,2	0,000050
Dy: $MgAl_2O_4$	8,0844	601,3	0,000061
Tb: $MgAl_2O_4$	8,0849	532,3	0,000087

Результаты РФА показали 10-12-кратное увеличение размеров кристаллитов после СПС. Образец АМШ-керамики без добавок оксидов РЗЭ характеризуется уровнем микронапряжений кристаллической решётки в пределах 0,000092, размер кристаллитов составил 364,5 нм. Максимальный средний размер кристаллитов (674,2 нм) и относительно низкую степень микроискажений кристаллической решётки (0,000050) обнаружил образец, допированный 0,1 мас. % Eu_2O_3 .

Метод энергодисперсионного элементного анализа подтвердил, что исследуемый материал содержит оксиды магния и алюминия, соответствующие стехиометрическому составу алюмомагниевого шпинели. В допированных образцах метод ЭДС обнаружил наличие оксидов редкоземельных элементов в количестве 0,1 мас. %.

Заключение. В результате работы получены керамические образцы на основе АМШ допированной 0,1 мас. % REO, исследована их микроструктура.

Установлено, что введение в матрицу $MgAl_2O_4$ оксидов редкоземельных элементов из ряда CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 приводит к увеличению размеров кристаллитов на 48,4 – 309,7 нм и понижению микронапряжений кристаллической решетки на 0,000005 – 0,000042 отн. ед.

Исследование выполнено на базе «Нано-Центра» НИ ТПУ, при поддержке Российского научного фонда, проект № 17-13-01233. Авторы выражают благодарность д.ф.-м.н. Двилису Э.С. за обсуждение полученных результатов и ценные рекомендации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольева Е.В. Синтез и исследование физико-механических свойств нанопорошков ванадата иттрия и алюмомагниевого шпинели: диссертация кандидата химических наук. Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 2017.
2. Пайгин В.Д., Двилис Э.С., Хасанов О.Л., Степанов С.А., Алишин Т.Р., Валиев Д.Т., Полисадова Е.Ф., Ваганов В.А. Влияние малых концентраций CeO_2 на свойства прозрачной керамики на основе $MgAl_2O_4$ // Конструкции из композиционных материалов. – 2019. - № 1. – Т. 153. – С. 7 – 11.

**ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С
ДОБАВКОЙ ОКСИДА МАГНИЯ**

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: ewacom@gmail.com

**SOL-GEL SYNTHESIS OF THIN-FILM CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS WITH ADDITION
OF MAGNESIUM OXIDE**

E.A. Izosimova, E.S. Lyutova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P. Borilo

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

E-mail: ewacom@gmail.com

Abstract. Synthesized 2 series of solutions by sol-gel method with a concentration of calcium and magnesium ions of 0.2 and 0.3 M. The percentage of elements in terms of the oxide system $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ is: composition 1: 52–18–25–5, composition 2: 52–18–10–20 wt.%, respectively. Solutions of composition 1 (concentration of 0.2 and 0.3 M) are stable for up to 6 days. Solutions of composition 2 (concentration of 0.2 and 0.3 M) are stable for up to 13 days. The physicochemical properties of calcium phosphate materials were studied using the methods of IR spectroscopy, thermal analysis, X-ray phase analysis and elemental analysis. The obtained thin-film coating by centrifuging. It is established that more uniform and thin films are obtained on the 3rd day of storage of the solutions.

Введение. Кальций-фосфатные материалы обладают уникальными свойствами, способствующими их использованию при замещении костных дефектов. Эти материалы по своему составу близки костной ткани человека и индуцируют биологические реакции при ремоделировании кости. Повышение биологической активности и улучшение физико-химических свойств кальций-фосфатной биокерамики может быть достигнуто путем добавления биологически активных элементов [1]. Одним из таких является магний.

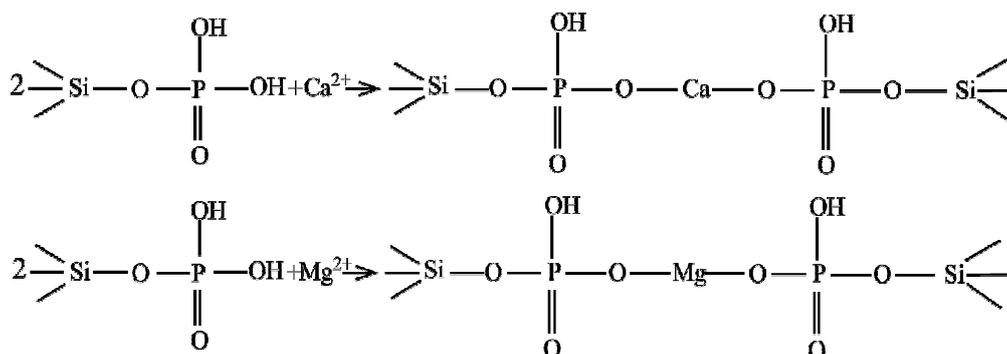
Экспериментальная часть. Для исследования физико-химических свойств кальций-фосфатных материалов приготовлены 2 серии растворов с концентрацией ионов кальция и магния 0,2 и 0,3 М. Концентрация ионов кремния и фосфора остается постоянной – 0,4 М. Процентное содержание элементов в пересчете на оксидную систему $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ составляет: состав 1: 52–18–25–5, состав 2: 52–18–10–20 масс.%, соответственно. Для приготовления растворов были использованы нитраты кальция и магния, тетраэтоксисилан, ортофосфорная кислота и этиловый спирт. Кинематическая вязкость растворов определена в капиллярном вискозиметре по времени истечения определенного объема жидкости. Расчет вязкости проводили по средней величине времени истечения.

Исследование физико-химических свойств, полученных дисперсных материалов проводили с использованием методов ИК-спектроскопии, термического анализа, рентгенофазового анализа и элементного анализа. Толщину и показатель преломления пленок измеряли с помощью эллипсометрии.

Результаты. Значения вязкости свежеприготовленных растворов лежат в интервале 1,94–2,21 мм²/с в зависимости от состава раствора. Во всех исследуемых растворах в течение 6 суток происходит постепенное увеличение вязкости от 2,35 до 2,84 мм²/с. В растворах состава 1 (концентрация 0,2 и 0,3 М) на 7 сутки выпадает белый мелкодисперсный осадок, а вязкость растворов состава 2 (концентрация 0,2 и 0,3 М) увеличивается до 3,28 и 3,35 мм²/с, соответственно. На 14 сутки происходит гелеобразование.

Переход истинного раствора в коллоидный на начальных этапах созревания растворов обусловлен процессами гидролиза и поликонденсации с образованием Si(OC₂H₅)₃OH и (H₃C₂O)₃Si–O–Si(OC₂H₅)₃ [1, 2].

Наличие в системе ортофосфорной кислоты приводит к ускорению процессов гидролиза и поликонденсации за счет увеличения кислотности среды, а также образованию цепочек ≡Si–O–PO₂–O–. Кроме того, катионы Ca²⁺ и Mg²⁺ способствуют ускорению поликонденсации [2], в результате устойчивость коллоидной системы уменьшается, процесс перехода золя в гель ускоряется. Цепочки ≡Si–O–PO₂–O– сшиваются катионами кальция и магния, стабилизируя силикатный гель и формирует трехмерную структуру:



Выпадение осадка в растворах с содержанием ионов кальция 25 масс. % объясняется сильным электростатическим взаимодействием ионов, с последующим образованием оксида кальция.

Термограммы четырех исследуемых образцов имеют одинаковый ход кривых. На рисунке 1 приведена термограмма образца состава 1 с концентрацией ионов кальция и магния 0,2 М.

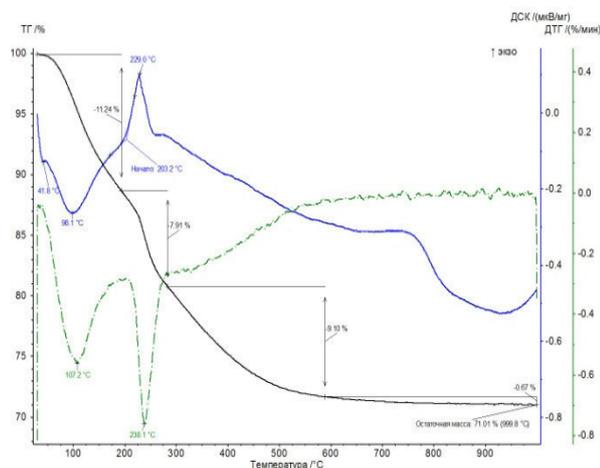


Рис. 1. Термограмма образца состава 1, C=0,2 М

По результатам термического анализа установлено, что в интервале температур 100–200° С происходит разложение кристаллогидратов солей, испарение спирта, физически и химически связанной воды. Экзотермические эффекты в области температур 200–300° С обусловлены термоокислительной деструкцией алкоксигрупп. В интервале температур 750–950° С появляются эндоэффекты, связанные с образованием химических соединений.

В образцах, прокаленных при 800° С с использованием метода ИК-спектроскопии идентифицированы валентные колебания связей –Si–O– в интервале 1035–1070 см⁻¹, валентные колебания – Si–O–Si– и –Si–O–H в области 870–920 см⁻¹.

По данным рентгенофазового анализа установлено, что при 600°С все исследуемые образцы аморфны. Образование кристаллических структур происходит при 800° С.

Для изучения элементного состава образцов, растворы прокалены при 800° С. Профили линейного распределения элементов и профили распределения элементов по поверхности дисперсных материалов показывают, что элементы Si, P, O, Ca, Mg равномерно распределены в каждом исследуемом образце.

По полученным данным изменения вязкости растворов сделан вывод о том, что растворы пригодны для получения пленок на 3 и 4 сутки. Пленки были получены методом центрифугирования на кремниевой подложке. В таблице 1 приведены толщина (d) и показатель преломления (n).

Таблица 1

Толщина и показатель преломления пленок

Образец	3 сутки		4 сутки	
	d, нм	n	d, нм	n
Состав 1, C=0,2 М	59,40	1,6911	78,46	1,7618
Состав 2, C=0,2 М	65,00	1,6491	63,58	1,6146
Состав 1, C=0,3 М	91,52	1,6000	99,65	1,6498
Состав 2, C=0,3 М	85,10	1,5371	85,32	1,6472

При увеличении времени хранения увеличивается вязкость растворов, что приводит к увеличению толщины пленки. Кроме того, пленки, полученные из растворов со сроком хранения 3 суток, получаются более равномерными, без отслоения от подложки.

Заключение. Исследованы физико-химические процессы формирования тонкопленочных кальций-фосфатных покрытий с добавкой оксида магния. Установлено, что наиболее перспективными материалами для дальнейшего изучения биосвойств являются пленки, полученные из растворов состава 1 и 2 с концентрацией ионов кальция и магния 0,3 М на 3 сутки хранения растворов. Выбраны оптимальные режимы термической обработки тонкопленочных покрытий: сушка при 60° С в течение 30 мин и прокаливание при 800° С в течение 1 часа.

Работа выполнена в рамках гранта президента МК-771.2018.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борило Л.П., Лютова Е.С. Синтез и свойства биоактивных тонкопленочных материалов на основе систем SiO₂–P₂O₅–CaO и SiO₂–P₂O₅–CaO–TiO₂ // Неорганические материалы. – 2017. Т. 53, № 3. – С. 394–401.
2. Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФОТОЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ТИОСУЛЬФАТА СЕРЕБРА**

Д.Р. Итыгина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: dri4@tpu.ru

RESEARCH OF PHOTOLUTIC PRODUCT OF AQUEOUS SOLUTION OF SILVER THIOSUPHATE

D.R. Itygina

Scientific Supervisor: Docent, Ph.D. N.B. Egorov

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

E-mail: dri4@tpu.ru

***Abstract.** In this paper shown for the first time, that UV-radiation of aqueous solution of $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ formed structure Ag/Ag₂S, which is characterized by X-ray phase analysis, laser diffraction and electron microscopy.*

Введение. В последнее время значительные усилия были направлены на получения композитов металл-полупроводник. Гетеронаноструктура Ag/Ag₂S описывается структурой с востребованными свойствами в резистивных переключателях [1], фотодеградации загрязняющих веществ [2] и даже расщеплении воды [3]. Кроме этого данная гибридная структура обладает высокой химической и термической стабильностью, уникальными физико-химическими свойствами, что позволяет ее использовать в биомедицине в качестве антибактериальных агентов, биосенсорных зондов и фотокатализаторов, благодаря своим превосходным флуоресцентным свойствам [4]. Для получения Ag/Ag₂S используют лазерную абляцию мишени Ag в водном растворе с тиацетамидом [5], распыление серебра через пористые мембраны анодного оксида алюминия с последующей сульфидизацией [6], а также метод гидрохимического осаждения [7]. Известные методы получения гетеронаноструктур Ag/Ag₂S сложны, многостадийны и включают в себя длительные жесткие условия реакции и использование высокотоксичных прекурсоров серы.

В данной работе показано, что получить Ag/Ag₂S можно при фотохимическом разложении водного раствора тиосульфата серебра - $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$.

Экспериментальная часть. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ был получен согласно [8]. Выход продукта составил 89,6%.

Были приготовлены рабочие растворы $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ концентрацией 0,01 моль/л. Облучение проводили порционно, объем одной порции составлял 20 мл. Для облучения использовали следующие лампы: эксимерные лампы KгBr ($\lambda_{max} = 207$ нм) и KгCl ($\lambda_{max} = 222$ нм), ртутные лампы низкого (лампа ДКБУ-9, $\lambda_{max} = 254$ нм) и высокого (лампа ДРТ-125, $\lambda_{max} = 240-410$ нм) давлений.

Для осаждения наночастиц облученные растворы центрифугировали со скоростью 262000 об/мин. Затем однократно промывали водой и дважды спиртом, после высушивали в эксикаторе.

Результаты. Облучение раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ кварцевой лампой ДРТ-125 проводили 1 час, выход продукта составил 4,85%. Облучение раствора ртутной лампой низкого давления (лампа ДКБУ-9) протекало 30 минут, выход продукта составил 6,3%. Облучение растворов эксимерными лампами KrBr и KrCl также протекало 30 минут, выход продуктов составил 10% и 8,69%, соответственно. На рисунке 1 представлены зависимости изменения оптической плотности от времени облучения водного раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (при $\lambda_{\text{max}} = 300$ нм).

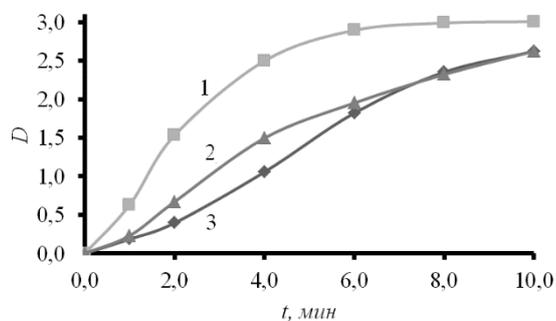


Рис. 1. Зависимость изменений оптической плотности от времени облучения водного раствора $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ (при $\lambda_{\text{max}} = 300$ нм): 1 - для эксимерной лампы KrCl ($\lambda_{\text{max}} = 222$ нм); 2 - для ртутной лампы низкого давления (лампа ДКБУ-9, $\lambda_{\text{max}} = 254$ нм); 3 - для эксимерной лампы KrBr ($\lambda_{\text{max}} = 207$ нм)

Исходя из опытных данных и полученного графика, можно сделать вывод, что использование кварцевой лампы ДРТ-125 является нерациональным и для опытов оптимально использовать KrCl-эксилампу.

В ходе работы при фотолизе водных растворов $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ были получены наночастицы, размеры которых были определены методом лазерной дифракции. При облучении в течение 8 минут были получены наночастицы Ag_2S со средним диаметром $d_{\text{cp}} \approx 80$ нм.

Полученные образцы изучались при помощи метода электронной спектроскопии. Электронные микрофотографии показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 3 мин) в растворе происходит формирование частиц, имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм. Элементный анализ, проведенный на поверхности полученных наночастиц, показал, что в растворе образуются как частицы Ag_2S , так и гетероструктурные частицы Ag/ Ag_2S . Результаты электронной спектроскопии приведены на рисунке 2.

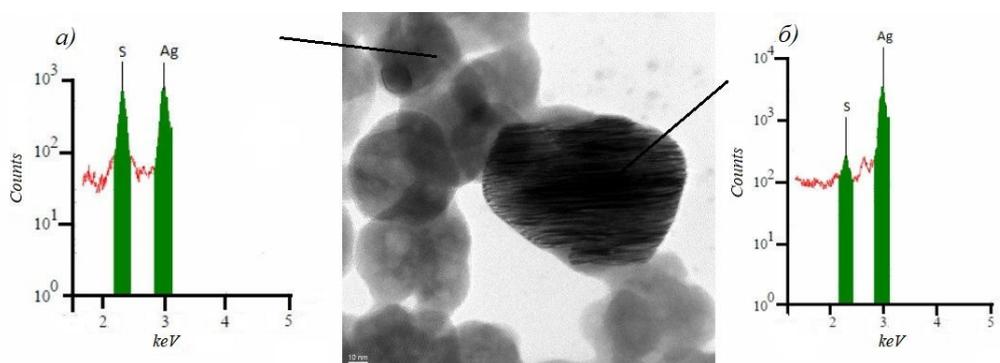


Рис. 2. Электронные микрофотографии наночастиц, образующихся при УФ-облучении $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ в течение 3 минут и их элементный анализ

Из рентгенофлуоресцентного спектра (рис. 2, а) видно, что содержание серебра и серы составляет 54,97% и 45,03%, соответственно; на рис. 2, б – 97,82% и 2,18%. Теоретическое содержание серы и серебра в данной структуре составляет 8,99% и 91,01%, соответственно. Данные значения подтверждают вывод о получении бинарного соединения состава Ag/Ag₂S.

Заключение. Гибридная структура Ag/Ag₂S обладает уникальными свойствами, что позволяет ее использовать во многих отраслях деятельности человека. Для ее получения используют множество методов, но все они сложны, многостадийны и включают в себя длительные жесткие условия реакции и использование высокотоксичных прекурсоров серы. Нами разрабатывается новый, одностадийный и безопасный способ получения данной наноструктуры.

В данной работе показано, что облучение водных растворов Na₃[Ag(S₂O₃)₂] приводит к образованию твердофазных продуктов состава Ag/Ag₂S.

Размеры и морфология полученного соединения были изучены методами электронной спектроскопии и лазерной дифракции. Электронные микрофотографии и диаграммы распределения наночастиц показывают, что в начальный момент времени (от 1 до 3 мин) в растворе происходит формирование частиц Ag₂S/Ag, имеющих сферическую форму и размеры от 20 до 100 нм.

Таким образом, предложен способ получения соединения Ag/Ag₂S с использованием УФ-облучения водных растворов Na₃[Ag(S₂O₃)₂], отличающийся от известных способов, тем, что позволяет легко регулировать скорость реакции образования наночастиц и осуществлять контроль за их размером.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bourret G.R., Lennox R.B. Electrochemical synthesis of Ag(0)/Ag₂S heterojunctions templated on pre-formed Ag₂S nanowires // *Nanoscale*. – 2011. – № 3. – P. 1838-1844.
2. Yang W., Zhang L., Hu Y., Zhong Y., Wu H.B., Lou X.W. Microwave-assisted synthesis of porous Ag₂S–Ag hybrid nanotubes with high visible-light photocatalytic activity // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2012. – № 51. – P. 11501-11504.
3. Li Y., Ye X., Ma Y., Qi L.M. Interfacial nanosphere lithography toward Ag₂S–Ag heterostructured nanobowl arrays with effective resistance switching and enhanced photoresponses // *Small*. – 2015. – № 11. – P. 1183-1188
4. Cova C.M., Zuliani A., Puente Santiago A.R., Caballero A., Munoz-Batista M.J., Luque R. Microwave-assisted preparation of Ag/Ag₂S carbon hybrid structures from pig bristles as efficient HER catalysts // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2018. – № 6. – P. 21516-21523.
5. Zhang H., Chen M., Wang D.M., Xu L., Liu X.D. Laser induced fabrication of mono-dispersed Ag₂S@Ag nano-particles and their superior adsorption performance for dye removal // *Opt. Mater. Express*. – 2016. – № 6. – P. 2573-2583.
6. Wang D., Liu L., Kim Y., Huang Z., Pantel D., Hesse D., Alexe M. Fabrication and characterization of extended arrays of Ag₂S/Ag nanodot resistive switches // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – № 98. – P. 98–100.
7. Садовников С.И. Гетеронаноструктура Ag₂S/Ag // *Письма в ЖЭТФ*. – 2017. – Т. 106., № 9. – С. 569-574.
8. Сильниченко В.Г. Комплексные соединения меди, серебра, золота и таллия с тиосульфатом // *Ученые записки*. – 1959. – № 84. – С. 124-127.

**ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВОВ В МИКРОДУГОВЫХ
БИОПОКРЫТИЯХ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВНЕШНЕГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ**

Е.А. Казанцева¹, Е.Г. Комарова²

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Ю.П. Шаркеев²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055

E-mail: kati10_96@mail.ru

**FORMATION OF PHASE AND ELEMENTAL COMPOSITION IN MICRO-ARC BIOCOATINGS
UNDER THE EXTERNAL ULTRASONIC INFLUENCE**

E.A. Kazanceva¹, E.G. Komarova²

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu. P. Sharkeev²

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

²Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, 2/4 Academicheskii pr., 634055

E-mail: kati10_96@mail.ru

Abstract. *The effect of the external ultrasounds (US) during the micro-arc oxidation (MAO) on the formation of phase and elemental composition in the calcium phosphate coatings was studied. The US leads to the increase of the Ca and P contents in the coatings and transformation from the X-ray amorphous structure to the amorphous-crystalline structure.*

Введение. Микродуговое оксидирование (МДО) является эффективным методом модификации поверхности металлических имплантатов из вентильных металлов и сплавов (титан, цирконий, магний и т.д.) оксидно-керамическими и кальцийфосфатными (КФ) покрытиями. МДО является довольно сложным процессом, сочетающим параллельные процессы химических и электрохимических реакций, а также диэлектрического пробоя, спекания, плавления, затвердевания и т.д. Наложение ультразвука (УЗ) на гальванические системы может привести к увеличению эффективной плотности тока оксидирования и изменению химических и физических свойств покрытий, нанесённых на поверхность металла [1]. Целью работы было исследование формирования фазового и элементного составов в микродуговых КФ покрытиях под влиянием внешнего УЗ воздействия.

Экспериментальная часть. Синтез КФ покрытий на образцы из титана марки ВТ1-0 проводили методом МДО на установке MicroArc-3.0 в электролите и при режимах, описанных ранее в работах [2,3]. Было получено три типа покрытий в зависимости от условий внешнего УЗ воздействия: 1) МДО-покрытия, полученные без внешнего УЗ; 2) МДО+НУЗ-покрытия, полученные в условиях внешнего непрерывного УЗ; 3) МДО+ИУЗ-покрытия, полученные при импульсном УЗ [2,3]. Элементный состав покрытий бы определен методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на приставке INCA к растровому электронному микроскопу (РЭМ, LEO EVO 50). Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 в Cu-K α излучении.

Результаты. Исследования методом ЭДС показали, что состав покрытий представлен следующими элементами: кислород, фосфор, кальций и титан (табл. 1). Карты распределения элементов на поверхности и в структуре покрытий представлены на рисунке 1. Ранее в работах [2,3] описано, что морфология поверхности всех типов покрытий представлена структурными элементами сферической формы (сферы) с внутренними открытыми порами. Исследования методом картирования показали, что все элементы распределены однородно по поверхности (рис. 1а). В то же время, покрытия имеют сложную иерархически-организованную структуру по толщине со множеством смежных микропор (0,5-15 мкм) и макропор (15-30 мкм) и однородным распределением элементов по толщине (рис. 1б).

Таблица 1

Элементный состав КФ покрытий

Режим нанесения Элемент ат. %	На поверхности покрытий			В структуре покрытий		
	МДО	МДО+ИУЗ	МДО+НУЗ	МДО	МДО+ИУЗ	МДО+НУЗ
О К α	76,4 ± 0,4	60,6 ± 0,9	60,7 ± 1,5	77,4 ± 0,6	71,6 ± 2,3	71,9 ± 0,4
Р К α	11,7 ± 0,2	22,8 ± 0,4	23,2 ± 0,6	11,6 ± 0,2	14,7 ± 1,0	15,0 ± 0,1
Са К α	3,5 ± 0,1	7,7 ± 0,3	7,9 ± 0,2	2,6 ± 0,1	4,5 ± 0,4	4,0 ± 0,1
Ti К α	8,4 ± 0,2	8,9 ± 0,3	8,2 ± 0,8	8,4 ± 0,3	9,3 ± 1,0	9,1 ± 0,4
Ca/P	0,29	0,34	0,34	0,23	0,30	0,27

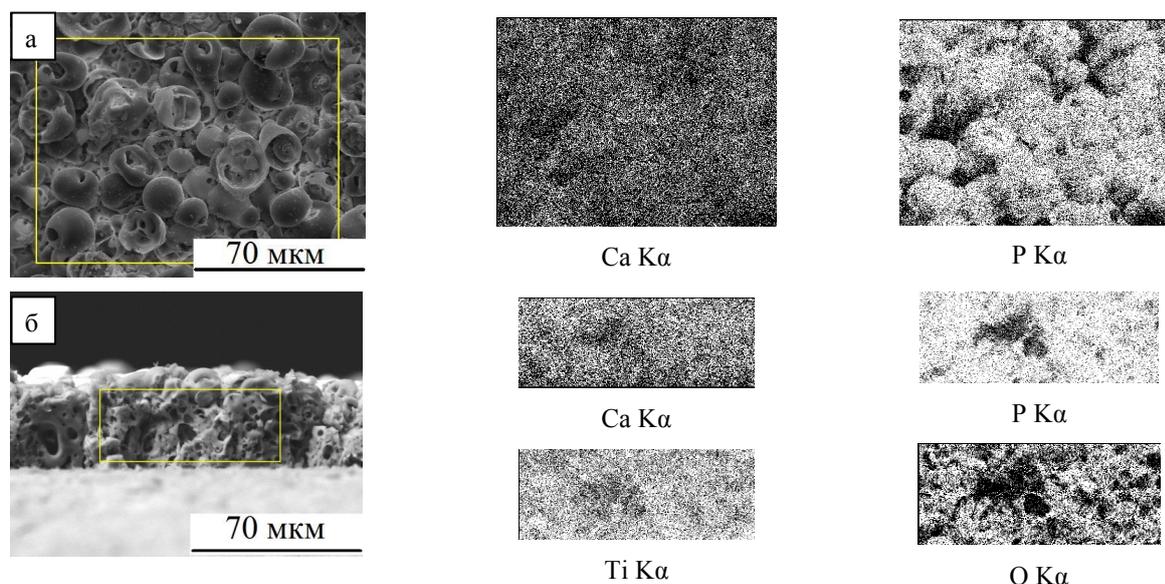


Рис. 1. РЭМ-изображения и карты распределения элементов Са, Р, Ti и О по поверхности (а) и по толщине КФ покрытий (б)

Из таблицы 1 видно, что приложение внешнего НУЗ или ИУЗ в процессе МДО приводит к значительному увеличению количества Са и Р на поверхности и в структуре покрытий и, как следствие, росту соотношения Са/Р от 0,23 до 0,30 по толщине и от 0,29 до 0,34 на поверхности покрытий. Это может быть связано с увеличением интенсивности микроискровых разрядов под действием УЗ колебаний и большему разогреву электролита. В результате этого повышается скорость электрохимических реакций и реакционная способность компонентов электролита, осаждающихся в покрытие.

РФА показал, что МДО-покрытия, сформированные без внешнего УЗ, находятся в рентгеноаморфном состоянии, о чем свидетельствует диффузное гало на малых углах $2\theta = 20-35^\circ$ (рис. 2). На рентгенограммах данных покрытий наблюдаются только рефлексы от подложки – фазы α -Ti (стандарт №44-1294). В то время, как покрытия, полученные в условиях внешнего НУЗ или ИУЗ, имеют аморфно-кристаллическую структуры. На рентгенограммах данных покрытий наряду с рефлексами от подложки появляются слабоинтенсивные рефлексы КФ фаз: β -пирофосфат кальция (β -Ca₂P₂O₇, стандарт №09-0346) и монетит (CaHPO₄, стандарт №09-0080). Это может быть связано с кристаллизацией аморфного КФ вещества в результате УЗ активации процесса МДО.

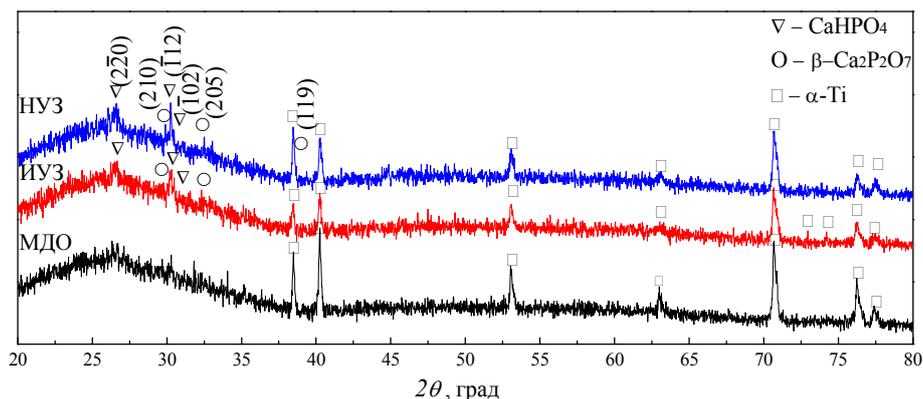


Рис. 2. Рентгенограммы КФ покрытий, осажденных методом МДО без внешнего УЗ воздействия, с ИУЗ воздействием и НУЗ воздействием

Заключение. Изучено влияние внешнего УЗ воздействия в процессе МДО на формирование фазового и элементного состава в КФ покрытиях. УЗ активация приводит к увеличению содержания Ca и P в покрытиях и трансформации от рентгеноаморфной структуры к аморфно-кристаллической структуре.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг., направление III.23.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dejiu S., Jindrui C., Guolong L., Donglei H., Lailei W., Haojie M., Yonghong X., He C., Yaqian Y., Effect of ultrasonic on microstructure and growth characteristics of micro-arc oxidation ceramic coatings on 6061 aluminum alloy // Vacuum. – 2014. - V. 9. - P. 143-148.
2. Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Казанцева Е.А., Шаркеев Ю.П. Влияние ультразвука в процессе микродугового оксидирования на формирование макропористой структуры в кальцийфосфатных покрытиях // Сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». Москва. 27-30 ноября 2018 г. Том II. – М: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 107-111.
3. Казанцева Е.А., Комарова Е.Г. Влияние ультразвука при микродуговом оксидировании на формирование структуры кальцийфосфатных покрытий // Сборник трудов Международной научно-технической молодежной конференции «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения», 26-30 ноября 2018 г., Томск, Россия. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2018. – С. 345-346.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРА K_2ZrF_6 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА
МАРКИ АК7ч**

Л.А. Казанцева¹, М.П. Калашников²

Научный руководитель: доцент, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: kazantseva2911@mail.ru

**EFFECT OF THE K_2ZrF_6 MADIFIER ON THE PHASE COMPOSITION OF ALUMINUM ALLOY
GRADE AK7ch**

L.A. Kazantseva¹, M.P. Kalashnikov²

Scientific Supervisor: Ph.D., Dr. I.A. Kurzina

¹National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: kazantseva2911@mail.ru

Abstract. *The result of aluminum alloy modification by the industrial modifier K_2ZrF_6 are present. The study of an alloy phase composition was carried out by modern methods of materials science. It was determined that the treatment of the alloy with the K_2ZrF_6 modifier in an amount of 0.2 wt.% based on the weight of the melt makes it possible to grind simultaneously the dendrites Al and eutectic (Al + Si).*

Введение. Алюминиевые сплавы нашли широкое применение во многих отраслях промышленности, благодаря низкой плотности, хорошей литейной способности и коррозионной стойкости. Поэтому, последнее время возрастает интерес исследователей к сплавам на основе Al-Si (силумины). Система Al-Si служит основой для большинства современных алюминиевых литейных сплавов. Тем не менее, их широкое использование в промышленности часто ограничено из-за присутствия в сплавах крупнокристаллических структур, состоящих из Al-твердого раствора и эвтектических фаз (мелкодисперсная смесь Al и Si). Известно, что структура формируемого сплава обуславливает прочностные характеристики и пластичность силуминов. При этом особое влияние на эксплуатационные характеристики оказывает морфология кристаллов кремния, формируемого при эвтектической и вторичной кристаллизации расплавов. В работах [1-7] показано, что при использовании модифицирующих смесей наблюдается измельчение дендритов Al, более равномерное их распределение, измельчение и изменение морфологии кристаллов Si в эвтектической смеси, что, в свою очередь, способствует улучшению механических свойств.

Экспериментальная часть. В работе исследовался алюминиевый сплав марки АК7ч (химический состав по ГОСТ 1583-93 [8]) в 2-х состояниях: 1) без добавления модифицирующей смеси (МС); 2) после введения МС, в количестве 0.2 масс.%. В качестве МС использовали промышленный модификатор K_2ZrF_6 . Плавку проводили в печах САТ-0,25 в стальных тиглях по принятой на предприятии технологии [9]. После

выдержки расплав отливали в кокиль. Современными методами материаловедения (рентгенофазовый анализ (РФА), «Shimadzu XRD6000»), оптическая микроскопия (ОМ) «Микроскоп Altami MET-1 C», сканирующая микроскопия (РЭМ) «Vega II LMU» с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (РЭДМА) «INCA Energy 350» и просвечивающая электронная дифракционная микроскопия (ПЭМ) «JEM-2100F») при ускоряющем напряжении 200 кВ с приставкой «JEOL» для энергодисперсионного спектрального микроанализа) выполнены исследования фазового состава сплава.

Результаты. Микроструктура исходного сплава АК7ч состоит из слабоветвленных дендритов Al, расположенной в междендритных пространствах грубодифференцированной эвтектики (Al + Si), и фаз α -Al₂FeSi, β -Al₅FeSi (рис.1 а). Обработка сплава АК7ч модификатором K₂ZrF₆ в количестве 0.2 масс.% от массы расплава при литье в стальной кокиль позволяет измельчить размер дендритов Al и эвтектику (Al + Si) (рис.1 б).

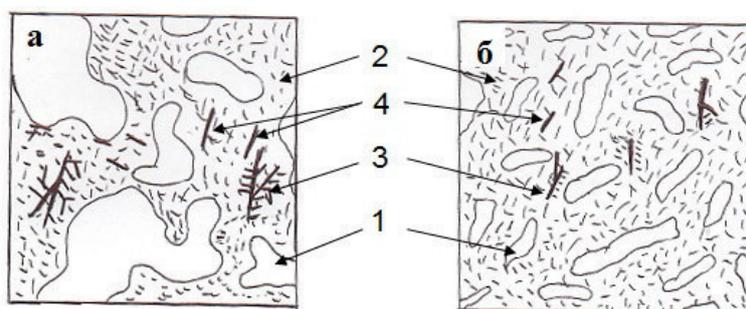


Рис.1. Схема фазового состава сплава АК7ч: а – исходный сплав; б – после введения 0.2 масс.% K₂ZrF₆.
Цифрами указаны фазы: 1 – дендриты Al, 2 – эвтектика (Al + Si), 3 – α -Al₂FeSi, 4 – β -Al₅FeSi

На рисунке 2 а, представлены результаты исследования методом ПЭМ образца исходного сплава (без введения модификатора). В образце присутствуют матричные зерна алюминия и включения кремния и железосодержащих фаз.

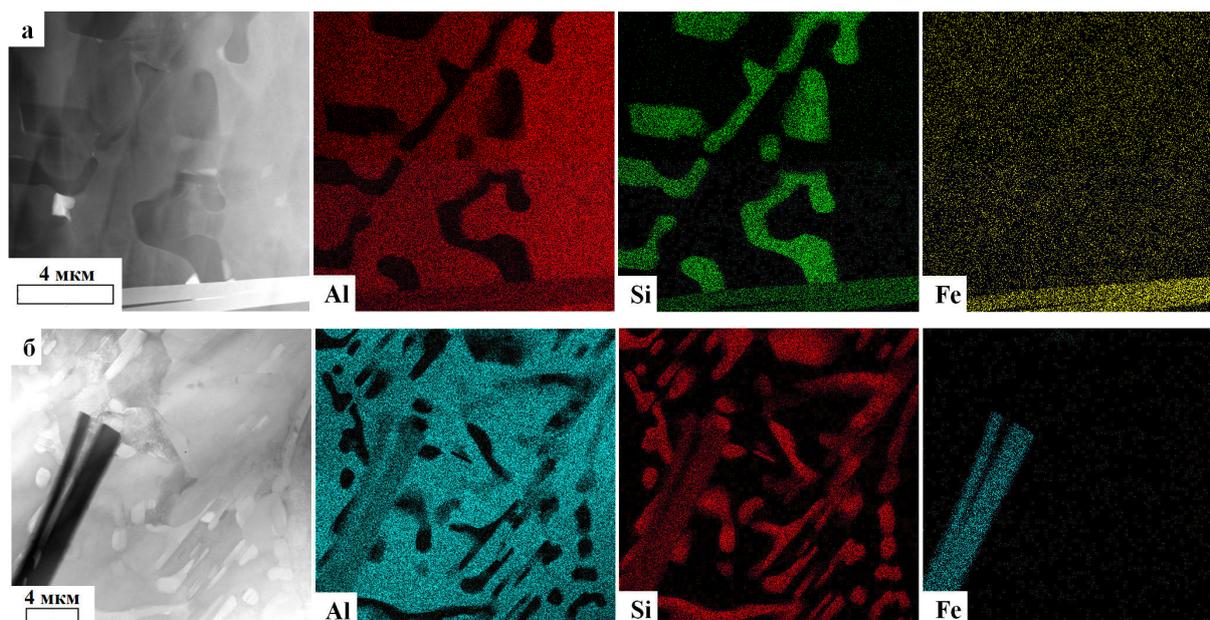


Рис.2. Светлопольное изображение и карта распределения элементов: а – исходный сплав АК7ч;
б – сплав АК7ч после введения 0.2 масс.% K₂ZrF₆.

Установлено, что обработка сплава АК7ч модификатором K_2ZrF_6 в количестве 0.2 масс.% от массы расплава позволяет измельчить включения кремния (рис.2 б).

В таблице 1 представлено количественное содержание основных элементов сплава.

Таблица 1

Количественное содержание элементов

Образец	Химические элементы, масс.%		
	Al	Si	Fe
Исходный сплав АК7ч	73.47	13.83	12.70
Сплав АК7ч + K_2ZrF_6	78.02	18.57	3.41

Как следует из таблицы 1, введение модификатора приводит к уменьшению содержания железа в сплаве. Это соответствует уменьшению объемной доли железосодержащих фаз в сплаве, что приведет к увеличению механических свойств (прочности) сплава.

Закключение. В результате проведенных исследований определена возможность применения K_2ZrF_6 в качестве модификатора основных фазовых составляющих структуры алюминий-кремниевый сплава. Установлено, что обработка таким модификатором в количестве 0.2 масс.% от веса расплава позволяет одновременно измельчить дендриты Al и эвтектику (Al + Si).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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%Si alloy // Journal of alloys and compounds. – 2013. – Vol. 577. P. 232–236
- El-Mahallawi I.S., Shash A.V., Amer A.E. Nanoreinforced cast Al-Si alloys with Al_2O_3 , TiO_2 and ZrO_2 nanoparticles // Metals. – 2015. – Vol. 5. N. 2. P. 802–821.
- 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 // Materials Letters. – 2009. Vol. 63. Iss. 9–10. – P. 815–818.
- Wang K., Jiang H.Y., Jia Y.W., Zhou H., Wang Q.D., Ye B., Ding W.J.. Nanoparticle-inhibited growth of primary aluminum in Al-10Si alloys // Acta Materialia. – 2016. – № 103. – P. 252–263.
- Nowak M., Bolzoni L., Hari Babu N. The effect of Nb-B inoculation on binary hypereutectic and near-eutectic LM13 Al-Si cast alloys // Journal of alloys and compounds. – 2015. – Vol. 641. – P. 22–29.
- Mohanty P.S., Gruzlesk J.E. Mechanism of grain refinement in aluminium // Acta metallurgica et Materialia. – 1995. – Vol. 43. – Iss. 5. – P. 2001–2012.
- Петров И.А., Ряховский А.П., Моисеев В.С., Бобрышев Б.Л., Шляпцева А.Д. Перспективы использования углеродсодержащего материала для обработки силуминов // Литейщик России. – 2016. – № 1. – С. 28–32.
- ГОСТ 1583-93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 2003.
- Технологическая инструкция. Приготовление и разливка сплава АК7ч. Томск: ОАО «НПЦ «Полус», 2013.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОПОРОШКОВ Al_2O_3+Ag М.А. Киселева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. С.Ю.Соковнин

Уральский федеральный университет имени Первого президента России Б.Н. Ельцина,

Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, 620016

E-mail: vereshhagina1997@mail.ru**OBTAINING AND STUDYING PROPERTIES OF COMPOSITE NANOPOWDERS Al_2O_3+Ag** M.A. Kiseleva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. S.Yu. Sokovnin

Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin, Russia, Ekaterinburg, Mira str.,

19, 620016

E-mail: vereshhagina1997@mail.ru

Abstract. *The principal possibility of the composite particles production by the radiation-chemical method was shown. The composite particles were obtained in the nanoscale range (60 – 80 nm) from aluminum oxide partially coated with silver. The coating percentage was from 2–3% to 16–40%. In addition, the biological activity of the nanopowder was investigated, what showed a high level of antibacterial activity.*

Введение. Последние годы активно изучают наночастицы (НЧ серебра, благодаря широкому спектру свойств: антимикробные [1], противоопухолевые [2], противовирусные [3], противогрибковые [4], а также фотокаталитические [5] и другие свойства.

Одним из применений НЧ серебра в медицине является их комбинация с различными веществами, позволяющими получить комплексное действие композита и экономию серебра. Известно, что сочетание наносеребра с противоопухолевыми лекарственными препаратами позволило увеличить уровень апоптоза раковых клеток, что может быть использовано для лечения рака [2]. Установлено, что при взаимодействии наносеребра с другими частицами (Fe_3O_4 , CaP) результатом стало увеличение антимикробной активности композита, позволяющее избежать адгезии к импланту, кроме того, при данном сочетании достигается высокая биосовместимость, повышаются минерализационные способности, что применяется для создания зубных имплантов и регенерации костей [6,7]. Найдено, что при комбинации наносеребра с антибиотиками выросла антимикробная способность, что может быть использовано для предотвращения особо устойчивых инфекций [3].

Целью работы является получение и изучение свойств оксида алюминия, покрытого серебром, а также оценка перспектив использования данной системы в медико-фармацевтической сфере.

Актуальность работы обусловлена необходимостью создания новых материалов для разработки новых методов лечения различных заболеваний и патологий, а также для развития биотехнологий. Исследуемый композитный нанопорошок (НП) оксида алюминия, покрытый слоем серебра, является перспективной системой для применения в медико-фармацевтической сфере.

Экспериментальная часть. Для первых экспериментов по покрытию серебром был выбран НП оксида алюминия. За основу была принята радиационно-химическая технология получения нанопорошка

серебра, при облучении наносекундным пучком электронов [8]. В эксперименте использовался раствор на основе сорбита (шестиатомный спирт), 69 г сорбита растворили в 100 мл дистиллированной воды, далее в полученный раствор добавили 0,6 г нитрата серебра и 0,7 г оксида алюминия. Полученная суспензия облучалась в чашках Петри по 25 мл на наносекундном ускорителе электронов УРТ-0,5 (500 кВ, 200 А, 60 нс, потребляемая мощность 5 кВт) [8], поглощенная доза составила 37,4 кГр.

Оценка антибактериальной способности проводилась путем подсчета с помощью камеры Горяева и световой микроскопии живых (неокрашенных) и погибших (окрашенных) дрожжей. В дальнейшем будет выполнена оценка фотокаталитической способности НП для потенциального применения в качестве материала для обеззараживания воды.

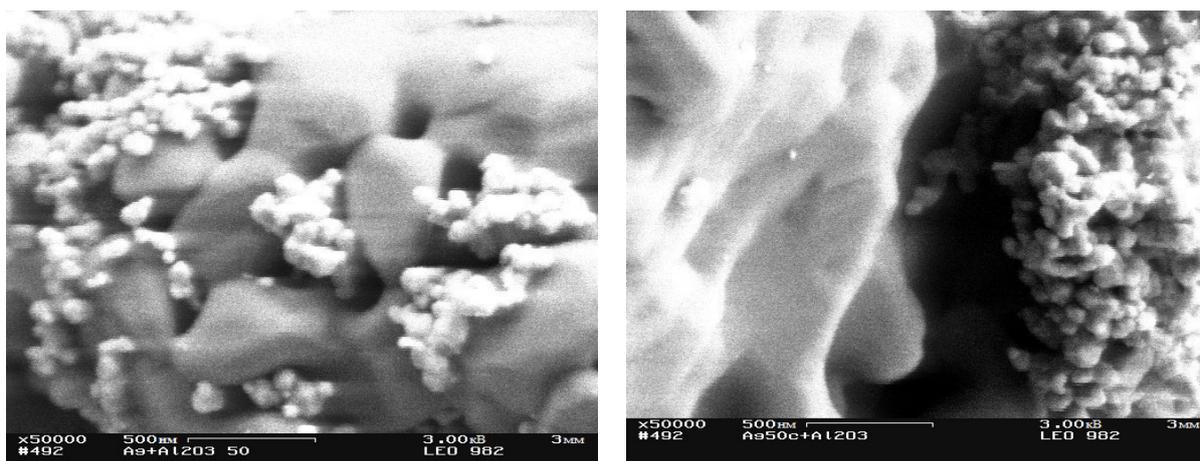
Результаты. После облучения, раствор был разделен на 2 части при этом время осаждения НЧ серебра на основу занимало 15 часов, в другой 4 суток. После выдержки раствор сливали, а полученные порошки ($Ag50c+Al_2O_3$ – порошок при первом режиме осаждения и $Ag+Al_2O_3$ – при втором) промывали дистиллированной водой (три раза) и сушили.

Таблица 1

Результаты EDX анализа

Образец	Элемент	Тип линии	Вес, %	Атом, %
$Ag+Al_2O_3$	O	К серия	31,92 (0,17)*	53,64
	Al	К серия	39,00 (0,17)*	39,04
	Ag	L серия	29,23 (0,25)*	7,32
	Сумма:		100,00	100,00
$Ag50c+Al_2O_3$	O	К серия	42,50 (0,13)*	55,81
	Al	К серия	46,85 (0,14)*	41,25
	Ag	L серия	10,64 (0,17)*	2,95
	Сумма:		100,00	100,00

* – погрешность измерений.



а

б

Рис. 1. TEM (transmission electron microscopy – трансмиссионная электронная микроскопия) фото нанопорошков: а – $Ag+Al_2O_3$, б – $Ag50c+Al_2O_3$

Структурные свойства и состав порошков аттестовывались на электронном микроскопе LEO 982 с приставкой Oxford instruments X-Max. Результаты микроскопического и EDX-анализов (energy-dispersive X-ray spectroscopy – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия) приведены на рис. 1 и в Таблице 1.

Из рис. 1 видно, что средний размер частиц для порошка $\text{Ag}+\text{Al}_2\text{O}_3$ составил 80 нм, для $\text{Ag50с}+\text{Al}_2\text{O}_3$ – 50 нм. Также видно, что на некоторых участках серебро покрывает почти всю поверхность НЧ оксида алюминия, на других участках покрытие произошло частично. Доля серебряного покрытия для порошка $\text{Ag}+\text{Al}_2\text{O}_3$ составила от 16 до 40%, для $\text{Ag50с}+\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2–3%.

Оценка биологической активности полученных композитов показала высокую антибактериальную способность, которая превышает свойства оксида алюминия и нитрата серебра при отдельном воздействии на дрожжи. Как и ожидалось увеличение концентрации композитного НП уменьшало процент дрожжевых клеток: при введении 10 мкг/мл погибло приблизительно 50% клеток, при увеличении концентрации до 30 мкг/мл – 86%.

Заключение. Установлена достаточно высокая эффективность используемого способа получения композитных НЧ, а также возможность управления процессом осаждения и видом серебряного покрытия, обволакивающего оксид алюминия, путем изменения времени осаждения.

Также выявлена высокая антибактериальная способность НП, проверенная на дрожжах. Дальнейшие исследования биологической активности и оценка цитотоксичности позволят определить спектр применения композитного НП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salomoni R., Léo P., Montemor A., et al. Antibacterial effect of silver nanoparticles in *Pseudomonas aeruginosa* // *Nanotechnology, Science and Applications*. – 2017. – V. 10. – P. 115–121.
2. Yuan Y., Peng Q., Gurunathan S. Silver nanoparticles enhance the apoptotic potential of gemcitabine in human ovarian cancer cells: combination therapy for effective cancer treatment // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 6487–6502.
3. Long Y., Hu L., Yan X., Zhao X., et al. Surface ligand controls silver ion release of nanosilver and its antibacterial activity against *Escherichia coli* // *International Journal of Nanomedicine*. – 2017. – V. 12. – P. 3193–3206.
4. Rónavári A., Igaz N., Gopisetty M., et al. Biosynthesized silver and gold nanoparticles are potent antimycotics against opportunistic pathogenic yeasts and dermatophytes // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 695–703.
5. Tanori J., Vargas D. et al. // *Metallic and bimetallic nanoparticles supported on mesoporous materials: photocatalytic and degradation properties* / Abstract book of the BIT's 8th Annual World Congress of Nano Science & Technology (Nano S&T-2018), October 24-26, 2018, Germany, p. 112
6. Yang Y., Ren S., Zhang X., et al. Safety and efficacy of PLGA(Ag-Fe₃O₄)-coated dental implants in inhibiting bacteria adherence and osteogenic inducement under a magnetic field // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 3751–3762.
7. Jin S., Li J., Wang J., Jiang J., et al. Electrospun silver ion-loaded calcium phosphate/chitosan antibacterial composite fibrous membranes for guided bone regeneration // *International Journal of Nanomedicine*. – 2018. – V. 13. – P. 4591–4605.
8. Kotov Yu.A., Sokovnin S.Yu., Balezin M.E. YPT-0.5 repetitive-pulse nanosecond electron accelerator // *Instruments and Experimental Techniques*. – 2000. – V. 43., №1 – P. 102–105.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТНЫХ
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ МДО**

М.А. Ковтунов¹, А.А. Ракина²

Научный руководитель: профессор, д.м.н. Е.Г. Чурина^{1,3}, доцент, к. ф.-м. наук С.И. Твердохлебов²

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050

³Сибирский государственный медицинский университет,
Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: mikhailkovtunov@gmail.com

**STUDYING OF THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE ANTIBACTERIAL
CALCIUM PHOSPHATE COATINGS CREATED BY PEO METHOD**

M.A. Kovtunov¹, A.A. Rakina²

Scientific Supervisor: Prof. Ph.D. E.G. Churina^{1,3}, Assoc. Prof. Ph.D. S.I. Tverdokhlebov²

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

²Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

³Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscow str., 2, 634050

E-mail: mikhailkovtunov@gmail.com

Abstract. *In the present study, biologically active antibacterial coatings based on calcium phosphate (CaP) and polycaprolactone with the addition of chloramphenicol as a model drug have been created. Several physical-mechanical properties have been evaluated such as adhesion strength, hydrophilicity, surface morphology, coating thickness. The results have shown that polycaprolactone addition increases the adhesion strength and elasticity of CaP coating. Images received during scanning electron microscopy demonstrated high surface to volume ratio of CaP coating. The thickness of coating has been increased after addition of polycaprolactone and chloramphenicol compared to unmodified CaP surface. High porosity, better elasticity and stable antibacterial activity make proposed composite coatings a perspective material for bone replacement surgery.*

Введение. Поиск решений для ускорения регенерации костной ткани и устранения инфекций, возникающих в процессе имплантации, являются ключевыми задачами травматологии и ортопедии. Эффективным её решением является модификация поверхности имплантата так называемыми активными покрытиями, содержащими бактерицидный агент. Одним из вариантов такой модификации является нанесение кальций-фосфатных покрытий, содержащих антибиотик [1] (в данной работе – хлорамфеникол). Ввиду схожести физико-механических свойств фосфата кальция с основным компонентом костей – гидроксипатитом – он представляет собой привлекательный материал для изготовления покрытий, своей высокой биологической совместимостью стимулируя восстановление ткани, в то время как антибиотик подавляет возбудителей инфекции. Подобные покрытия наносят на

модифицируемую поверхность с помощью микродугового оксидирования (МДО). Существенным недостатком является пониженная адгезионная прочность фосфата кальция, нанесённого методом МДО, приводящая к быстрому износу покрытия, в результате чего степень остеоинтеграции со временем сокращается, а высвобождение лекарственного средства происходит неравномерно. В качестве решения этой проблемы предлагается добавление к фосфату кальция полимерного соединения [2], который, по предположению, должен улучшить механические свойства покрытия. В данной работе в качестве связывающего агента был выбран биоразлагаемый полимер – поликапролактон, а в качестве модельного лекарственного средства – хлорамфеникол, антибиотик широкого спектра действия. Целью данной работы было исследовать влияния пропитки смесью полимера и лекарственного средства на адгезию фосфата кальция к титановой подложке, а также изучить антибактериальную активность покрытия.

Экспериментальная часть. Образцы, являвшиеся основой для нанесения покрытия, представляли собой титановые диски диаметром 10 мм и толщиной 2-3 мм. Формирование кальций-фосфатных покрытий методом микродугового оксидирования проводилось в насыщенном растворе СаО в 10% H_3PO_4 с дополнением дисперсионной фазой гидроксиапатита с размером частиц до 70 мкм. Покрытие сформировано при напряжении 190 В со скоростью подъема напряжения 3 В/сек, с частотой следования импульсов 50 Гц и длительностью импульса 9,7 мс в течение 20 минут. Процесс проведён при температуре 15°C. Для пропитки образцов использовались 2 масс.% растворы поликапролактона (ПКЛ) (Sigma Aldrich, Германия) в гексафторизопропанол (ГФИП) (ЭКОС - 1, Россия) с добавлением 5, 15 и 25 масс.% (от массы сухого полимера) порошка хлорамфеникола (Фармстандарт, Россия). Введение полимерного компонента в покрытие производилось методом простой пропитки при постоянном ультразвуковом (22 кГц) воздействии в течение 5 минут. Исследования морфологии поверхности скаффолдов до и после обработки проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA 3 (TESCAN, Чехия). Толщина определялась путем изучения скола покрытия. Исследование адгезионных свойств полученных покрытий производилось методом контролируемого нанесения царапины на образец при помощи алмазного индентора на приборе Micro-Scratch Tester MST-S-AX-0000 (CSM Instruments SA, Швейцария). Нагрузка от 0 до 30 Н. Определена нагрузка, соответствующая началу деформации покрытия и полному его разрушению.

Результаты. Микрофотографии поверхностей образцов представлены на рисунке 1.

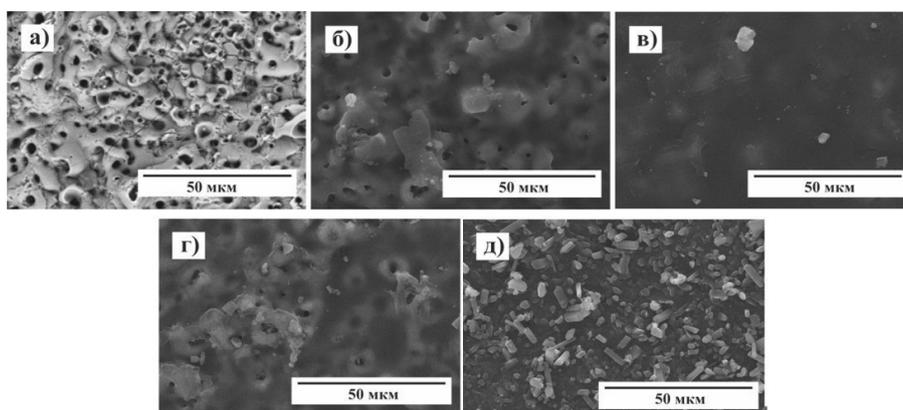


Рис. 1. СЭМ изображения образцов титана с МДО (а), титана с МДО и поликапролактоном (б), а также с добавлением 5 масс.% (в), 15 масс.% (г) и 25 масс.% (д) хлорамфеникола

Покрyтия, полученные методом МДО до пропитки полимером с лекарством, обладают ярко выраженной пористой структурой. При введении в структуру поликапролактона наблюдается сглаживание рельефа поверхности, а при наличии в составе пропитывающей смеси лекарства на поверхности становятся видны кристаллы хлорамфеникола. С увеличением содержания лекарства размер и количество кристаллов также увеличивается и достигает максимума при содержании 25 масс. % хлорамфеникола в образце (рисунок 1д).

Измеренные толщины и результаты исследования адгезионных свойств образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Средние толщины покрытий для всех групп исследуемых образцов, нагрузка индентора, необходимая для деформации и разрушения покрытий исследуемых образцов

№ группы	Тип материала	Толщина, мкм	Нагрузка, Н	
1	Ti МДО	26,03±0,21	3,55±3,39	20,66±1,86
2	Ti МДО PCL	39,69±1,21	4,64±2,48	15,79±3,78
3	Ti МДО PCL Chl 5%	30,46±1,75	11,10±5,60	21,92±3,61
4	Ti МДО PCL Chl 15%	58,20±7,93	15,40±3,37	21,83±2,39
5	Ti МДО PCL Chl 25%	60,57±9,34	13,66±4,32	21,67±3,26

Как можно видеть из таблицы 1, толщины покрытий варьируются от 26 до 60 мкм, увеличиваясь при добавлении полимера и хлорамфеникола с повышением концентрации последнего. Значение нагрузки, необходимое для начала деформации покрытия, возрастает при переходе от стандартного кальций-фосфатного покрытия к покрытию, содержащему поликапролактон. При дальнейшем переходе к покрытиям с поликапролактоном и антибиотиком значение нагрузки вновь увеличилось. Таким образом, можно судить о повышении адгезионной прочности и эластичности покрытия.

Выводы. В результате проведённой модификации поликапролактоном кальций-фосфатного покрытия возросла его адгезионная прочность. Наибольшая адгезионная прочность наблюдается для образцов покрытия с концентрацией хлорамфеникола, равной 15 масс.% от массы полимера. При данном составе нагрузка, необходимая для разрушения покрытия, возросла на 11,85 Н. С ростом концентрации антибиотика наблюдается повышение числа кристаллов на поверхности покрытия.

Исследование выполнено в Томском политехническом университете и поддержано Министерством образования и науки Российской Федерации, Федеральная целевая программа (соглашение №14.575.21.0140, уникальный идентификатор RFMEFI57517X0140).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Romanò C. L. et al. Antibacterial coating of implants in orthopaedics and trauma: a classification proposal in an evolving panorama //Journal of orthopaedic surgery and research. – 2015. – Т. 10. – №. 1. – С. 157.
2. Roohani-Esfahani S. I. et al. The influence hydroxyapatite nanoparticle shape and size on the properties of biphasic calcium phosphate scaffolds coated with hydroxyapatite–PCL composites //Biomaterials. – 2010. – Т. 31. – №. 21. – С. 5498-5509.

**ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ
ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ЖЕЛЕЗА, В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ**

Д.Р. Корсакова, Д.О. Шарко

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. А.В. Шабалина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: daryasharko29@gmail.com

**EVALUATION THE SUPERCAPACITIVE PROPERTIES OF THE MATERIALS OBTAINED
BY PULSE LASER ABLATION OF IRON**

D.R. Korsakova, D.O. Sharko

Scientific Supervisor: Dr. A.V. Shabalina

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

E-mail: daryasharko29@gmail.com

***Abstract.** Supercapacitors are the new type of energy storage devices that have several advantages such as high power density and minimal degradation in charge-discharge process. In this work, the possible application of the powders based on iron oxides obtained by pulsed laser ablation in supercapacitors was studied. It was shown that the suggested powders potentially might be applied as electrode materials in supercapacitors.*

Введение. Проблема продолжительного, надежного и экономически выгодного накопления и сохранения энергии является крайне актуальной. В данный момент наиболее широко используемыми устройствами являются аккумуляторы и гальванические элементы. Заменой им может стать новый вид энергосберегающих устройств – суперконденсаторы. Суперконденсаторами называют электрохимические устройства, способные накапливать, хранить и высвободить энергию благодаря наличию двойного электрического слоя на границе раздела электрода и электролита (в виде связанного заряда – нефарадеевские системы) и/или за счет фарадеевских механизмов (псевдо-емкость) [1]. Они отличаются высокими удельными мощностями, высокой скоростью заряда-разряда и малой деградацией материала на протяжении большого числа циклов. В качестве электродных материалов используют наноразмерные оксиды переходных металлов (MnO_2 , Co_3O_4 , NiO , Fe_2O_3 и др.). Популярными являются оксиды железа [2]. Применяемые материалы могут иметь различную эффективность в зависимости от структуры и свойств, которые определяются их составом и методом получения. Используется большое количество методов (золь-гель синтез, *in situ* полимеризация, со-осаждение, гидротермальный синтез [3]). В данной работе изучаются оксиды железа, полученные методом импульсной лазерной абляции. Метод позволяет получать достаточно чистые материалы различного фазового состава и структуры в зависимости от условий получения [4], а также с высокой удельной поверхностью, что должно способствовать возрастанию емкости суперконденсатора. В данной работе была поставлена цель изучить возможность использования наночастиц, полученных импульсной лазерной абляцией железа в воздухе и последующей термообработкой, в качестве электродного материала для суперконденсаторов.

Материалы и методы. Наночастицы были получены сфокусированным излучением Nd:YAG лазера LOTIS ТП LS-2131М-20 (Белоруссия) по методике, описанной в [4]. Исследования проводили с образцами железа, полученными в атмосфере воздуха (образец Fe-исх.) и после отжига в течение 4 часов в муфельной печи SNOL 6.7/ 1300 (Литва) при температурах 200-500°C (образцы Fe-200, Fe-300, Fe-350, Fe-400, Fe-450, Fe-500). Микрофотографии наночастиц были получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Philips CM 12 (Нидерланды). Измерения проводились на электрохимической станции CH-600, CH Instruments (США). Рабочий электрод был приготовлен механическим смешением образца (30%) с порошком спектрально чистого графита (40%) и вазелином (30%). Микрофотографии поверхности электродов были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Vega 3Н, Tescan (Чехия). Использовалась трех-электродная ячейка, состоящая из рабочего пастового электрода, хлорид-серебряного (1 М KCl) электрода сравнения, и платинового вспомогательного электрода. Регистрировались циклические вольтамперограммы (ЦВА) при различных скоростях развертки потенциала (10-500 мВ/с) в 3 М КОН и 1 М Na₂SO₄. Удельная емкость рассчитывалась через площадь под кривой заряжения на вольтамперограмме образца.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 представлены ПЭМ-изображения для наночастиц образцов Fe-исх и Fe-500. Исходный образец представлен тремя видами структур – ламелями (двумерными пластинчатыми образованиями), скрученными ламелями и сферическими наночастицами (рисунок 1а). Распределение частиц по размерам широкое, а частицы имеют четко прорисованные границы. Частицы образца Fe-500 крупнее, обладают более однородной структурой, «сливаются» друг с другом, границы трудноразличимы (рисунок 1б). Предполагается, что это связано с реструктурированием при термообработке [4]. На СЭМ-изображении, полученном в режиме z-контраста, для УПЭ с образцом Fe-500 (рисунок 2) видно, что поверхность электрода содержит мелкие более яркие частицы оксида, которые равномерно распределены вокруг более крупных и темных частиц графитового порошка.

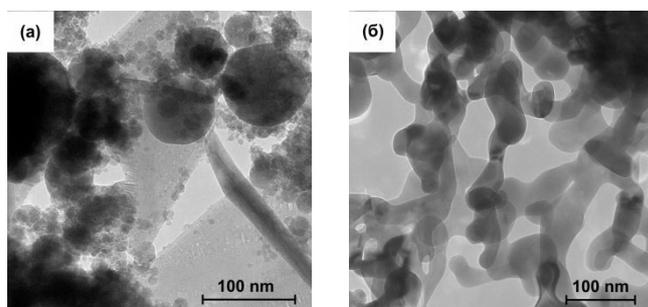


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц оксидов железа, полученных методом лазерной абляции, для (а) образца Fe-исх (б) образца Fe-500

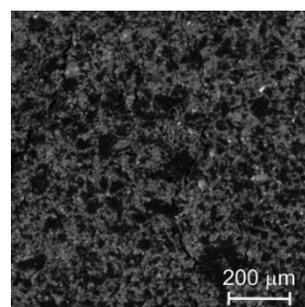


Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности пастового электрода с образцом Fe-500

На рисунке 3 для примера представлены вольтамперограммы для Fe-500, полученные при скоростях изменения потенциала 10, 50, 80, 100, 200, 300 и 500 мВ/с в 3 М растворе КОН. Заметно возрастание площади под графиком вольтамперных кривых, что характерно для материалов со свойствами конденсатора. Для всех образцов проведена оценка емкости материала, измеренной в растворе 1 М Na₂SO₄ (таблица 1). Результаты получены в фиксированных условиях, что позволяет сравнивать их между собой. Можно отметить, что самая высокая удельная емкость наблюдается у

образца Fe-500. Значения емкости для большей части образцов в одном порядке. Наименьшую величину продемонстрировал образец, термо-обработанный при 200°C.

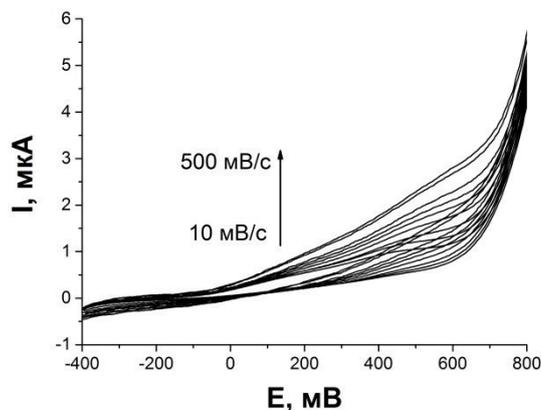


Рис. 3. ЦВА для образца Fe-500 при разных скоростях развертки потенциала в 3 МКОН

Таблица 1

Оценочные значения удельной емкости материалов (из данных ЦВА при 10 мВ/с)

Образец	C	Fe-исх	Fe-200	Fe-300	Fe-350	Fe-400	Fe-450	Fe-500
C, Ф/см ²	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$8,8 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-3}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$

Заключение. Материалы, полученные лазерной абляцией железа, в электрохимическом процессе продемонстрировали поведение, характерное для материалов со свойствами суперконденсаторов. Были оценены величины их удельной емкости. Наибольшую удельную емкость из изученных материалов показал образец Fe-500. Таким образом, полученные материалы потенциально могут использоваться для создания электродов для суперконденсаторных систем.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект №3.9604.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Conway B.E. Electrochemical Supercapacitors. Scientific Fundamentals and Technological Applications – N.Y.: Kluwer Academic. Plenum Publ., 1999. – 698 p.
2. Prasanna B.P., Avadhani D.N., Raghu M.S., et.al. Synthesis of polyaniline/ α -Fe₂O₃ nanocomposite electrode material for supercapacitor applications // Materials Today Communications. – 2017. – V. 12. – P. 72–78.
3. Poonam, Sharma K., Arora A., Tripathi S.K. Review of supercapacitors: Materials and devices // Journal of Energy Storage. – 2019. – V. 21. – P. 801–825.
4. Svetlichnyi V.A., Shabalina A.V., Lapin I.N., et.al. Study of iron oxide magnetic nanoparticles obtained via pulsed laser ablation of iron in air // Applied Surface Science. – 2018. – V. 462. – P. 226–236.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МОНОМЕРОВ ЛАКТИДА, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В.В. Кревсун, К.В. Лазарев, Н.Л. Килин

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.Н. Волгина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vkrevsun@gmail.com

POLYMERIZATION OF THE LACTIDE MONOMERS OBTAINED BY THE THERMOCATALYTIC METHOD

V.V. Krevsun, K.V. Lazarev, N.L. Kilin

Scientific Supervisor: Associate Professor, PhD in Chemistry T.N. Volgina

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: vkrevsun@gmail.com

***Abstract.** This article is devoted to the analysis of the feasibility of recycling of polymer wastes based on polylactide in order to reuse the monomer for polymerization and to the assessment of the impact of different catalysts and their concentration on the polymer yield.*

Введение. Значительную роль в современной промышленности, главным образом в производстве упаковочных материалов, играют биоразлагаемые полимеры. Наиболее широко используемым биоразлагаемым пластиком является полилактид [1] – линейный алифатический полиэфир молочной кислоты (рис. 1).

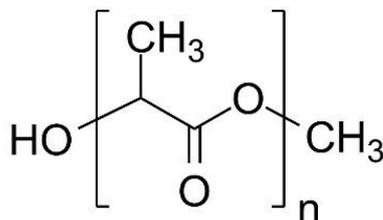


Рис. 1. Структурная формула полилактида

Полилактид (ПЛА) производят из возобновляемого растительного сырья [2]. Благодаря таким свойствам, как биосовместимость и биоразлагаемость, данный полимер применяется в медицине в качестве шовного материала, материала для имплантатов, в системах контролируемой доставки лекарственных препаратов в организм [3]. Однако следует отметить, что цена данного материала достаточно высока из-за особенностей его производства. Одним из путей снижения стоимости полилактида является вторичная переработка отходов на его основе.

Цель работы заключалась в проведении процесса полимеризации лактида, полученного ранее из отходов на основе ПЛА, и в количественной и качественной характеристике продукта в зависимости от используемого катализатора.

Экспериментальная часть. Высокомолекулярный полилактид образуется при полимеризации циклического диэфира молочной кислоты (полимеризация с раскрытием цикла). На первом этапе работы

с целью получения лактида была проведена термokatалитическая деструкция полимерных отходов (рис. 2) при температуре 250 °С и давлении 10 мбар.

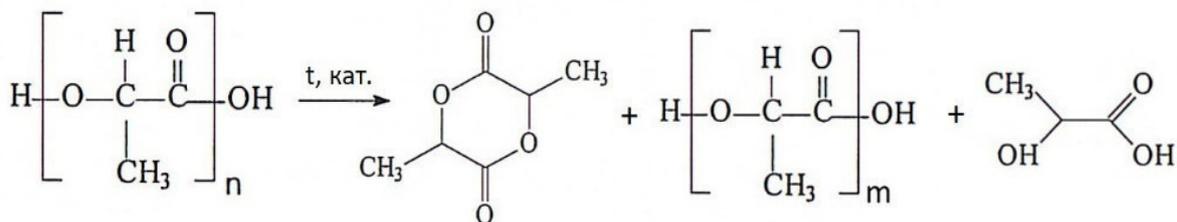


Рис. 2. Схема реакции термokatалитической деструкции ПЛА

При использовании в качестве катализатора ZnO выход лактида составил 25,5 %, в присутствии Sn(Oct)₂ – 56,8 %. Методом измерения угла вращения плоскости поляризации света определили, что 99 % лактида составляет *L*-изомер. Продукт был идентифицирован по температуре плавления и данным ИК-спектроскопии.

На следующем этапе работы была проведена полимеризация полученного мономера (рис. 3) на роторном испарителе.

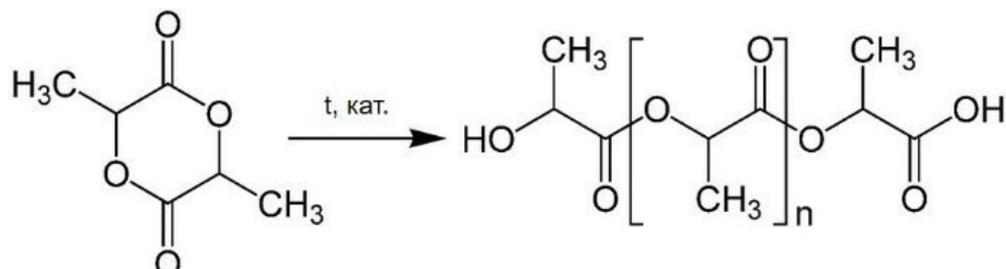


Рис. 3. Схема реакции полимеризации лактида

В качестве катализаторов так же были выбраны ZnO и Sn(Oct)₂. Полимеризацию проводили при постепенном повышении температуры и давления. Параметры процесса приведены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры процесса полимеризации

Время, мин	Температура, °С	Давление, мбар	Обороты, об/мин
0 - 30	120	30-105	60
30 - 70	140	150	50-60
70 - 130	160	300	40-60
130 - 220	170	450	30-40
220 - 370	180	600	20-40

Для очистки продукта от низкомолекулярных примесей (молочная кислота, лактид, олигомер молочной кислоты) провели его переосаждение в этаноле, предварительно растворив в хлороформе.

Результаты. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 2.

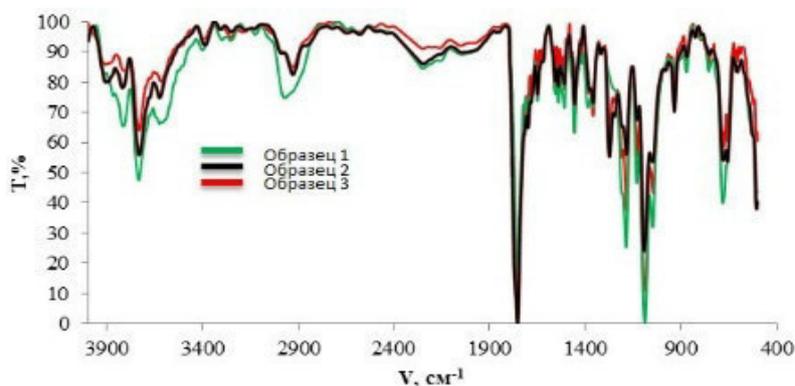
Таблица 2

Зависимость характеристик полимера от состава катализатора

Катализатор / концентрация, % масс.	ZnO / 1,01	Sn(Oct) ₂ / 1,03	Sn(Oct) ₂ / 1,09	Sn(Oct) ₂ / 2,26
Выход полимера, % масс.	8,4	73,4	67,7	58,4
Температура плавления, °С	138,1	148,3	147,6	146,7
Количество низкомолекулярных компонентов, % масс.	91,1	32,4	30,5	23,8

При полимеризации лактида в присутствии ZnO выход высокомолекулярной составляющей достиг лишь 8,4 %, в основном же образовался олигомер молочной кислоты. С учетом того, что соединения цинка менее токсичны, чем октоат олова, полученный олигомер можно применять в медицине, к примеру, для изготовления капсул лекарственных препаратов. Катализатор Sn(Oct)₂ позволяет получить высокомолекулярный ПЛА, который может быть использован в том числе и для производства упаковки, со значительно большим выходом. Как показали результаты эксперимента, процент выхода варьируется в зависимости от количества взятого катализатора. В случае, когда масса Sn(Oct)₂ составляла 1,03 % от массы лактида, удалось достичь выхода 73,4 %.

Строение ПЛА было подтверждено данными ИК-спектроскопии (рис. 4).

*Рис. 4. ИК-спектры образцов ПЛА, полученных в присутствии Sn(Oct)₂*

Выводы. Проведенные исследования показали, что лактид, образующийся в результате термокаталитической деструкции отходов на основе ПЛА, можно вновь полимеризовать с выходом, достигающим 73 %. Наиболее эффективным катализатором процесса является октоат олова. Выход продукта в значительной степени определяется соотношением масс катализатора и лактида в исходной смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кадырова А.Т., Хайруллин Р.З. Обзор современного рынка биоразлагаемых полимерных материалов // Научный альманах. - 2017. - № 3-3 (29). - С. 394–397.
2. Белов Д.А. Биоразлагаемый полимер полилактид // Наука и инновации. - 2013. - Т. 9, № 127. - С. 21–23.
3. Легонькова О.А., Асанова Л.Ю. Линейные полиэфиры в современной медицине // Высokотехнологическая медицина. - 2017. - Т. 4, № 1. - С. 16–31.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОБАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ
КОБАЛЬТА(II)**А.П. Лакеев

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.М. Коротченко

Национальный исследовательский Томский Государственный Университет,

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

E-mail: lakeevs@mail.ru**EXAMINATION OF THE THIOBARBITURIC ACID WITH COBALT(II) IONS INTERACTION**A.P. Lakeev

Scientific Supervisor: Asst. Prof., PhD N.M. Korotchenko

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

E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. The stability constants of biligand deprotonated (β_2) and monoprotinated (β_{12}) complex particles were determined in an aqueous solution via pH-metry at ionic strength $I = 0.1$ (NaCl) and temperature $T = 20$ °C. The complexation in the researched systems is confirmed by the comparison of thiobarbituric acid (H_2L) and Co^{2+} - H_2L titration curves. The constants were calculated in the pH range 2.5–3.3. Besides, cobalt(II) cations hydrolysis and thiobarbiturate anions protonation were taken into account.

Введение. Тиобарбитуровая кислота (H_2 thioBar) является родоначальником целого класса лекарственных препаратов – тиобарбитуратов, обладающих выраженными седативными, анестезирующими, антисклеротическими, противовоспалительными и бактериостатическими свойствами. Наиболее известными из них являются тиопентал натрия, тиобарбитал, тиобутабарбитал, тиалбарбитал и метитурал. На практике она находит широкое применение в экспериментальной и клинической фармакологии при колориметрическом определении малонового диальдегида, являющегося продуктом перекисного окисления липидов. В свою очередь тиобарбитуровая кислота является производным барбитуровой кислоты: кетонная группа в положении 2 замещена на тионную (рис. 1).

Комплексные соединения, содержащие кислоту в составе лиганда, обладают специфическими биологическими свойствами. Установлено, что ее комплекс с оловом(IV) проявляет антибактериальную и противораковую активность [1]. Кроме того, тиобарбитуровая кислота предложена в качестве реагента для аналитического определения ряда ионов переходных металлов за счет образования ярко окрашенных соединений: Pd^{2+} , Ru^{3+} , Rh^{3+} и др. [2]. Известно также применение тиобарбитуратных комплексов редкоземельных элементов как прекурсоров для получения соответствующих оксидов, сульфидов, оксисульфидов и оксисульфатов, находящих широкое применение в электротехнической промышленности и материаловедении [3].

Способность тиобарбитуровой кислоты выступать в роли лиганда при комплексообразовании с ионами металлов обусловлена наличием в структуре ее молекулы (рис. 1) электронодонорных атомов азота, кислорода и серы, входящих в состав различных по природе функциональных групп: имидной $>NH$, кетонной $>C=O$ (гидроксильной $-OH$ с учетом возможной енолизации) и тионной $>C=S$.

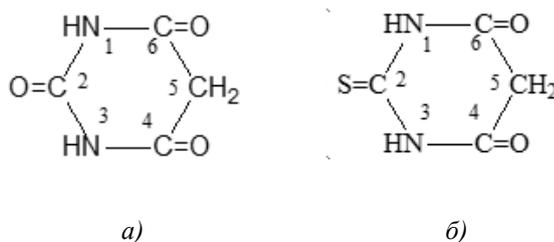


Рис. 1. Барбитуровая (а) и тиобарбитуровая (б) кислоты с нумерацией атомов

Кобальт относится к числу важных микроэлементов, регулирующих множество протекающих в живых организмах процессов. Кроме того, он обладает антисклеротическим действием, стимулирует рост костной ткани и принимает участие в синтезе витамина В12. При его недостатке развивается анокальтоз, характеризуемый заболеваниями эндокринной и сердечно-сосудистой систем.

Ионы Co^{2+} являются типичными комплексообразователями, занимающими срединное положение, в силу их электронного строения, между катионами класса «А» и «Б» по Арланду-Чатту-Девису (промежуточные кислоты по Пирсону). При этом они проявляют выраженное сродство к донорным атомам кислорода и азота, что характерно для катионов класса «А» (жестких кислот по Пирсону). Поэтому следует ожидать, что координация тиобарбитурат-ионов к ионам кобальта(II) будет происходить преимущественно через донорные атомы азота и кислорода.

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия тиобарбитуровой кислоты с ионами кобальта(II) в водном растворе.

Экспериментальная часть. В качестве реактивов использовали тиобарбитуровую кислоту марки «ч.д.а.» и гексагидрат хлорида кобальта(II) марки «х.ч.». Рабочие растворы готовили разбавлением исходных, полученных путем растворения точных навесок в заданном объеме дистиллированной воды.

Концентрацию кислоты уточняли методом рН-метрического титрования раствором предварительно стандартизированной бескарбонатной щелочи при непрерывном перемешивании смеси очищенным азотом с использованием рН-метра-673 в концентрационной шкале, для чего стеклянный электрод предварительно калибровали по 0,1 М растворам (H, Na)Cl с различной концентрацией HCl. При этом поддерживали постоянными ионную силу раствора $I = 0.1$, создаваемую хлоридом натрия марки «х.ч.», и температуру $T = 20$ °С. Аналогичным образом осуществляли титрование смеси хлорида кобальта(II) с тиобарбитуровой кислотой.

Расчеты констант устойчивости проводили по составленным Н.А. Скорик и Е.Б. Черновым программам [4].

Результаты. Доказательством комплексообразования в системе Co^{2+} - $\text{H}_2\text{thioBar}$ является тот факт, что кривая титрования тиобарбитуровой кислоты в присутствии хлорида кобальта(II) лежит ниже кривой титрования ее самой (рис. 2), т.е. наблюдается конкуренция за тиобарбитурат-анион между протоном и катионом металла. Для доминирования в указанной системе среднего комплекса использовали избыток комплексообразователя по отношению к лиганду. По данным рН-метрии в интервале кислотности 2,5–3,3 рассчитана константа устойчивости комплексного иона предположительного состава $[\text{Co}(\text{thioBar})_2]^{2-}$, $\lg \beta_2 = (13,60 \pm 0,02)$. При этом были учтены возможные процессы гидролиза катионов Co^{2+} и протонизации анионов thioBar^{2-} , а также наличие комплексных частиц с протонированным лигандом HthioBar^- . Так, константа устойчивости кислого бис-тиобарбитуратного комплекса ($\lg \beta_{12} [\text{Co}(\text{HthioBar})_2]$)

составляет 5,46 при величине дисперсии $s^2 = 3,56 \times 10^{-2}$. Одновременное сосуществование в указанном диапазоне pH комплексных частиц как с моно-, так и с депротонированным лигандом объясняется тем, что кислота находится в растворе в виде двух равновесных форм $H_2thioBar$ и $HthioBar^-$, с которыми и происходит связывание ионов кобальта(II) с вытеснением (либо без вытеснения) преимущественно одного протона при координации лиганда.

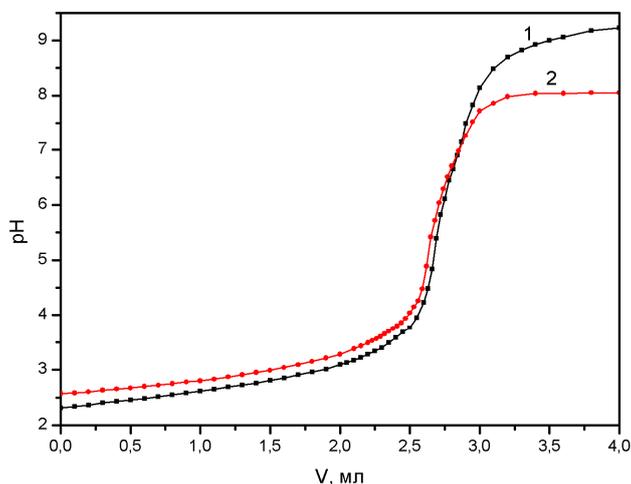


Рис. 2. Кривые титрования 10,00 мл растворов щелочью ($C_{NaOH} = 1,67 \times 10^{-2} M$):

1 – $9,30 \times 10^{-3} M H_2thioBar$; 2 – $9,30 \times 10^{-3} M H_2thioBar$ и $1,92 \times 10^{-2} M CoCl_2$

Заключение. В ходе работы особое внимание было уделено определению состава и констант устойчивости комплексных частиц, образующихся в системе $Co^{2+}-H_2thioBar$ в водном растворе, а также отнесению их к определенным ионным равновесиям, поскольку имеющиеся в литературе данные весьма противоречивы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balas V.I., Hadjikakou S.K., Hadjiliadis N. et al. Crystal Structure and Antitumor Activity of the Novel Zwitterionic Complex of tri-n-Butyltin(IV) with 2-Thiobarbituric Acid // *Bioinorganic Chemistry and Applications*. – 2008.
2. Karthikeyan J.P., Parameshwara P., Shetty F.N. et al. Determination of palladium using 2-thiobarbituric acid as a releasing agent // *Indian Journal Chemical Technology*. – 2008. – V. 15. – P. 186–189.
3. Головнев Н.Н., Молокеев М.С., Стерхова И.В. и др. Кристаллическая структура и свойства полимерного гексааква-гексакис(2-тиобарбитурато)-дисамария(III) // *Журнал структурной химии*. – 2017. – Т. 58., № 3. – С. 567–571.
4. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений: учебно-методическое пособие. – Томск: ТГУ, 2009. – 92 с.

**ВЛИЯНИЕ ИМПЛАНТАЦИИ ИОНОВ ЦИНКА, МАГНИЯ И СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**

О.А. Лапут¹, Д.А. Зуза^{1,2}, И.В. Васенина^{1,2},

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

²Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: olesyalaput@gmail.com

**EFFECT OF IMPLANTATION OF ZINC, MAGNESIUM AND SILVER IONS ON SURFACE
PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF POLYVINYL ALCOHOL**

O.A. Laput¹, D.A. Zuza^{1,2}, I.V. Vasenina^{1,2},

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina¹

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

²Institute of High Current Electronics SB RAS Russia, Tomsk, Akademicheskij ave., 2/3, 634055

E-mail: olesyalaput@gmail.com

***Abstract.** In the present work the effects of silver, zinc and magnesium ion implantation with exposure doses of $1 \cdot 10^{15}$ and $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm², accelerating voltage of 20 kV, respectively, on polyvinyl alcohol films are investigated. Modification depth was performed using ion range simulation in the TRIDYN software and microhardness through the depth of surface layer study.*

Введение. Поливиниловый спирт (ПВС) относится к классу биоразлагаемых полимеров, который широко применяется в различных областях производства, а также в современной медицине для производства саморассасывающихся хирургических нитей, иммунотолерантных имплантатов, штифтов и др. [1]. Стоит отметить, что объемные свойства полимеров, такие как механические, термические, электрические, а также биосовместимость и биоразлагаемость, в значительной степени зависят от характеристик поверхности [2]. Модификация полимеров методами ионного воздействия является наиболее перспективным методом обработки поверхности, благодаря широкому диапазону режимов ведения процесса. Малая глубина проникновения ионов способствует изменению функциональных свойств поверхности полимера, сохраняя при этом объемные характеристики материала [3]. Актуальным является изучение влияния условий модификации на изменение функциональных свойств поверхности поливинилового спирта. Целью данной работы является исследование влияния модификации ионами серебра, цинка и магния при экспозиционных дозах облучения $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² на значения пробега данных ионов и изменения микротвердости по глубине поверхностного слоя до и после ионной имплантации.

Экспериментальная часть. Получение образцов ПВС описано в работе [4]. Имплантация ионов Zn¹⁺, Mg^{1.5+}, Ag²⁺ производилась с применением экспериментальной установки, оснащенной источником ионов на основе вакуумного дугового разряда Mevva-5.Ru [5]. Имплантацию проводили до достижения

экспозиционных доз $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Энергия имплантируемых ионов определялась произведением ускоряющего напряжения на значение средней зарядности ионов и составляла 20, 30 и 40 кэВ, соответственно. Расчет глубины внедрения ионов осуществляли с помощью симуляции пробега ионов в программном обеспечении TRIDYN. Микротвердость измеряли при помощи нанотвердомера Nanotest 600 в режиме индентирования при изменяющейся нагрузке 0,5; 1; 2; 3 мН и глубине проникновения индентора до 2000 нм.

Результаты. Расчетные значения пробега ионов серебра, магния и цинка в поверхностном слое поливинилового спирта представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1

Пробег ионов в поливиниловом спирте по результатам расчетов TRIDYN

Ион	Максимум (пик) глубины пробега ионов, нм				Максимальная глубина проникновения ионов, нм	Толщина модифицированного слоя, нм
	Заряд ионов/энергия			Общий пик (средняя энергия)		
	1+ 20 keV	2+ 40 keV	3+ 60 keV			
Ag	30	55	70	50	110	1700
Zn	32	55		32,5	90	550
Mg	50	100		80	165	700

Установлено, что чем меньше масса иона, тем глубже ион проникает в поверхностный слой материала. Тяжелые ионы осаждаются на поверхности. Ионы серебра проникают глубже, чем ионы Zn, несмотря на более высокую атомную массу, поскольку в пучке серебра присутствуют ионы с тремя зарядовыми состояниями: 1+, 2+ и 3+. Ионы с зарядностью 3+ обладают самой высокой энергией, поэтому могут проникать глубже, чем другие материалы.

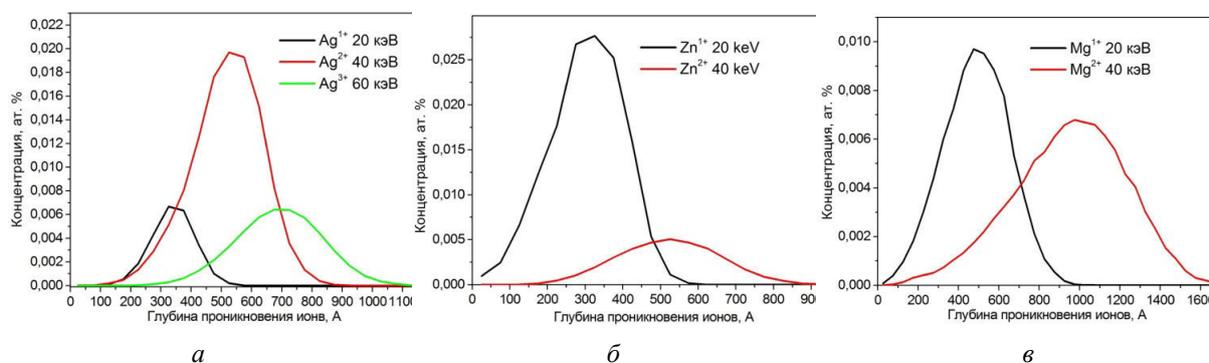


Рис. 1. Проективные пробеги ионов (а) – серебра, (б) – цинка, (в) – магния, рассчитанные с помощью программы компьютерного моделирования TRIDYN

График изменения микротвердости ПВС по глубине поверхностного слоя при изменении нагрузки на индентор (0,5; 1; 2; 3 мН) до и после ионной имплантации показан на рисунке 2. Установлено, что микротвердость исходного образца ПВС уменьшается до 40% на глубине ~800 нм. После обработки ионами серебра микротвердость ПВС уменьшается с повышением нагрузки на индентор, при этом увеличивается глубина проникновения индентора по сравнению с исходным образцом. Минимальной микротвердостью (72 МПа) характеризуется образец, облученный ионами серебра с дозой $1 \cdot 10^{16}$ ион/см², на глубине 1700 нм. После имплантации ионами цинка и магния наблюдается увеличение значений микротвердости поверхности облученного ПВС, при этом с повышением нагрузки на индентор отмечается уменьшение микротвердости. Данный эффект может

объясняется разупрочнением поверхности материала в процессе внедрения индентора. Стоит отметить, что проективный пробег ионов в поливиниловом спирте не превышает 160 нм, а глубина модифицирующего воздействия поверхностной обработки пучками ионов на механические свойства ПВС достигает 1800 нм. Следовательно, в условиях ионной имплантации имеет место эффект дальнего действия вследствие радиационно-стимулированной диффузии и тепловой реструктуризации материала.

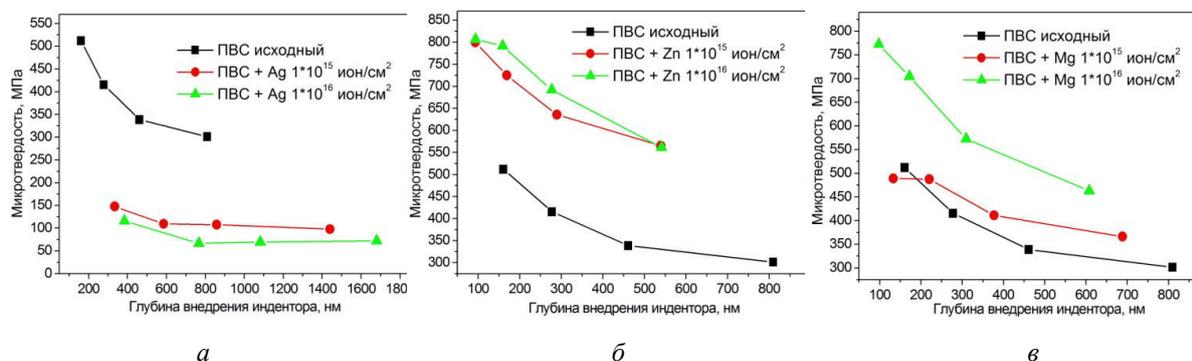


Рис. 2. Микротвердость по глубине поверхностного слоя образцов ПВС после имплантации ионами:
(а) серебра, (б) цинка, (в) магния

Заключение. Таким образом, в данной работе изучено изменение микротвердости ПВС по глубине поверхностного слоя после имплантации ионов серебра, цинка и магния с дозами $1 \cdot 10^{15}$, $1 \cdot 10^{16}$ ион/см². Установлено, что эффект модификации поверхности ПВС распространяется глубже проективного пробега ионов в материале – до 1-2 мкм, что регистрируется измерениями микротвердости при изменяющейся нагрузке до 50% от значений микротвердости для исходного материала на той же глубине. Следовательно, в условиях ионной имплантации имеет место эффект дальнего действия вследствие радиационно-стимулированной диффузии и тепловой реструктуризации материала.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Штильман М. И. Биоматериалы — важное направление биомедицинских технологий // ВЕСТНИК РГМУ. – 2016. – № 5. – с. 4-15.
2. Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications, Chapter: 2 – Surface modification techniques of biodegradable and biocompatible polymers / G. S. Navinchandra. – Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2018. – P. 438.
3. Kwon H.J., Jung C.H., Kim D.K., Lim Y.M., Kim H.K., Nho Y.C., Choi J.H. Biocompatibility improvement of polytetrafluoroethylene by ion implantation // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – V. 52, № 3. – P. 819-823.
4. Pukhova I.V., Kurzina I.A., Savkin K.P., Laput O.A., Oks E.M. Modification of polyvinyl alcohol surface properties by ion implantation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. – 2017. – V. 399. №15. P. 28–33.
5. Nikolaev A.G., Oks E.M., Savkin K.P., Yushkov G.Yu., Brown I.G. Upgraded vacuum arc ion source for metal ion implantation // Review of scientific instruments. – 2012. – V. 83. – P. 02A501.

**СИНТЕЗ АЛЮМООКСИДНЫХ АДсорбЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЩЕЛОЧЕЙ
НА СТАДИИ ГИДРАТАЦИИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И
АДСОРБИЦИОННЫХ СВОЙСТВ**А.В. Ливанова

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

Научный консультант: Е.П. Мещеряков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: truelivanova@mail.ru

**SYNTHESIS OF ALUMINA ADSORBENTS WITH THE USE OF ALKALI AT THE STAGE OF
HYDRATION AND THE STUDY OF THEIR PHYSICO-CHEMICAL AND ADSORPTION
PROPERTIES**A.V. Livanova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Scientific consultant: E.P. Meshcheryakov

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

E-mail: truelivanova@mail.ru

Abstract. *Samples of aluminum oxide adsorbents – desiccants modified with potassium or sodium cations at the stage of hydration during synthesis were obtained and their characteristics were studied. It was found that the most optimal set of characteristics have samples modified with sodium.*

Введение. Одним из важнейших направлений совершенствования процесса сорбционной осушки воздуха является правильный выбор адсорбентов, зависящий от требуемой степени осушки воздуха [1], динамической емкости и условий регенерации, механической прочности, стойкости к капельной влаге [2], истиранию и т.д., либо разработка новых сорбирующих материалов, обладающих высокими сорбционными и прочностными характеристиками [3]. В системах осушки воздуха в основном используются силикагели, цеолиты, активный оксид алюминия. Известно, что оксид алюминия по своим характеристикам превосходит силикагели при низкой влажности и цеолиты при высокой влажности. Кроме того, важной положительной особенностью оксида алюминия является его водостойкость. Цель работы состояла в получении образцов алюмооксидных адсорбентов – осушителей, модифицированных катионами калия или натрия на стадии гидратации при проведении синтеза и изучение их характеристик.

Материалы и методы исследования. Для получения адсорбентов на основе оксида алюминия был использован метод центробежной термической активации гидраргиллита (ЦТА ГТ) с последующей гидратацией полученного продукта в мягких условиях [4]. В дальнейшем образец подвергали щелочному модифицированию. Содержание массовой доли Na и K определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (OPTIMA 4300DV фирмы PERKINELMER с рабочим диапазоном длин волн от 170 до 800 нм). Удельную поверхность и пористую структуру исходных продуктов ЦТА и полученных адсорбентов определяли на аппарате фирмы Quantachrome Corporation по адсорбции и десорбции азота. Для расчета величины удельной площади поверхности БЭТ, объема пор и распределения пор по размерам использовалась программа “Gas Sorpsion Report Autosob for Windows for AS-3 and AS-6” Version 1.23. Дифференциально-термический анализ проводили на аппарате NETZSCH

STA 449С в диапазоне температур от 20 до 1000 °С со скоростью нагрева 10 град/мин в атмосфере воздуха; навеска образца составляла 0,2 г, точность определения массовых потерь $\pm 0,5$ %. Выполненный расчет содержания в продуктах гидратации гидроксидов, исходя из принятых для них температур разложения и потерь в весе по данным термического анализа показал, что в продуктах щелочной гидратации присутствует до 50 % тригидроксидов, а также псевдобемит и аморфный гидроксид. Определение статической ёмкости адсорбентов по отношению к парам воды проводили весовым методом по массовой доле воды, поглощенной единицей массы адсорбента к моменту достижения адсорбционного равновесия при температуре 25,0 °С в атмосфере с относительной влажностью 60,0 %. Определение динамической адсорбционной ёмкости адсорбентов по отношению к парам воды проводили путём измерения количества адсорбированных паров воды из смеси их с воздухом, проходящей через слой гранул адсорбента в адсорбере, на момент достижения температуры точки росы газового потока на выходе из адсорбера (минус 40,0 °С). Получившуюся величину относили к 100,0 см³ испытуемого образца. Изучение кинетики адсорбции-десорбции паров воды при давлении близком к атмосферному проводилось на адсорбционной установке с применением кварцевых весов Мак-Бена-Бакра, описанной в работе [5].

Результаты. Содержание модифицирующих добавок и физико-химические характеристики синтезированных образцов представлены в таблице 1.

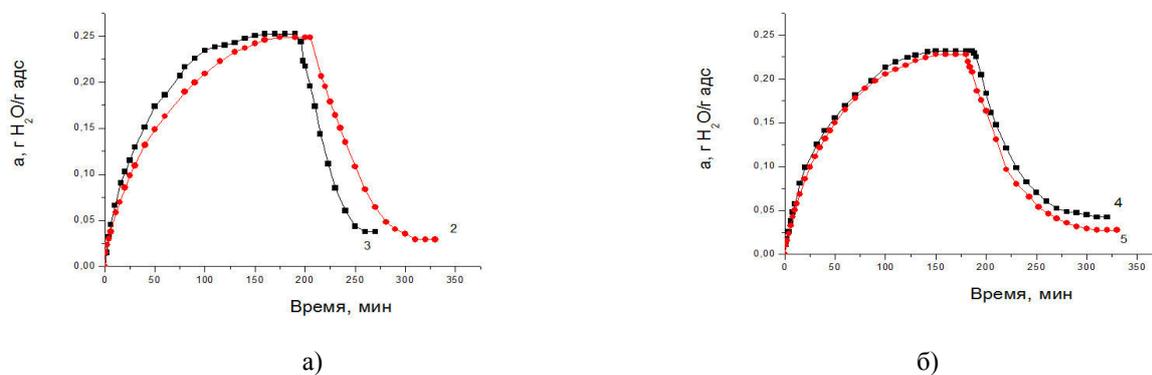
Таблица 1

Физико-химические свойства образцов адсорбентов

№ образца	S _{уд} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Содержание, % масс.		Средний диаметр пор, А	Мех. прочность, МПа	Динамическая ёмкость, г/100 см ³	Статическая ёмкость, г/100г при влажности 60 %
			Na ⁺	K ⁺				
1	342	0,36	0,07	0,35	42,3	7,1	5,6	23,4
2	354	0,38	0,10	1,85	42,6	5,8	5,0	20,0
3	346	0,47	0,10	2,20	42,8	3,7	5,5	20,1
4	314	0,31	2,20	0,01	39	5,3	6,5	20,2
5	317	0,30	2,30	0,01	38	8,4	7,5	20,2

Из таблицы видно, что для образцов, модифицированных калием, величина удельной поверхности адсорбента с увеличением содержания калия в образце (образцы 1÷3) практически не изменяется, однако наблюдалась тенденция к увеличению объема и среднего диаметра пор при снижении механической прочности и статической ёмкости по отношению к парам воды. Какой-либо зависимости в изменении динамической ёмкости при этом не наблюдалось. При замене КОН на NaOH на стадии гидратации, величина удельной поверхности, объем и средний диаметр пор получаемых адсорбентов немного снижается при сопоставимом значении статической ёмкости (образцы 4 и 5, таблица 1). Можно отметить, что при одинаковом содержании в адсорбенте щелочного металла происходит возрастание механической прочности и динамической ёмкости при переходе от образца 3 до образца 4. Еще большего роста величины механической прочности и динамической ёмкости модифицированного катионами натрия адсорбента-осушителя удалось добиться при увеличении концентрации пептизатора - HNO₃ при синтезе (образец 5). Кинетические кривые адсорбции-десорбции паров воды на образцах 2÷5 приведены на рисунке 1. Для этих адсорбентов оказался характерен эффект необратимости: после проведения десорбции кривые не приходят в начальное состояние (разница составляет ~ 8% масс.). Это можно

объяснить наличием на поверхности этих соединений центров Льюиса, способных прочно адсорбировать воду. Увеличение содержания щелочи на стадии гидратации при синтезе образца 3 по сравнению с образцом 2 привело к уменьшению скорости адсорбции, что видно из рисунка 1 а). Объяснить это можно увеличением количества примеси калия в приповерхностном слое, что приводит к торможению переноса массы и снижению диффузии. Тем не менее, величина предельной адсорбционной емкости для этих образцов совпадает. Как видно из рис. 1б), кинетические кривые для этих образцов практически совпадают.



а) образцы 2 и 3; б) образцы 4 и 5

Рис. 1. Кинетика адсорбции паров воды на фракции 0,5-1,0 мм гранулята адсорбента на основе оксида алюминия, модифицированного катионами щелочных металлов (скорость газа – носителя при адсорбции – 30 л/ч, при десорбции – 10 л/ч, при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Закключение. В результате проведенных исследований показано, что модифицирование осушителей катионами натрия или калия на стадии гидратации продуктов термоактивации гидраргиллита в ходе синтеза позволяет получать адсорбенты-осушители с высокими значениями статической (больше 20 г/100г) и динамической емкости (больше 5,0 г/см³) по воде. Для получения адсорбента с более оптимальным комплексом характеристик предпочтительно использование в качестве модификатора катионов натрия и поддержание на стадии пептизации кислотного модуля на уровне 0,06.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 512 с.
2. Ульянова М.А., Гурова А.С., Шредер В.Е. Водостойкие силикагели и области их применения // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2006. – Т. 12., № 1А. – С. 83 – 91.
3. Майоров В.В., Зеленцова Т.М., Чихачева С.А. Экономическое обоснование выбора адсорбента процесса осушки воздуха // Вестник Ангарского государственного технического университета. - 2012. – Т.1., №1. – С.014-020.
4. Данилевич В.В., Исупова Л.А., Кагырманова А.П., Харина И.В., Зюзин Д.А., Носков А.С. Высокоэффективные адсорбенты-осушители на основе оксида алюминия // Кинетика и катализ. – 2012. – Т. 53., № 5. – С. 673–680.
5. Решетников С.И., Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Исупова Л.А. Кинетические закономерности адсорбции на алюмооксидных осушителях, допированных катионами щелочных металлов // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90., № 11. – С. 1451-1457.

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОРИСТЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА И ГЛИКОЛИДА**

Д.Н. Лыткина, А.А. Гуцалова, Л.В. Домрачева

Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик, профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

**SURFACE PROPERTIES OF POROUS BIOCOMPATIBLE MATERIALS BASED
ON HYDROXYAPATITE AND COPOLYMER LACTIDE AND GLYCOLIDE**

D.N. Lytkina, A.A. Gutsalova, L.V. Domracheva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik, Prof., Dr. I.A. Kurzina

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

E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

***Abstract.** In this study, the effect of the composition of materials on their surface characteristics is considered. A number of methods have been used to determine the surface characteristics of materials, such as SEM, the determination of acid-base surface centers, the calculation of surface energy, and the determination of cytotoxicity using human macrophages. As a result, it was established what effect the initial composition of the material has on the structural features of its surface. And as surface characteristics can ambiguously influence the biocompatibility of materials.*

Введение. Интенсивное развитие реконструктивной хирургии и травматологии обеспечивает стабильный спрос на качественные костные имплантаты. Кость – природный композит биополимера коллагена и керамики - гидроксиапатита (ГА). Все материалы для восстановления костей должны иметь комплекс свойств, а именно иметь пористость и механические характеристики близкие к свойствам кости, которую они восстанавливают. Композитные материалы обладают интеграционными характеристиками двух компонентов и, как правило, прочнее, чем любой из отдельных материалов, из которых они изготовлены. Особый интерес представляют пористые каркасные материалы, которые по своей структуре максимально приближены к структуре костной ткани. При создании материалов для замены костной ткани необходимым условием является наличие в образцах открытой макропористости и высокой шероховатости поверхности. Однако, не смотря на широкий круг исследованных систем, вопросы связанные с изучением процессов формирования устойчивых структур с оптимальной пористой структурой, и с выявлением характеристик поверхности обеспечивающих высокие функциональные свойства материалов является открытым. Целью работы является установление влияния исходным состава материалов и характером их поверхности.

Экспериментальная часть. Композиционные материалы были получены в несколько этапов: из гидроксиапатита и порообразующего агента NaCl (10, 25 и 50 мас. %) изготавливали керамические каркасы, которые прокаливали, а затем вымачивали в дистиллированной воде для получения пористой керамики. Полученные пористые керамические подложки пропитывали раствором сополимера лактида и

гликолида (СЛГ) в хлороформе с обработкой ультразвуком. Подробно получение и идентификация материалов описаны ранее [1].

Результаты. В результате были получены пористые материалы следующего состава (Таблица 1).

Таблица 1

Состав композиционных материалов ГА-СЛГ

Образец	K1	K2	K3
Содержание NaCl в исходной смеси, масс%	10	25	50
Содержание СЛГ, масс %	5	7	17

Для композитов были получены СЭМ изображения композитов (Рис. 1). Все 3 композита характеризуются разным покрытием поверхности полимером: от неравномерного частичного у K1 до полного покрытия у K3. Следует отметить, что поверхность K2 имеет специфичное равномерное покрытие ГА полимером.

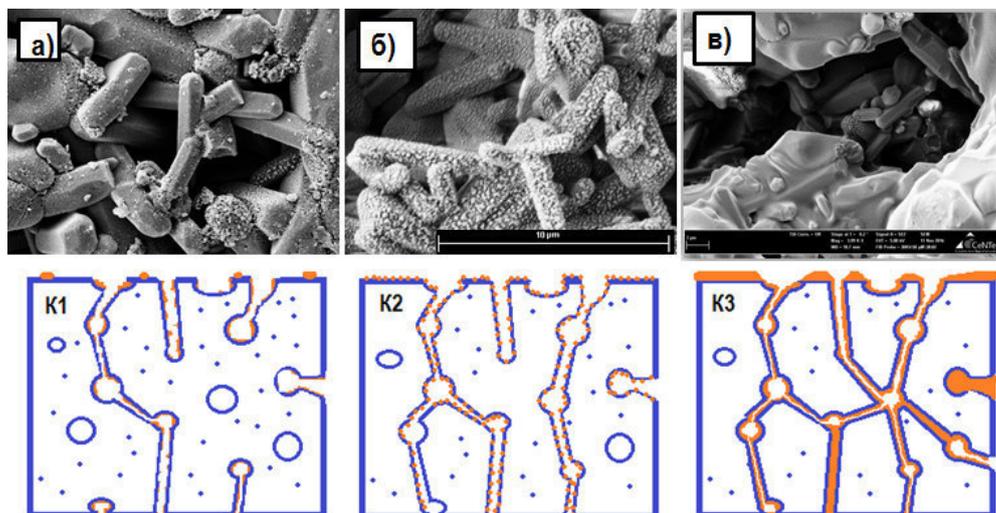


Рис. 1. СЭМ снимки и схемы покрытия керамики полимером: а-в) поверхности композиционных материалов K1-K3

Исследование кислотно-основных свойств поверхности показало, что в композитах происходит увеличение концентрации кислотных и основных центров Бренстеда. Кальций-дефицитный ГА на поверхности материалов [1] способствует образованию новых центров, при этом специфическое распределение СЛГ усиливает этот эффект. Расчет поверхностной энергии образцов показал (Рис.2), что K2 так же имеет наибольшую поверхностную энергию среди композитов, этому способствует наибольшее количество разделов фаз на поверхности в результате островкового покрытия образца полимером. Полученные данные о жизнеспособности макрофагов человека в присутствии материалов хорошо соотносятся с поверхностными характеристиками. В частности, с поверхностной энергией материалов. Установлено, что существует некоторый интервал поверхностной энергии, в котором

жизнеспособность макрофагов максимальна. Слишком высокая и низкая энергия не позволяет клеткам выживать в присутствии материалов.

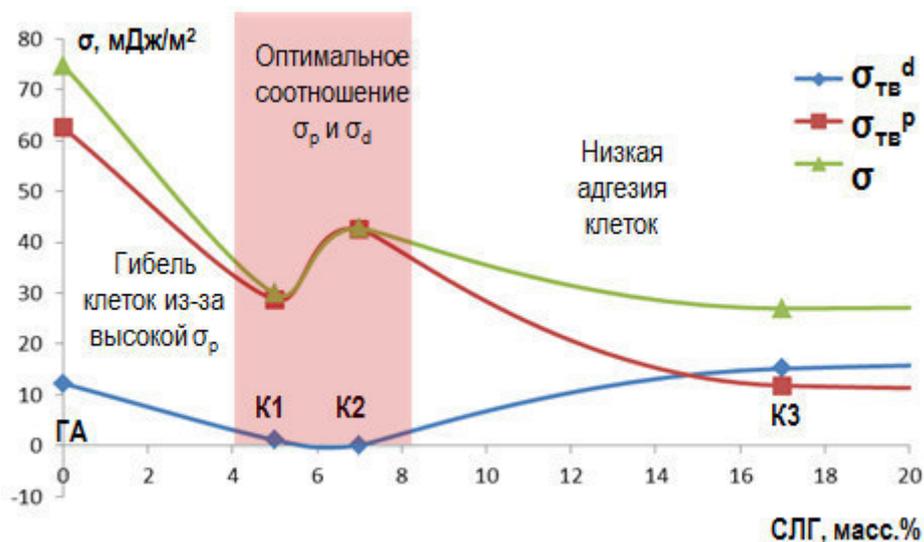


Рис. 2. Зависимость величины поверхностной энергии, ее полярной и дисперсионной составляющей от содержания СЛГ в композиционных материалах

Заключение. При взаимодействии между ГА и СЛГ на границе раздела фаз происходит формирование новых кислотно-основных центров (Бренстедовские кислотные и основные центры) за счет уменьшения соотношения Са/Р в композитах относительно чистого ГА. Это соотносится с поверхностной энергией образца К2 по отношению к композитам с другими соотношениями ГА и СЛГ, что связано с типом покрытия ГА полимером, характерным только для композита К2.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-03-00698).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina I., Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer //AIP Conf. Proc. – 2017. – Vol. 1899, № 1. – P. 020015-1-020015-6.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ОБРАЗЦОВ НА МЕХАНИЗМЫ ГОРЕНИЯ ШПИНЕЛЕЙО.В. Львов

Научно-исследовательский Отдел структурной макрокинетики Томского научного центра СО РАН

Россия, г. Томск, пр. Академический 10/3, 634021

E-mail: Lvov@vtomske.ru**INFLUENCE OF THE SAMPLE SIZE ON THE COMBUSTION MECHANISMS OF SPINEL**O.V. L'vov

Research Department for Structural Macrokinetics, Tomsk Scientific Center SB RAS, Russia, Tomsk, 634021,

Academic prospectus 10/3

E-mail: Lvov@vtomske.ru

***Abstract.** The ceramic spinel-type pigments were obtained by the SHS method in the ZnO-CoO-Al₂O₃ and ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃ systems. A stable mode of layered combustion is found to be observed for the small samples due to the uniform heating for a short time. The insufficient heating of the green mixture leads to the increase in the stability of the stationary mode that passes into a spin mode for the small and large samples.*

Введение. На сегодняшний день, пигментов, сохраняющих свои цветовые характеристики при высоких температурах, очень мало. К ним относятся шпинели, представляющие собой сложные оксиды, имеющие кубическую кристаллическую решетку [1]. Как правило для большинства шпинелей характерны высокотемпературные условия образования, поэтому технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) шпинельсодержащих пигментов является перспективной. Она обладает рядом преимуществ, по сравнению с традиционными – керамическим и золь-гель методом. Это высокие температуры, достигаемые за счет экзотермических реакций синтеза, быстрота протекания процессов, простота оборудования, экологичность.

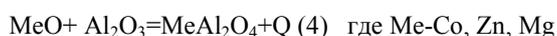
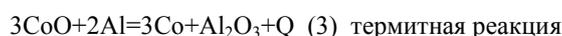
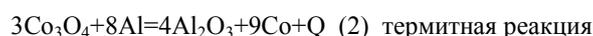
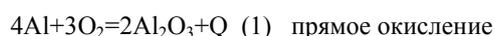
Как правило, СВ-синтез шпинельсодержащих пигментов осуществлялся в режиме послыонного горения, однако с использованием образцов больших диаметров наблюдался искривленный фронт горения, а в некоторых случаях – нестационарный режим горения, что сказывалось на цветовых характеристиках пигментов. Выяснение и устранение причин возникновения нестационарного горения позволит оптимизировать условия синтеза пигментов с заданными свойствами.

Целью работы является изучение влияния размерного фактора образцов на режимы горения и изучение фазового состава и структуры продуктов, образующихся в результате химических превращений в волне горения.

Экспериментальная часть. Синтез проводили на системах ZnO-CoO-Al₂O₃, ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃, применялись оксиды: ZnO, MgO, Al₂O₃, Co₂O₃, Co₃O₄ квалификации «ч» и «хч». В качестве металла-восстановителя использовался порошок алюминия марки АСД-4. Синтез пигментов проводился в установке постоянного давления на воздухе. Смеси засыпались в стаканчики из металлической сетки различного

диаметром 10-90 мм, которые помещались в печь сопротивления, расположенную внутри установки. Пигменты на основе алюмокобальтовых шпинелей, с использованием шихт насыпной плотности, были получены в системах ZnO-CoO-Al₂O₃, ZnO-MgO-CoO-Al₂O₃. Для контроля температуры подогрева и температур синтеза применялись вольфрам-рениевые термопары, помещенные на поверхности и в центре образцов. Идентификацию исходных компонентов и продуктов реакций проводили при помощи рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре.

Результаты. Важной особенностью СВС тугоплавких пигментов является протекание одновременно нескольких параллельных реакций окисления алюминия (реакции 1-3), вызывающих разогрев шихты до температур синтеза самих шпинелей (>1000 °С), образующихся также с выделением тепла (реакция 4):



В результате окисления алюминия наблюдается резкое повышение температур горения, значения которых превышают температуры плавления образующихся шпинелей (табл. 1). Так, например адиабатическая температура горения 2 реакции достигает 3174 К [2]

Таблица 1

Физические свойства алюмошпинелей

Формула	Кристаллическая сингония	-ΔH ⁰ ₂₉₈ шпинелей, кДж/моль	Плотность, кг/м ³	T _{пл} , °С	Твердость по Моосу	Цвет
MgAl ₂ O ₄ (шпинель)	кубич.	2307,8	3,58	2135	8	белый
CoAl ₂ O ₄ (тенарова синь)	кубич.	1988,7	4,37	1960	>7	синий
ZnAl ₂ O ₄ (ганит)	кубич.	2068,7	4,58	1930	7,5÷8	белый

Как показали исследования, при получении алюмокобальтового пигмента системы MgO-ZnO-CoO-Al₂O₃ СВС методом максимальная температура синтеза ≈1600°С достигалась за короткое время, при этом на образцах малого диаметра наблюдался плоский фронт (рис.1-а), который нарушался с использованием образцов большего диаметра, что приводило к искривлению фронта горения. Аналогичные результаты получены и в системе ZnO-CoO-Al₂O₃. На рис. 1-б представлена винтообразная спиновая волна, полученная на образце диаметром 60 мм, реализующаяся в результате неустойчивого режима горения при недостаточном прогреве шихты. На больших диаметрах в некоторых случаях реализуется очаговое зажигание с поверхности, в результате которого по мере перемещения возникших очагов может происходить их схлопывание. При этом может сформироваться и спиновый очаг за счет перераспределения температуры в сечении цилиндра. В результате этого скорость на образцах большого диаметра незначительно уменьшается.



Рис.1. Режим послойного горения (\varnothing 20 мм) - (а), винтообразная спиновая волна (\varnothing 60 мм, поперечный разрез) - (б) пигмента системы $MgO-ZnO-CoO-Al_2O_3$.

Таблица 2.

Зависимость скорости горения от диаметра образцов насыпной плотности при получении алюмокобальтового пигмента.

№	$D_{обр}, м$	Пористость, %	$v_r, м/с$
1	$2 \cdot 10^{-2}$	65	$2 \cdot 10^{-3}$
2	$4 \cdot 10^{-2}$	65	$1,8 \cdot 10^{-3}$
3	$8 \cdot 10^{-2}$	60	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Это связано с плохим прогревом шихты, в результате которого реакции окисления алюминия протекают с торможением в продольном направлении (вдоль оси цилиндра), вынужденные прогревать слои, расположенные в поперечном сечении образца. Благодаря этому, высокотемпературная реакция образования шпинелей, протекающая вслед за окислением, локализуется в очаге, который движется в тангенциальном направлении вокруг образца по винтовой траектории, по мере прогрева слоев.

Заключение. Спиновый очаг формируется за счет перераспределения температур в сечении цилиндра. Очевидно, что в очаге и прилегающих к нему слоях температура выше средней, а вдали от него – ниже. Участки с повышенной температурой синтеза окрашены в темно-синий цвет, что связано с частичным распадом твердого раствора $Zn_xMg_yCo_{1-x-y}Al_2O_4$ с образованием $\alpha-Al_2O_3$ и частично обращенной шпинели, что доказывается ИК-спектроскопическим и рентгенофазовым анализами.

Таким образом, для обеспечения стационарного режима послойного горения необходим предварительный прогрев шихты во всем объеме образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. - М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2009.-224 с.
2. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов.- М.: Физматлит, 2013.- 400 с.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ В
РЕАКЦИИ ГИДРОЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ХИТОЗАНА**

П. Н. Любякина¹, Д. П. Тамбасова¹, Д.О. Антонов^{1,2}

Научный руководитель: профессор, к.х.н. Е.Г. Ковалева¹

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

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

²Уральский государственный лесотехнический университет,

Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, 37, 620100

E-mail: ms.lyubyakina@mail.ru

**CATALYTIC ACTIVITY OF COMPLEX ENZYMATIC PREPARATIONS IN CHITOSAN
HYDROLYTIC BREAKDOWN**

P.N. Lyubyakina¹, D.P. Tambasova¹, D.O. Antonov^{1,2}

Scientific supervisor: Prof., Dr. E.G. Kovaleva¹

¹Ural Federal University, Russia, Yekaterinburg, Mira str., 19, 620100

²Ural State Forest Engineering University, Russia, Yekaterinburg, Siberian Highway, 37, 620100

E-mail: ms.lyubyakina@mail.ru

Abstract. *In this paper, the reaction of enzymatic hydrolysis of chitosan with a deacetylation degree of 18% was carried out using complex enzymatic preparations to obtain glucosamine as a final product. The catalytic activity of complex enzymatic preparations was evaluated by glucosamine concentration in the hydrolysate by spectrophotometric method using a modified Ehrlich-Morgan technique. The complex enzymatic preparation Protosubtilin was found to show the highest catalytic activity with the conversion degree of 3,52 %.*

Введение. Ферментативная модификация таких распространённых природных полисахаридов животного происхождения как хитин и его деацелированного производного хитозана привлекает внимание исследователей благодаря появлению возможностей практического применения продуктов их разложения. Продуктами гидролиза хитина (хитозана) является глюкозамин и хитиоолигосахариды, обладающие биологической активностью [1]. В промышленности глюкозамин получают кислотным гидролизом хитина (хитозана). Альтернативный и более экологичный способ получения глюкозамина основан на реакции ферментативного гидролиза хитина (хитозана). Хитин (хитозан) подвергается как специфическому гидролизу с помощью хитозаназ, так и неспецифическому ферментативному гидролизу с помощью лизоцима, целлюлаз, гемицеллюлаз, протеаз и липаз [2–6]. По сравнению с хитозаназами неспецифические ферменты лучше изучены, коммерчески доступны и просты в производстве [7]. Поэтому поиск неспецифических ферментов в качестве катализаторов гидролиза хитина (хитозана) остается актуальной задачей.

Целью исследования является оценить каталитическую активность комплексных ферментных препаратов в реакции ферментативного гидролиза хитозана до глюкозамина.

Экспериментальная часть. В экспериментах использовались следующие комплексные ферментные препараты (Сиббиофарм, Бердск): ЦеллоЛюкс-Ф; ЦеллоЛюкс-А; ГлюкоЛюкс-Ф; Протосубтилин; Амилосубтилин.

В качестве субстрата был использован хитозан со степенью ацетилирования 18 % (ИОС УрО РАН, Екатеринбург).

Для реакции ферментативного гидролиза предварительно растворы хитозана концентрацией 1,27 мг/мл и ферментного препарата концентрацией 0,01 г/мл вступали в контакт, и реакция осуществлялась в термостате ТС-1/80 СПУ без перемешивания при температуре 50 °С и рН=5,0 в течение 24 ч. По истечении времени реакцию останавливалась 4 минутным кипячением реакционной смеси.

Оценка каталитической активности ферментных препаратов проводилась по концентрации образовавшегося глюкозамина в гидролизате спектрофотометрическим методом по модифицированной методике Эрлиха-Моргана [8]. Для этого 1 мл гидролизата смешивался с 1 мл дистиллированной воды и 1 мл раствора ацетилацетона (раствор готовился путем растворения 1 мл ацетилацетона в 50 мл 0,5 М раствора карбоната натрия) в градуированной пробирке на 10 мл. Далее смесь нагревалась в течение 20 мин на кипящей бане. После охлаждения были добавлены 5 мл этанола, затем 1 мл реагента Эрлиха (0,8 г п-диметиламинобензальдегид, который был дважды перекристаллизован из этилового спирта, растворяли в 30 мл этилового спирта, добавляли 30 мл концентрированной соляной кислоты) и доводился до 10 мл этанолом. После инкубации в течение 10 мин на водяной бане при температуре 65–70 °С, раствор был центрифугирован на центрифуге лабораторной медицинской ЦЛн-16 при 8000 об/мин в течение 8 минут для удаления неразложившегося субстрата и денатурированного белка и измерялась на фотоэлектрическом фотометре КФК-3-01 ЗОМЗ оптическая плотность раствора при 540 нм, при этом в качестве раствора сравнения была использована контрольная проба (вместо 1 мл гидролизата - 1 мл дистиллированной воды). Результаты полученных измерений представлены в таблице 1.

Результаты. В соответствии с полученными результатами была рассчитана степень конверсии (α , %) хитозана по формуле (1):

$$\alpha = \frac{n_{\text{глюкозамин}}}{n_{\text{хитозан}}} \cdot 100, \quad (1)$$

где $n_{\text{глюкозамин}}$ – количество ммоль образовавшегося глюкозамина; $n_{\text{хитозан}}$ – количество ммоль исходного хитозана.

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1

Оптическая плотность растворов при длине волны 540 нм, степень конверсии хитозана (α , %) и концентрация глюкозамина, образовавшегося в результате гидролиза

	Ферментный препарат				
	Амилосубтилин	ГлюкоЛюкс-Ф	Протосубтилин	ЦеллоЛюкс-А	ЦеллоЛюкс-Ф
оптическая плотность	0,268	0,237	0,419	0,391	0,336
концентрация глюкозамина, мг/мл	0,257	0,227	0,402	0,375	0,322
степень конверсии, %	2,25	1,99	3,52	3,29	2,82

Таким образом, наибольшей каталитической активностью в реакции неспецифического ферментативного гидролиза среди исследуемых комплексных ферментных препаратов обладает Протосубтилин, максимальная степень конверсии хитозана с использованием Протосубтилина в качестве катализатора составляет 3,52 %. В составе данного ферментного препарата помимо сопутствующих ферментов амилолитического, гемицеллюлозного, липолитического действия основными ферментами являются щелочные и нейтральные протеазы, которые обладают большей хитинолитической активностью в отношении хитозана при pH=5,0 и 50 °С.

Закключение. В результате проведенных исследований была оценена каталитическая активность комплексных ферментных препаратов в реакции ферментативного гидролиза хитозана с целью получения глюкозамина. Мы выяснили, что наибольшей каталитической активностью в реакции ферментативного гидролиза хитозана среди исследуемых комплексных ферментных препаратов обладает Протосубтилин. Данные результаты исследований свидетельствуют о том, что использование исследуемых комплексных ферментных препаратов в реакции ферментативного гидролиза хитозана является перспективным.

Данная работа была частично поддержана Программой 211 Правительства Российской Федерации № 02. А03.21.0006, грантов РФФИ 17-03-00641 и 18-29-12129мк, Государственное задание Министерства образования и науки РФ. Российская Федерация № 4.9514.2017 / 8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Aam B.B., Heggset E.B., Norberg A.L., Sørli M., Vårum K.M., Eijsink V.G.H. Production of chitooligosaccharides and their potential applications in medicine // *Marine Drugs*. – 2010. – Vol. 8. – P. 1482–1517.
2. Xia W., Liu P., Liu J. Advance in chitosan hydrolysis by non-specific cellulases // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99. – P. 6751–6762.
3. Pan A.D., Zeng H.-Y., Foua G.B., Alain C., Li Y.-Q. Enzymolysis of chitosan by papain and its kinetics // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – Vol. 135. – P. 199–206.
4. Wang L.J., Xia W.S., Chen X.E., Gao B. Studies on chitosan hydrolysis by lipase // *Sci. Technol. Food Indust.* – 2004. – Vol. 25. – P. 302–304.
5. Huang Y.C., Li L., Guo S.Y., Cai M.Y. Characteristics of chitosan degrading by papain // *J. South China Univer. Technol. (Nature Science Edition)*. – 2003. – Vol. 31. – P. 71–75.
6. Pan S.-K., Wu S.-J., Kim J.-M. Preparation of glucosamine by hydrolysis of chitosan with commercial α -amylase and glucoamylase // *Journal of Zhejiang University. Science. B*. – 2011. – Vol. 12. – P. 931–934.
7. Zhang H., Du Y., Yu X., Mitsutomi M., Aiba S. Preparation of chitooligosaccharides from chitosan by a complex enzyme // *Carbohydrate Research*. – 1999. – Vol. 320. – P. 257–260.
8. Thomas W., Morgan J., Elson L.A. A colorimetric method for the determination of N-acetylglucosamine and N-acetylchondrosamine // *Biochem. J.* – 1934. – Vol. 4 (№ 28). – P. 988.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СИЛИКАГЕЛЯ ОКСИДОМ ЛАНТАНА НА
ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДВУМЕРНЫХ VO_x ФАЗ В НАНЕСЁННЫХ
ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

О.В. Люкшина

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

Научный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: lyukshina.ol@yandex.ru

**EFFECT OF SILICA MODIFICATION WITH LANTHANE OXIDE ON THE FORMATION OF 2D
SURFACE VO_x PHASES IN SUPPORTED VANESIUM VANADIUM CATALYSTS**

O.V. Lyukshina

Scientific Supervisor: Ph.D. T.S. Kharlamova

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

E-mail: lyukshina.ol@yandex.ru

Abstract. *The formation of surface phases in supported V₂O₅/La₂O₃-SiO₂ catalysts was studied by a complex of methods. The modification of silica with lanthanum oxide was shown to facilitate formation of two-dimensional surface VO_x or LaVO_x phases on the support surface up to vanadium surface density of 8 V/nm² atoms.*

Введение. Нанесенные ванадийоксидные катализаторы привлекают большое внимание исследователей как катализаторы окислительного дегидрирования (ОДГ) углеводородов. Каталитические свойства таких систем определяются присутствием на поверхности двухмерных ванадийоксидных фаз. Аморфный оксид кремния является одним из широко используемых недорогих инертных носителей. Однако на его поверхности вероятность образования кристаллических форм V₂O₅, характеризующихся низкой селективностью в ОДГ лёгких алканов, выше, чем для Al₂O₃, TiO₂, Nb₂O₅ или ZrO₂, что приводит к падению селективности по отношению к целевому продукту при относительно низких количествах нанесенного ванадия. Это требует развития подходов к формированию активной и селективной поверхности V₂O₅/SiO₂ катализаторов с высоким содержанием ванадия. В представленной работе исследовано влияние модифицирования оксидом лантана оксида кремния на формирование в нанесённых V₂O₅/SiO₂ катализаторах поверхностных двумерных ванадийоксидных фаз, их структурные особенности и окислительно-восстановительные свойства.

Экспериментальная часть. Серия нанесенных V₂O₅/La₂O₃-SiO₂ катализаторов была приготовлена методом пропитки носителя по влагеёмкости водным раствором VOSO₄. В качестве носителя использовали модифицированный оксидом лантана силикагель марки КСКГ. Для увеличения размера пор силикагель подвергали гидротермальной обработке в водном растворе аммиака с последующим прокаливанием при 900°C. Модифицирование силикагеля проводили пропиткой по влагеёмкости водным раствором La(NO₃)₃ с последующим прокаливанием на воздухе при 500°C. Однокомпонентный V₂O₅/SiO₂ образец, выступающий в качестве образца сравнения, был приготовлен пропиткой немодифицированного носителя по влагеёмкости раствором VOSO₄. Все образцы сушили при 120°C и

прокаливали при 500°C. Номинальное содержание оксида ванадия в $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцах соответствовало 4, 6, 8 атомам V/нм² носителя соответственно, мольное отношение V:La = 1:1. Номинальное содержание оксида ванадия в V_2O_5/SiO_2 образце соответствовало 8 атомам V/нм² носителя. Физико-химические свойства синтезированных образцов были исследованы комплексом методов: низкотемпературная адсорбция азота, УФ-видимая электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО) и температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ-Н₂).

Результаты. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, изотермы адсорбции-десорбции азота образцов аналогичны изотерме исходного носителя с учётом изменения массы образцов в результате последовательного нанесения оксидов лантана и ванадия (рис. 1а). Для всех образцов на изотерме адсорбции-десорбции наблюдается петля капиллярно-конденсационного гистерезиса в области относительных давлений 0,7–0,99 с перегибом при ~0,95, что говорит о наличии в них мезопор. Согласно распределению пор по размерам, пористая структура образцов и исходного носителя представлена порами в интервале 5–45 нм (рис. 1б). Наблюдаемые изменения в распределении пор по размерам свидетельствуют о равномерном заполнении пор носителя при нанесении компонентов.

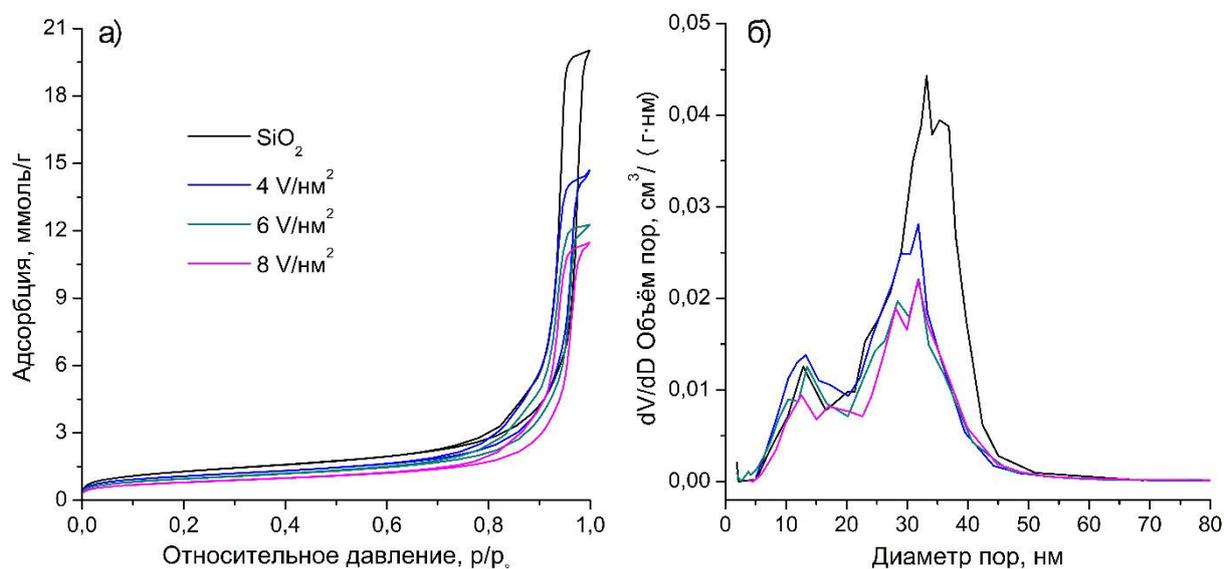


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и распределение пор по размерам (б) для исходного носителя и образцов $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцов

В спектрах ЭСДО всех ванадийсодержащих образцов в интервале 200–600 нм присутствуют полосы переноса заряда (ППЗ) металл-лиганд V(V) (рис. 2а). Спектр гидратированного V_2O_5/SiO_2 образца, характеризуется интенсивным поглощением в интервале 200–600 нм с ярко выраженной полосой при ~400 нм, обусловленной присутствием ванадия(V) в VO_6 и/или VO_5 . Дегидратация V_2O_5/SiO_2 образца приводит к снижению интенсивности полосы при 400 нм, но не полностью, что указывает на присутствие ванадия частично в виде V_2O_5 , частично в виде VO_x фаз. Полоса при 270 нм, которая становится ярко выраженной, обусловлена присутствием ванадия(V) в изолированных тетраэдрах VO_4 . Спектры гидратированных $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцов также характеризуется присутствием интенсивной полосы при 270 нм, обусловленной ванадием(V) в изолированных тетраэдрах VO_4 , с плечом при 400 нм, обусловленным ППЗ ванадия(V) в VO_6 . Присутствие интенсивной полосы при 270 нм в спектре гидратированного образца свидетельствует о стабилизации в нём части ванадия в изолированных VO_4

тетраэдрах, что может быть обусловлено присутствием лантана во второй координационной сфере ванадия. Дегидратация $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцов приводит к полному исчезновению полосы при 400 нм, однако в ходе последующего взаимодействия образца с влажным воздухом в спектре наблюдается обратное появление полосы при 400 нм, что характерно для ванадия в двумерных поверхностных VO_x фазах. Таким образом, данные ЭСДО свидетельствуют, что в $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцах формируются не стабильные трехмерные фазы (V_2O_5 , $LaVO_4$), а некоторые поверхностные двумерные VO_x или $LaVO_x$ структуры, в то время как на немодифицированном носителе наблюдается образование кристаллического V_2O_5 .

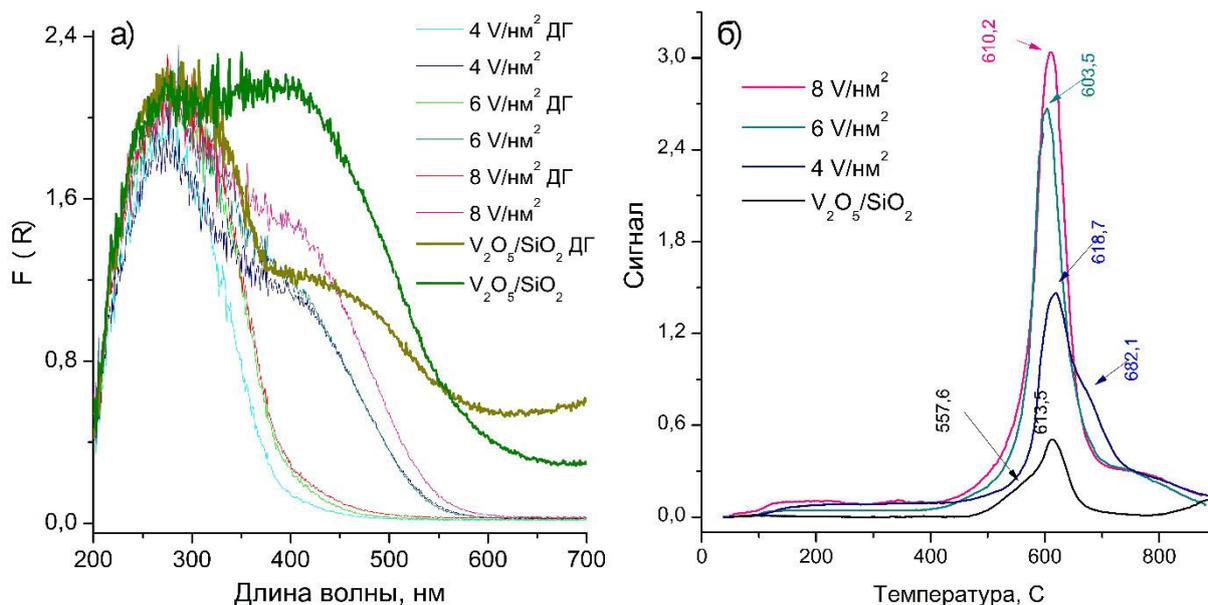


Рис. 2. Спектры ЭСДО (а) и профили H_2 -ТПВ (б) V_2O_5/SiO_2 и $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцов

Согласно данным температурно-программируемого восстановления водородом (рис. 2б), восстановление всех образцов происходит при температурах выше $460^\circ C$. Профиль ТПВ- H_2 V_2O_5/SiO_2 образца содержит пик с максимумом при $613^\circ C$ и плечом при $550^\circ C$, а также неразрешённый пик выше $800^\circ C$. Профили $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцов характеризуется интенсивным пиком поглощения водорода с максимумом при $\sim 610^\circ C$. При этом на профилях $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцов отсутствует плечо при $550^\circ C$, а также пик выше $800^\circ C$. Для образца с низким содержанием лантана наблюдается плечо при $682^\circ C$, для образцов с большим содержанием ванадия – малоинтенсивный пик $750^\circ C$. Наблюдаемые изменения на профиле ТПВ свидетельствуют о взаимодействии ванадия с модификатором, что приводит к снижению реакционной способности образующихся в $V_2O_5/La_2O_3-SiO_2$ образцах поверхностных VO_x или $LaVO_x$ фаз.

Заключение. Показано, что модифицирование нанесённых на силикагель ванадиевых катализаторов оксидом лантана позволяет сформировать на носителе двумерные поверхностные VO_x или $LaVO_x$ фазы вплоть до монослойного покрытия 8 атомов V/nm^2 . Взаимодействие активного компонента с модификатором приводит к изменению окислительно-восстановительных свойств.

**МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ VT1-0 И СПЛАВА Zr-1 МАС.% Nb В РАЗЛИЧНЫХ
СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ В РЕЖИМЕ ГИГАЦИКЛОВОЙ УСТАЛОСТИ**

А.М. Майрамбекова¹, М.В. Банников², А.С. Грибкова³

Научный руководитель: профессор, д.ф.м.н. Ю.П. Шаркеев⁴

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Институт механики сплошных сред УрО РАН, Россия,

г. Пермь, ул. Акад. Королева, 1, 614013

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

⁴Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4, 634055

E-mail: aikol@ispms.tsc.ru

**MECHANICAL CHARACTERISTICS OF VT1-0 AND Zr-1 WT.% Nb ALLOY IN DIFFERENT
STRUCTURAL STATES DURING GIGACYCLE FATIGUE**

A.M. Mairambekova¹, M.V. Bannikov², A.S. Gribkova³

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.P. Sharkeev⁴

¹National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Russia, Perm, av. Acad. Korolev. 614013

³ National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

⁴Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055

E-mail: aikol@ispms.tsc.ru

Abstract. *In the present study, we performed the microstructural feature and fatigue failure of technically pure titanium VT1-0 and Zr-1 wt.% Nb alloys in different structural states in the gigacycle fatigue regime. Specimens were loaded using a resonance fatigue machine Shimadzu USF-2000 in gigacycle regime. It was shown that the formed ultrafine-grained structure provides high mechanical properties of the alloys and affects the fatigue life. It was found that the formation of the ultra-fine grained structure in VT1-0 and Zr-1 wt. % Nb alloys leads to an increase in the fatigue limit of titanium by 1.3 times and the zirconium alloy by 1.7 times in the gigacyclic region (10^9 cycles) when compared to the fine-grained and coarse-grained states. Analysis of fracture surface morphology has revealed the fractured structure in coarse-grained and ultrafine-grained VT1-0 and Zr-1 wt.% Nb alloy samples. Fractures in ultrafine-grained VT1-0 and Zr-1 wt. % Nb alloy samples exhibit quasi-brittle pattern.*

Введение. На сегодняшний день прогнозирования долговечности и разработка методов повышения конструкционных материалов в технике и медицине является важнейшей фундаментальной задачей для различных областей приложений. Одним из наиболее перспективных материалов в медицине являются титан марок VT1-0, VT1-00, Grade 1-4, в том числе титановые β -сплавы, безванадиевые сплавы и Zr-1Nb, Zr-2,5Nb сплавы и др. Они обладают комплексом физико-механических, коррозионностойких и биологических свойств. Широкое применение находят в качестве конструкционных материалов в

атомной энергетике, а также в стоматологии и ортопедическом протезировании. Известно, что методы интенсивной пластической деформации (ИПД), формируя наноструктурной (НС) и/или ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, значительно повышают пределы текучести и прочности, твердость и микротвердость, предел выносливости и циклическую долговечность. В настоящее время актуальными являются исследования, посвященные влиянию НС/УМЗ состояния на процессы разрушения материалов при циклических нагрузках в широком диапазоне количества циклов не только в 10^6 циклов нагружения, но и 10^9 циклов и более [1].

Целью настоящей работы является исследование механических характеристик ВТ1-0 и сплава Zr-1 мас.% Nb в различных структурных состояниях в режиме гигацикловой усталости.

Экспериментальная часть. Объектом исследования является титан ВТ1-0 и сплав Zr-1% мас. Nb (Zr-1Nb). УМЗ структуру в исследуемых материалах формировали комбинированным двухэтапным методом ИПД, который включал многократное абс-прессование и многоходовую прокатку в ручьевых валках с последующим отжигом [2]. Микроструктуру, фазовый состав и морфологии поверхности разрушения исследовали с помощью оптической, просвечивающей электронной и растровой микроскопии. Результаты были получены на приборе Carl Zeiss Axio Observer, JEOL JEM 2100 и LEO EVO 50 в ЦКП «НАНОТЕХ» ИФПМ СО РАН (ЦКП ТНЦ СО РАН). Испытания на гигацикловую усталость проводили на ультразвуковой резонансной нагружающей машине Shimadzu USF-2000 с частотой циклических колебаний 20 кГц с коэффициентом асимметрии цикла $R = -1$ [1,3]. Исходное КК и МЗ состояния были получены за счет рекристаллизационных отжигов. Из заготовок ВТ1-0 и сплава Zr-1Nb в УМЗ, КК и МЗ состояниях были изготовлены образцы для усталостных испытаний в виде цилиндрических лопаток. Геометрические размеры лопаток были определены по аналитическим формулам, в зависимости от плотности исследуемого материала и его динамического модуля Юнга [1].

Результаты. В таблице 1 представлены механические характеристики исследуемых сплавов в исходном и после комбинированного двухэтапного метода ИПД в УМЗ состоянии.

Таблица 1

Механические характеристики ВТ1-0 и сплава Zr-1 мас. %Nb

Материал	d , мкм	σ_B , МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	δ , %
ВТ1-0 (КК состояние)	25	400	240	23
ВТ1-0 (УМЗ состояние)	0,2	1000	700	7
Zr-1Nb (МЗ состояние)	1,9	390	230	26
Zr-1Nb (УМЗ состояние)	0,22	780	450	12

На рисунке 1 показаны результаты усталостных испытаний ВТ1-0 и сплава Zr-1Nb для различных структурных состояний. При амплитуде циклических напряжений 175 МПа образец титана в КК состоянии разрушился после 10^5 циклов. Переход от КК структуры к УМЗ структуре значительно повышает выносливость ВТ1-0 в области гигацикловой усталости. Предел выносливости ВТ1-0 в КК состоянии на базе испытаний 10^9 циклов составил 155 МПа, а в УМЗ состоянии 200 МПа, что выше в 1,3 раза. Сплав Zr-1Nb в МЗ состоянии разрушился на базе 10^4 циклов при $\sigma=160$ МПа. Образец УМЗ сплава Zr-1Nb число циклов нагружения до разрушения составил $1,5 \times 10^9$ циклов при $\sigma=170$ МПа. Для МЗ сплава циркония предел выносливости на базе 10^9 составил 100 МПа, а для УМЗ состояния в 1,7 раза выше – 170 МПа.

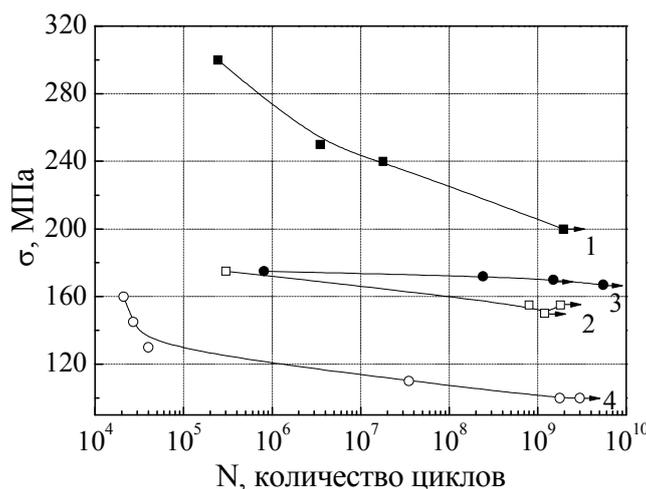


Рис. 1. Зависимость числа циклов до разрушения (N) от напряжения (σ) для образцов в различных состояниях: ■ – титан в УМЗ состоянии, кривая 1; □ – титан в КК состоянии, кривая 2; ● – сплав циркония в УМЗ состоянии, кривая 3; ○ – сплав циркония в МЗ состоянии, кривая 4

Выполнено исследование поверхности разрушения излома образцов ВТ1-0 и сплава Zr-1Nb в различных структурных состояниях. Показано три типичные зоны разрушения. Это зона зарождения трещины, зона ускоренного роста трещины и зона долома. По мере удаления от очага зарождения трещины происходит увеличение шероховатости поверхности исследуемых сплавов в УМЗ состоянии. Наблюдается формирование гладких фрагментов и «язычков» отрыва с областями «ямочного» излома и вторичные трещины. Показано, что разрушение образцов имеет квазихрупкий характер.

Заключение. Комбинированный двухэтапный метод ИПД, который включает многократное абс-прессование и многоходовую прокатку в ручьевых валках с последующим отжигом, формируя ультрамелкозернистую структуру, приводит к увеличению предела усталости титана в 1,3 раза, а сплава циркония в 1,7 раза в области гигацикловой усталости при количестве циклов не менее 10^9 . Установлено, что для ВТ1-0 и сплава Zr-1Nb в КК и УМЗ состоянии наблюдаются качественно аналогичные признаки морфологии поверхности разрушения. Разрушение образцов имеет квазихрупкий характер.

Работа выполнена в рамках Программ фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2017–2020 годы, Программа III.23.2., проект № 23.2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bathias C., Paris P.C. Gigacycle Fatigue in Mechanical Practice. – Dekker Publisher Co. 2005. – 328 p.
2. Sharkeev Yu.P., Eroshenko A.Yu. and et. al. Microstructure and Mechanical Properties of Nanostructured and Ultrafine-Grained Titanium and the Zirconium Formed by the Method of Severe Plastic Deformation // Russian Physics Journal. – 2014. – Vol. 56. – P. 1156–1162.
3. Bannikov M.V., Naimark O.B., Oborin V.A. Experimental investigation of crack initiation and propagation in high- and gigacycle fatigue in titanium alloys by study of morphology of fracture // Fratturaed Integrità Strutturale. – 2016. Vol. 35, – P. 50–56.

**ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ ФТОРИДНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА**И.В. Амеличкин^{1,2}, В.О. Марченко², Л.А. Казанцева¹Научные руководители: доцент, к.б.н. А.С. Сачкова², к.х.н. Р.А. Нефедов¹¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: amelichkinivan@gmail.com

**HIGH-ENTROPY FLUORIDE SYSTEMS BASED ON RARE-EARTH ELEMENTS: SYNTHESIS
AND PROPERTIES**I.V. Amelichkin^{1,2}, V.O. Marchenko², L.A. Kazantseva¹Scientific Supervisors: Ph.D., A.S. Sachkova², Ph.D., R.A. Nefedov¹¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050²National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 30, 634050

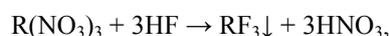
E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Abstract. *In this paper, we synthesized high-entropy fluoride systems based on rare-earth elements. The phase composition, structure, and surface morphology of the obtained powders were established by scanning electron microscopy and X-ray phase analysis methods.*

Введение. Высокоэнтропийные фторидные системы (ВЭФС) – системы, содержащие более трех компонентов с равномерным распределением ионов в кристаллической решетке. Стабилизация структуры в таких системах достигается за счет высокой энтропии смешения, что обеспечивает повышенную термическую стойкость фазового состава [1]. Вследствие того, что фториды редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют малую растворимость в воде, их получение возможно методом осаждения из водных растворов соответствующих солей, например, нитратов, хлоридов, карбонатов и др. [2] действием различных фторирующих агентов, таких как HF и др. [3]. Целью работы являлось получение ВЭФС на основе РЗЭ и исследование их свойств.

Экспериментальная часть. Синтез ВЭФС на основе РЗЭ может быть условно разделен на пять стадий (рис. 1). Рассмотрим пример синтеза ВЭФС $(La_{0.2}Ce_{0.2}Gd_{0.2}Sc_{0.2}Er_{0.2})F_{3\pm\delta}$ с теоретическим выходом продукта 5 г. Первая стадия – смешение водных растворов нитратов РЗЭ. Одно из условий получения такого соединения – равные мольные соотношения каждого компонента в системе. Смешение растворов осуществлялось в стакане объемом 250 мл на магнитной мешалке в течение одного часа при комнатной температуре.

Вторая стадия – осаждение фторидов из смеси азотнокислых растворов РЗЭ. Процесс осаждения в общем виде описывается химической реакцией:



где R = La, Ce, Gd, Sc, Er.

Осаждение проводилось раствором плавиковой кислоты (HF). Объем раствора HF, взятый с избытком для полного осаждения смеси фторидов РЗЭ, выбран 2,4 мл. Чтобы исключить возможность ступенчатого протекания реакции необходимо единовременно, при интенсивном перемешивании, влить смесь азотнокислых растворов РЗЭ в раствор HF. Данный метод условно назвали «обратным» методом синтеза. Третья стадия – промывка раствора дистиллированной водой до pH = 6-7. Объем промывочной дистиллированной воды составил более 500 мл. Необходимость проведения отмывок обусловлена наличием нитрат-ионов в осадке. Присутствие нитрат-ионов определяли с помощью качественной реакции с дифениламином. Четвертая стадия – фильтрация раствора. Процесс фильтрации осуществляли на вакуумной воронке Бюхнера с применением фильтра «синяя лента». Общее время промывки и фильтрации – 8 часов. Пятая стадия – сушка и отжиг гелеобразной смеси фторидов РЗЭ. Сушку проводили в сушильных шкафах при температуре 70 °C в течение 12 часов. Отжиг осуществляли в печах при температуре 800 °C в течение 1 часа. Практический выход порошков составил от 70 до 80 % от теоретического.

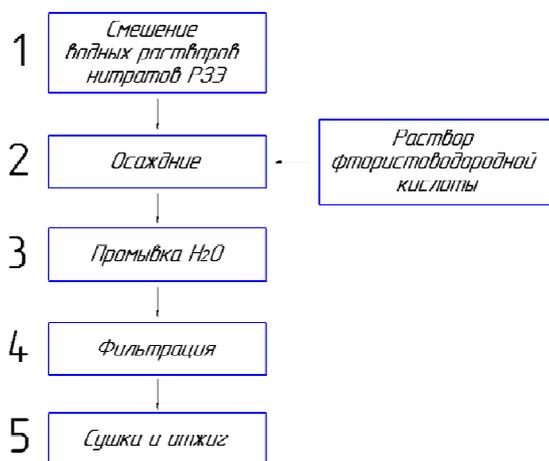


Рис. 1. Общая блок-схема последовательных стадий синтеза

Результаты. Важным требованием, предъявленным к порошкам, является их однофазность. Согласно данным рентгенофазового анализа на примере образца с номинальным составом $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3+\delta}$ было выявлено, что данный материал содержит одну орторомбическую кристаллическую фазу – типа ErF_3 (рис. 2). Это свидетельствует об упаковке фторидов РЗЭ в одной кристаллической решетке.

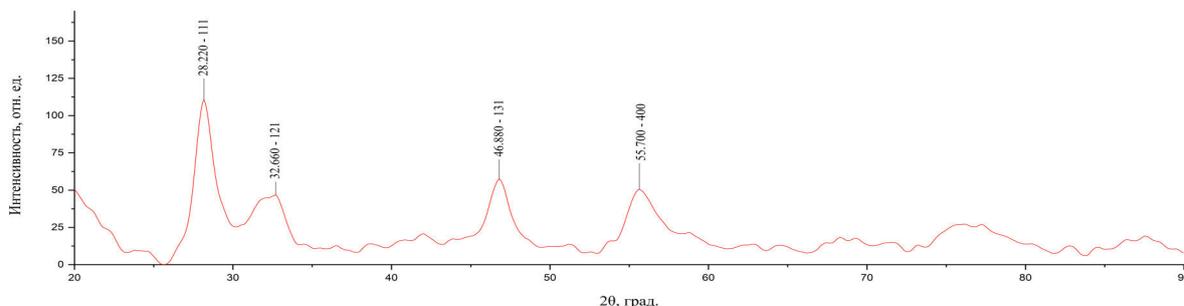


Рис. 2. РФА-спектр ВЭФС $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3+\delta}$

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) исследованный образец представляет собой рыхлый порошок с развитой поверхностью, которая состоит из агломератов сферических и овальных частиц неправильной формы (рис. 3).

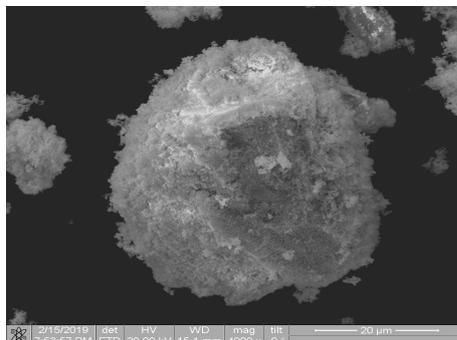


Рис. 3. СЭМ изображение морфологии ВЭФС $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3\pm\delta}$

По данным, полученным на индукционном магнитометре, исследуемый образец является диамагнетиком (рис. 4).

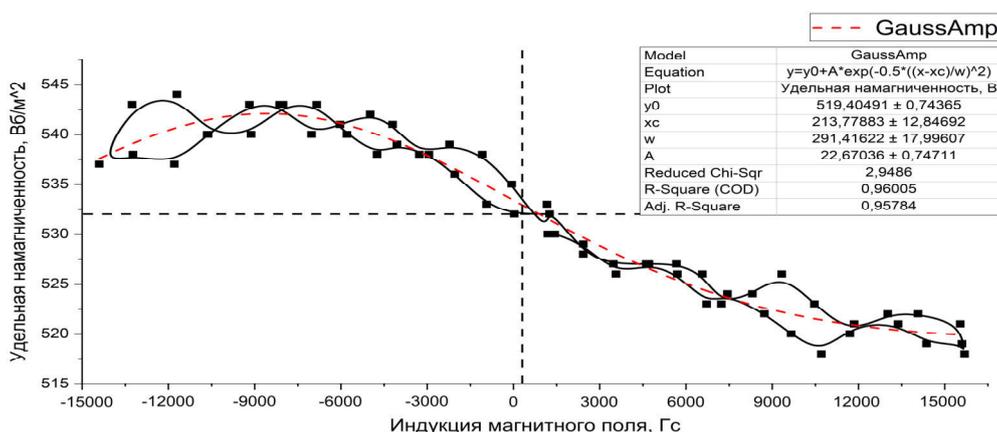


Рис. 4. Кривая намагниченности ВЭФС $(La_{0,2}Ce_{0,2}Gd_{0,2}Sc_{0,2}Er_{0,2})F_{3\pm\delta}$

Заключение. Получены высокоэнтропийные фторидные системы на основе редкоземельных элементов. Исследованы морфология частиц, их фазовый и химический состав. Изучены магнитные свойства материала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Christina M., Sachet E., Borman T., Diskey E.C. et al. // Nature Communication, 2015. P. 1–8.
2. Лукьяничев, Ю. А. Изучение структуры и составов кристаллогидратов трифторидов La и Ce / Ю.А. Лукьяничев, Е. А. Батурина, О. Т. Малучков // Известия АН СССР. Неорган. матер. – 1965. – Т.1, №12. – С. 2182–2188.
3. Popov, A. I. Observation on the fluorination of Pr and Nd compounds / A.I. Popov, G. Glocker // J. Amer. Soc. – 1952. – Vol.74, №5. – P. 1357–1358.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА МАТЕРИАЛОВ $Al_xTi_y-TiB_2$,
ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЖИМЕ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА, И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СТРУКТУРУ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

А.Е. Матвеев¹, И.А. Жуков¹, 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

**INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF $Al_xTi_y-TiB_2$
MATERIALS OBTAINED BY SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS, THEIR
INFLUENCE ON THE ALUMINUM STRUCTURE**

A.E. Matveyev¹, I.A. Zhukov¹, V.V. Promakhov^{1,2}

Scientific adviser: Ph.D. IA Zhukov

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050

²Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies SB RAS, Russia, Altai Territory, Biysk, Socialist, 1, 65932

E-mail: cool.mr.c@mail.ru

***Abstract** In the paper studied the structural phase state of the $Al_xTi_y-TiB_2$ composite materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). The structure and phase composition of the materials was obtained. It is established that the material contains phases TiB_2 and $TiAl$ and is represented by an intermetallic matrix with uniformly distributed particles. The resulting composite materials were used as master alloy for aluminum alloys aluminium. The introduction of 0.1 wt. % of the TiB_2 particles in aluminum melt in of the metal from 1200 μm to 410 μm .*

Введение. Снижение массогабаритных характеристик конструкций при сохранении/увеличении их физико-механических свойств является одним из основных направлений современных научных исследований в области легких сплавов. Известно, что частицы TiB_2 , содержащиеся в лигатурах системы $Al-Ti-B$, являются эффективными центрами кристаллизации в расплаве алюминия и позволяют получать отливки с мелкозернистой структурой. Снижение размера зерна в алюминиевых сплавах в свою очередь приводит к увеличению их физико-механических свойств. На сегодняшний день в промышленности широко используются импортные лигатуры $AlTi5B1$. Альтернативой этим лигатурам могут выступить материалы $Al_xTi_y-TiB_2$, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [1]. Благодаря технологии СВ-синтеза возможен контроль фазового состава лигатур $Al_xTi_y-TiB_2$ и их структуры (в том числе дисперсности упрочняющих/модифицирующих частиц (TiB_2)) [2]. Контроль фазового состава и структуры лигатур, в свою очередь, позволит направленно управлять свойствами получаемых легированных алюминиевых сплавов. Цель работы – исследование материалов $Al_xTi_y-TiB_2$,

полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также исследование их влияния на структуру алюминиевых сплавов.

Материалы и методика. В качестве исходных порошков для синтеза материалов системы $Al_xTi_y-TiB_2$ использовались: порошок титана марки ПТМ-1 (размер частиц порошка изменяется от 0 до 140 μm), порошок алюминия марки АСД-0 со средним размером частиц 100 μm , порошок бора марки Б-99 с размером частиц до 0.6 μm . Основная экзотермическая реакция, протекающая в исходной порошковой смеси, характеризуется взаимодействием титана и бора, и описывается уравнением:



Исходя из представленного уравнения, порошки титана и бора смешивались в стехиометрическом соотношении: 69 масс.% Ti + 31 масс. % B. К полученной смеси добавлялось 60 масс. % порошка алюминия. Далее порошковая система подвергалась обработке механической активацией (МА) в планетарной мельнице при нагрузке в 90g в течение 27 минут [3]. После механической активации из полученной порошковой смеси прессовались образцы диаметром 23 мм, которые затем помещались в стальной реактор объёмом 3 л, где осуществлялся процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, в среде инертного газа (аргона). Иницирование реакции проводилось путем локального нагрева верхней поверхности образцов нихромовой спиралью.

Полученные материалы вводились в расплав 1 кг сплава Al-5Mg. Температура расплава составляла 720-730 °С. После введения материалов в расплав производилось перемешивание в течение 45 секунд при помощи механического смесителя. Далее расплав подвергался ультразвуковой обработке в течение 2 минут. После УЗ расплав выливался в кокиль цилиндрической формы. Температура кокиля составила 270-300 °С.

Исследования рентгенофазового анализа образцов проводились на дифрактометре Shimadzu, исследование структуры образцов осуществлялось при помощи электронного микроскопа Philips SEM 515, исследование структуры алюминиевых сплавов проводилось с использованием оптического микроскопа Olympus GX 71.

Результаты. По результатам элементного анализа локальных областей структуры исходной порошковой смеси: 40 масс. % (69 масс.% Ti + 31 масс. % B) 60 масс. % Al до и после механической активации, установлено, что после МА-обработки происходит гомогенизация и агломерация порошковой системы. Рентгенофазовый анализ исходной порошковой смеси до, а также после механической активации показал, что в процессе МА-обработки ее фазовый состав не изменяется.

Показано, что в системе 40 масс. % (69 масс.% Ti + 31 масс. % B) 60 масс. % Al процессы синтеза не протекают без МА-обработки. После механической активации СВС-процессы протекают в режиме послыйного горения [3]. Формирование керамических частиц TiB_2 происходило непосредственно в процессе экзотермической реакции (in situ) в слое образца, по механизму твердофазной диффузии частиц B и частиц Ti. При этом процессы синтеза сопровождалось выделением большого количества тепла, которое инициирует реакцию синтеза в следующем слое.

Рентгенограмма СВС-материала представлена на рисунке 1. Согласно данным рентгенофазового анализа (таблица 1) СВС-материалы $Al_xTi_y-TiB_2$ содержат фазы TiAl и TiB_2 .

Таблица 1

Фазовый состав СВС-материалов $Al_xTi_y-TiB_2$

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, mass%	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
№ 2	TiAl	57	a = 4.0319	43	10.2
	TiB ₂	43	a = 3.0140 c = 3.2000	66	6.0

Структура образцов полученных СВ-синтезом представлена интерметаллической матрицей TiAl и обособленными керамическими частицами TiB₂ равномерно распределёнными в этой матрице, при этом размер частиц TiB₂ варьируется от 0.03 мкм до 2 мкм, средний размер частиц TiB₂ составил 0.46 мкм. Далее были проведены исследования структуры исходных алюминиевых сплавов (Al-5Mg), а также структуры алюминиевых сплавов легированных СВС-материалами Al_xTi_y-TiB₂. Введение СВС-материалов в расплав осуществлялось с учетом того, что содержание частиц TiB₂ в расплаве не превышает 0,1 масс. %.

Установлено, что введение в расплав (Al-5Mg) СВС-материалов Al_xTi_y-TiB₂ приводит к снижению размера зерна алюминиевого сплава с 386,3 мкм до 98,3 мкм.

Закключение. Установлено, что после МА-обработки происходит гомогенизация и агломерация порошковой системы, при этом ее фазовый состав не изменяется. Показано, что в системе 40 масс. % (69 масс.% Ti + 31 масс. % В) 60 масс. % Al процессы синтеза протекают только после механической активации. СВС-материалы Al_xTi_y-TiB₂ содержат фазы TiAl и TiB₂. Структура образцов полученных СВ-синтезом представлена интерметаллической матрицей типа Ti-Al и обособленными керамическими частицами TiB₂ равномерно распределёнными в этой матрице, при этом размер частиц TiB₂ варьируется от 0.03 мкм до 2 мкм, средний размер частиц TiB₂ составил 0.46 мкм. Установлено, что введение в расплав (Al-5Mg) СВС-материалов Al_xTi_y-TiB₂ приводит к снижению размера зерна алюминиевого сплава с 386,3 мкм до 98,3 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 11.10533.2018/11.12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособие. / Под научной редакцией В.Н. Анциферова. – М.: Машиностроение–1, 2007
2. Амосов А. П. и др. Приемы регулирования дисперсной структуры СВС-порошков: от монокристаллических зерен до наноразмерных частиц //Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. – 2006. – №. 5. – С. 9-22.
3. Кочетов Н. А., Вадченко С. Г. Влияние времени механической активации смеси Ti+ 2В на горение цилиндрических и ленточных образцов //Физика горения и взрыва. – 2015. – Т. 51. – №. 4. – С. 77-81.

**ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ В ПОЧВАХ ЮГО-ВОСТОКА ТОМСКОЙ
ОБЛАСТИ**

П.Н. Матина¹, Г.А. Колотков²

Научный руководитель: к.т.н. Г.А. Колотков

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

²Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН,

Россия, г. Томск, пл. Академика Зуева, 1, 634055

E-mail: matina_polina@mail.ru

**FEATURES OF MIGRATION OF RADIONUCLIDES IN THE SOILS OF THE SOUTHEAST OF THE
TOMSK REGION**

P.N. Matina¹, G.A. Kolotkov²

Scientific Supervisor: Ph.D. G.A. Kolotkov

¹National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050

²V.E. Zuev Institute of Atmospheric Optics of Siberian Branch of the Russian Academy of Science, Russia,

Tomsk, Academician Zuev Ave., 1, 634055

E-mail: matina_polina@mail.ru

***Abstract.** The present study presents the identified features of the migration of radioactive elements depending on the various properties of the soils of the south-east of the Tomsk region ...*

Введение. Охрана почв для Томской области важная проблема, так как почв пригодных для земледелия очень мало, и находятся они в основном в южной и юго-восточной части области, которая больше всего подвержена загрязнению радиоактивными веществами, так как там сосредоточены основные промышленные предприятия [1].

На миграционные потоки радионуклидов первостепенное влияние оказывают именно природные факторы, в особенности свойства почв. Почвы являются средой накопления радионуклидов, и отражают степень радиоактивного загрязнения. Чтобы понимать механизм распространения загрязнения, нужно изучить типы почв, характерных для изучаемого региона.

Проблематика исследования. Почвообразование по всей территории Томской области происходит в условиях избыточного увлажнения, так как область находится в лесной зоне. Особенности, повлиявшими на условия почвообразования, являются: состав материнских пород, суровость климата, плоский рельефа др.

Сочетание таких природных условий привело к формированию дерново-подзолистых, болотно-подзолистых, дерново-глеевых и болотных, серых лесных, черноземных и пойменных типов почв.

Дерново-подзолистые почвы распространены в центральной части и местами встречаются на юге. Они формируются на лессовидных суглинках, под покровом смешанных и мелколиственных лесов с густым травостоем.

Болотно-подзолистые, дерново-глеевые и болотные почвы распространены повсеместно. Такие почвы формируются на суглинистых и супесчано-песчаных породах под сосняками и кедровниками с кустарниково-сфагновым и осоково-сфагновым наземным покровом, а на юге области под заболоченными мелколиственными лесами. На таких почвах происходит заболачивание, постепенно накапливается торфяной слой.

На юге области на суглинисто-глинистых и супесчано-суглинистых породах распространены серые лесные почвы, под покровом смешанных и мелколиственных лесов.

Черноземы встречаются только на юге области. Черноземы имеют нейтральную реакцию и являются самыми плодородными, в настоящее время они все распаханы.

В пойме реки Оби и ее притоков распространены пойменные почвы. В притеррасной пойме образуются торфянистые и болотные почвы [2].

Перемещение и перераспределение радионуклидов в почве зависит от действия многих факторов. Процессы, приводящие к миграции радионуклидов в почве разнообразны:

- конвективный перенос - фильтрационные свойства почвы приводят к просачиванию влаги и содержащихся в ней радиоактивных элементов как вглубь почвенного покрова, так и на поверхность;
- самопроизвольное выравнивание концентраций радионуклидов по всему занимаемому горизонту, в результате проникновения радиоактивных частиц между частицами почвы (диффузия);
- адгезия (прилипание) и адсорбция (концентрирование веществ на поверхности) приводят к поверхностному загрязнению почв;
- накопление и перенос радиоактивных элементов через корни растений;
- геоморфологические факторы (рельеф), которые могут влиять на скорость и направления миграции в почве;
- механический перенос ветром, текучими водами, и под действием гравитации (на склонах);
- роющая деятельность животных (кроты, кабаны, дождевые черви и т.д.);
- хозяйственная деятельность человека:
 - освоение месторождений, в составе которых радиоактивные вещества,
 - использование радиоактивного сырья,
 - создание радиоактивных элементов, не существующих в природе,
 - захоронение радиоактивных отходов и др.

Сила и интенсивность влияния выше перечисленных факторов не одинакова, и зависят от длительности их действия и от конкретных условий, в которых они протекают.

Конвективный перенос и диффузия являются самыми интенсивными процессами, влияющими на миграцию радионуклидов в почвах, которые не подвергались прямой антропогенной обработке. Диффузия, в различных по свойствам грунтах, разная, и происходит в результате смыва дождевыми или талыми водами, через микропоры в почве. Глинистые грунты, характеризуются крайне незначительной водопроницаемостью. В песчаных, грубообломочных грунтах и трещиноватых породах, водопроницаемость весьма значительна, преобладает перенос компонентов фильтрационным путем [3].

С почвенными условиями в значительной степени связана динамика корневого поступления радионуклидов. В условиях автоморфных почв (почв, формирование которых проходит в условиях хорошо дренируемых водоразделов), интенсивное накопление радионуклидов приводит к резкому

снижению их поступления в растения с течением времени. На гидроморфных торфяных почвах (формируются в условиях длительного поверхностного застоя вод или при близком залегании грунтовых вод) отмечается рост поступления радионуклидов в растения.

В почвах, на которых произрастает лес, миграция радионуклидов имеет свои специфические особенности, а именно наличие лесной подстилки, которая служит мощным буфером на пути миграции радионуклидов и препятствует их проникновению вглубь почвы. Лесная подстилка делится на слои, каждый из которых медленно разлагается с разной скоростью. Эти слои задерживают радиоактивные элементы на длительное время (до десяти лет) и изолируют их от минеральной части почвы. Толщина подстилки и характер органического вещества, из которого она состоит, определяет вертикальную миграцию радионуклидов. Самой мощной подстилкой характеризуются хвойные леса и сильно увлажненные территории.

Вертикальная миграция радионуклидов в почвенном профиле зависит от вида почвы и протекает довольно медленно, в среднем каждые 20 лет количество радионуклидов будет уменьшаться в 2 раза для двадцати сантиметровой слоя. Барьерные свойства почв по отношению к различным изотопам неодинаковы. Наиболее интенсивно сорбируется ^{137}Cs , причем в почвах практически всех типов, за исключением торфянистых.

Горизонтальная миграция происходит по нескольким причинам, так радионуклиды:

- распространяются вместе с пылью за счет ветра;
- частично смываются дождевыми и паводковыми водами в низины;
- разносятся животными и транспортом с загрязненных районов;
- мигрируют за счет лесных пожаров [4].

Заключение. Таким образом, можно предположить, что самые высокие концентрации радиоактивных элементов будут наблюдаться на болотно-подзолистых, дерново-глеевых и болотных почвах в южной части юго-востока области, так как они формируются в условиях повышенного увлажнения и под хвойными лесами с мощной лесной подстилкой, что способствует накоплению в них радионуклидов. А так же в пойменных почвах, которые располагаются на самом низком гипсометрическом уровне и куда поступают поверхностные стоки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Матина П.Н., Колотков Г.А., Пенин С.Т. Сравнение энергетических характеристик источников повышенного радиационного фона почв томской области // IX Школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов 17-19 октября 2018 года, г. Томск. – Томск: Дельтаплан, 2018. – С. 24.
2. География Томской области/ Под ред. Земцова А.А. – Томск: Издательство Томского университета, 1988. – 243 с.
3. Физико-химические свойства грунтов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecopole.inf/fiziko-khimicheskie-svoystva-gruntov.html> (дата обращения: 20.01.2019).
4. Щеглов А.И., Цветнова О.Б. Роль лесных экосистем при радиоактивном загрязнении/ А.И. Щеглов, О.Б. Цветнова / Природа. – 2001. – № 4. – С. 22–32.

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА И СЕРЕБРА ИЗ ТЕХНОГЕННОГО ПИРИТОВОГО СЫРЬЯ

Р.О. Медведев, 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 EXTRACTION OF GOLD AND SILVER FROM TECHNOGENIC PYRITE RAW

MATERIALS

R.O. Medvedev, 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 technogenic pyrite raw materials have been presented. The method is based on selective extraction of gold and silver from ore by solution, which contains sodium sulfite and sodium sulfate. The most promising results were obtained utilizing solution with sodium sulfite and sodium sulfate concentration of 25 g/L and leaching time – 1 hour. Under these conditions, the extraction of gold was 67%. The use of sodium sulphate and sodium sulfite allows to extract gold and partially silver from refractory sulfide ores.*

Введение. В связи с истощением запасов богатых и легкообогатимых золотосодержащих руд, необходимо вовлекать в производство техногенное пиритовое сырье, которое является перспективным и легкодоступным [1]. Комплексная переработка техногенного пиритового сырья решает проблему экологической опасности при хранении его на полигонах [2-3]. К настоящему времени количество неутилизированных отходов по стране оценивается приблизительно в 82 млрд тонн. [2]. Пиритовое сырье представляет собой тонкий материал крупность менее 1 мм. Содержание золота и серебра составляет соответственно 1,15 и 13,6 г/т. Содержание компонентов достаточно для их промышленного извлечения. Комплексная рентабельная переработка техногенных месторождений возможна при создании рациональной экологичной технологии переработки [1]. Целью работы является изучение влияния времени на сульфат-сульфитный способ выщелачивания золота и серебра из техногенного пиритового сырья.

Материалы и методы исследования. Метод основывается на выщелачивании сырья с использованием сульфита и сульфата натрия. В данной работе изучалась влияние концентрации компонентов и времени выщелачивания на извлечение целевых компонентов. Концентрацию сульфата и сульфита натрия составляла 25 г/л. Время варьировалось в диапазоне от 1 до 122 часов. Массы исследуемых образцов составляли 100г. Соотношение Т:Ж=1:2. Процесс осуществляли в агитаторах из полиэтилена объемом 1000 мл при постоянном перемешивании при комнатной температуре. Разделение фаз проводилось на нутч-фильтре.

Исследования элементного состава образцов проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Содержание микропримесей в твердом остатке определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ICAP 6200 Duo.

Результаты. Результаты элементного анализа техногенного пиритового сырья представлены в таблице 1.

Таблица 1

Элементный состав пиритового сырья

Элемент	Массовое содержание, масс. %	Атомное содержание, атм. %
Железо	41,2	23,3
Сера	26,6	26,1
Кислород	17,7	35,2
Кремний	6,5	7,2
Кальций	3,6	2,8
Алюминий	2,5	3,0
Магний	1,8	2,3

Содержание золота и серебра составляет соответственно 1,15 и 13,6 г/т. Результаты экспериментов представлены в виде графика зависимости содержания серебра и золота в твердой фазе от времени взаимодействия при концентрации сульфата и сульфита натрия 25 г/т (рис. 1-2).

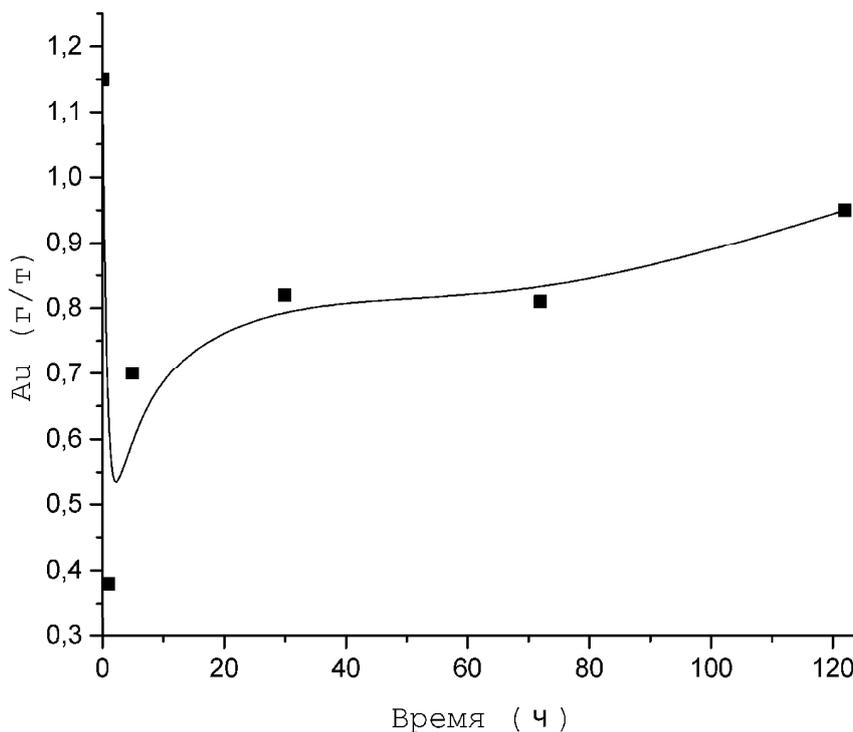


Рис. 1. Содержание золота в твердой фазе в зависимости от времени выщелачивания

Анализ экспериментальных данных показал, что с увеличением времени процесса извлечение золота уменьшается. Наименьшее содержание золота в твердой фазе достигнуто в образцах сырья в первый час обработки. Затем содержание золота начало увеличиваться, что может говорить об присутствии естественных сорбентов в сырье.

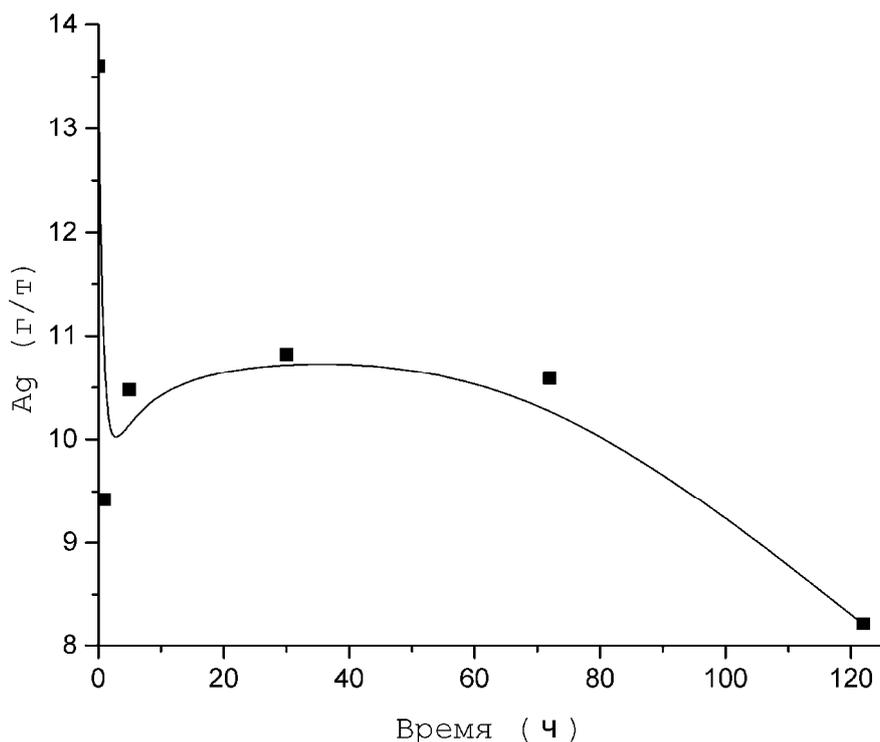


Рис. 2. Содержание серебра в твердой фазе в зависимости от времени выщелачивания

Содержание серебра имеет максимум на графике. Содержания серебра в первый час процесса интенсивно снижается, а затем увеличивается. После 24 часов обработки содержание серебра в сырье начинает уменьшаться.

Заключение. Техногенное пиритовое сырье с содержанием золота – 1,15г/т, серебра – 13,6 г/т является перспективным сырьем для получения целевых компонентов. Переработка сырья может значительно увеличить добычу драгоценных металлов. Сырье может быть эффективно переработано способом, основанным на взаимодействии пиритового сырья с раствором, содержащим сульфат и сульфита натрия. Степень извлечения серебра недостаточна для промышленного применения метода, в связи с этим дальнейшие исследование направлены на изучение влияние концентрации компонентов, кислотности среды и введение окислителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочаров В.А, Игнаткина В.А., Чантурия Е.Л.. Основные направления решения проблем комплексной переработки пиритных хвостов флотации медно-цинковых руд // Цветные металлы. – 2011 – № 12 – С. 20-26.
2. Гильмутдинова Р.А. и др. К вопросу об использовании и переработке отходов горно-обогатительных комбинатов Южного Урала // Успехи современного естествознания. – 2017 – № 2 – С. 68-73.
3. Подоксёнова Н.Б. Геотехнология переработки пиритных огарков // Записки Горного института. – 2009 – Т.181.. – С. 179-181.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА С
НАНЕСЕННЫМИ НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ОБЕССЕРИВАНИЯ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО ОСТАТКА**

Р.О. Медведев, В.В. Орлов

Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. О.С. Андриенко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: rodionmedvedev7@gmail.ru

**A STUDY OF CARBON COATED NICKEL AND COBALT CATALYTIC PROPERTIES IN THE
PROCESS OF OXIDATIVE DESULPHURIZATION OF HEAVY OIL**

R.O. Medvedev, V.V. Orlov

Scientific Supervisor: senior researcher, candidate of chemical sciences O.S. Andrienko

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

E-mail: rodionmedvedev7@gmail.ru

Abstract: *In the course of the work examined the process of removing sulfur containing compounds from petroleum feedstock in the process of oxidative desulfurization with the use of carbon deposited together with metals (TVNiCo). From the experimental data it was found that the process of oxidative desulfurization of fuel oil using Tunico should be carried out at a temperature of 50 °C, the process time of 90 minutes, the catalyst content of 1% wt., the molar ratio of sulfur : oxidant of 1:4. Under these conditions, it is possible to achieve a high degree of sulfur removal ~ 80.9 %. A more effective extraction system for the extraction of oxidized sulfur compounds from fuel oil is the dimethylformamide-water system (water content 10 % vol.).*

Введение. С каждым годом увеличиваются темпы роста добычи высокосернистых нефтей. Присутствие в нефтях соединений серы вызывает коррозию оборудования, отравление катализаторов процессов переработки, ухудшение качества и свойств готовой продукции и обостряют экологическую обстановку [1]. В то же время серосодержащие органические соединения нефти используют в нефтехимическом синтезе для получения продуктов малотоннажной химии, а также непосредственного применения в гидро- и цветной металлургии в качестве экстрагентов и флотореагентов, в сельском хозяйстве в качестве фиторегуляторов роста растений и т.д. [2, 3]. На сегодняшний день известно немало способов извлечения серосодержащих соединений из нефтей и нефтепродуктов: экстракция, адсорбция, окисление, гидроочистка и др. Однако каждый способ имеет немало достоинств, но и не лишен недостатков [4]. Одним из весомых недостатков каждого процесса является дорогостоящие реагенты, большие отработанные объемы и значительные энергетические затраты.

В последние годы активно развивается направление окислительного обессеривания тяжелых нефтяных фракций, которое может служить как логичным дополнением к крупнотоннажному процессу гидроочистки, так и использоваться в качестве самостоятельного метода глубокой сероочистки. Идеальной системой с точки зрения «зеленой химии» является окисление нефтяных систем на твердых катализаторах в условиях гетерогенного катализа. И в этом плане рассмотрение вопросов связанных с нахождением более дешевых катализаторов для процесса каталитического окислительного

обессеривания при очистке нефти, нефтепродуктов от серосодержащих соединений является весьма актуальным.

Цель работы заключается в изучении каталитической активности технического углерода с нанесенными совместно никелем и кобальтом (ТУNiCo) в процессе окислительного обессеривания тяжелого нефтяного остатка.

Экспериментальная часть. Для создания композиционного материала «металл-углерод» на поверхность технического углерода наносили наночастицы металлов. Для нанесения наночастиц переходных металлов (никеля совместно с кобальтом) использовали метод химического восстановления металлов из растворов их солей гипофосфитом натрия (Ni–Co–ТУ). Данный метод используется достаточно широко в гальванотехнике для нанесения никеля (химическое никелирование) на компактные изделия (металлы и сплавы) [5, 6]. К преимуществам данного метода можно отнести получение дисперсного покрытия и равномерность нанесения металла на подложку.

Каталитическую активность композиционного материала ТУNiCo изучали в процессе окислительного обессеривания тяжелого нефтяного сырья. Процесс окислительного обессеривания включал следующие стадии: окисление серосодержащих соединений нефтяного сырья и экстракцию окисленных серосодержащих соединений из нефтяного сырья. Окисление осуществляли 15 %-ным раствором пероксида водорода при мольном соотношении серы сырья и окислителя S/H_2O_2 равное 1:4. Содержание катализатора в реакционной смеси 1-2 % масс. Процесс окисления проводили при температуре 50 °С в течение 90 минут. Экстракцию окисленных серосодержащих соединений осуществляли полярным растворителем с водой при температуре 35-40 °С, содержание воды 10 % об. В качестве полярного растворителя использовали диметилформамид (ДМФА) или ацетонитрил (АН). Анализ на содержание общей серы исходного и обессеренного сырья проводили по методу сжигания в лампе в присутствии кислорода по ГОСТ 19121-73. В качестве исходного сырья использовали тяжелой нефтяной остаток (мазут) с общим содержанием серы 1,04 % масс.

Для проведения процесса в химическую емкость объемом 500 мл, снабженную мешалкой, термометром, загружали навеску нефтяного сырья (5г), нагревали при перемешивании до температуры 50 °С. После достижения указанной температуры добавляли катализатор (0,5 – 1г), все тщательно перемешивали и приливали 15%-раствор пероксида водорода ($V= 6$ мл). Реакцию проводили в течение 90 минут, после чего реакционную смесь охлаждали до температуры 35-40 °С и проводили экстракцию. Для этого к реакционной смеси приливали водный диметилформамид (25 мл), содержание воды в полярном растворителе 10 % об., кратность экстракционной системы к сырью равное 2:1. Экстракцию проводили выдерживанием реакционной массы под слоем экстракционной системы (водный ДМФА/АН) при заданной температуре в течение 60 минут. Затем отделяли фазы: экстракт – окисленные серосодержащие соединения и рафинат – обессеренное нефтяное сырье.

Результаты. В таблице 1 представлены условия окисления тяжелого нефтяного остатка (мазута) пероксидом водорода в присутствии катализатора ТУNiCo.

Согласно данным, представленным в таблице 1 максимальное удаление серы достигается при концентрации катализатора 1,0 % масс. в реакционной смеси и экстракции окисленных сернистых соединений диметилформамидом (ДМФА). Во избежание удаления ароматических соединений из

нефтяного сырья при экстракционном извлечении окисленных серосодержащих продуктов использовали водный ДМФА или водный АН, содержание воды 10 % об.

Таблица 1

Условия окисления тяжелого нефтяного остатка (мазута) пероксидом водорода в присутствии катализатора TUNiCo

Катализатор	Концентрация катализатора, % вес.	$S_{H_2O_2}$, % масс. /V, см ³	Температура реакции, °С	Время реакции, мин	Экстрагент	Остаточное содержание S в мазуте, % масс.
TUNiCo	0,16	15/6	50	90	ДМФА	0,51
TUNiCo	0,33	15/6	50	90	ДМФА	0,45
TUNiCo	0,48	15/6	50	90	ДМФА	0,3
TUNiCo	0,64	15/6	50	90	ДМФА	0,25
TUNiCo	1,0	15/6	50	90	ДМФА	0,18
TUNiCo	1,3	15/6	50	90	ДМФА	0,2
TUNiCo	1,65	15/6	50	90	ДМФА	0,22
TUNiCo	0,16	15/6	50	90	АН	0,6
TUNiCo	0,33	15/6	50	90	АН	0,51
TUNiCo	0,48	15/6	50	90	АН	0,35
TUNiCo	0,64	15/6	50	90	АН	0,3
TUNiCo	1,0	15/6	50	90	АН	0,25
TUNiCo	1,3	15/6	50	90	АН	0,22
TUNiCo	1,65	15/6	50	90	АН	0,24

Заключение. Таким образом, из полученных экспериментальных данных видно, что процесс окислительного обессеривания удается произвести с использованием технического углеводорода с нанесенными совместно никелем и кобальтом (TUNiCo) при мягких условиях: температуре 50 °С, времени процесса 90 минут, содержании катализатора 1 % масс., мольное соотношение сера : окислитель 1:4 и достичь высокой степени удаления серы ~ 80,9 %. Более эффективной экстракционной системой для извлечения окисленных соединения серы из мазута является система диметилформамид-вода (вода 10 % об.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57817X0225.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.: Издательство «Техника», 2001. – 384 с.
2. Караулова Е.Н. Химия сульфидов нефти – М.: Наука, 1970. – 204 с.
3. Чекушин В. С., Борбат В. Ф. Экстракция благородных металлов сульфидами и сульфоксидами. – М.: Наука, 1984. – 152 с.
4. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 669 с.
5. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.: Машиностроение, 1975 – 312 с.
6. Петрова Т.П. Химические покрытия // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – Т. 6., №11. – С. 57–62.

**ГИДРОЛИЗ-ГИДРОГЕНОЛИЗ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ И ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА**

Т.Б. Медведева¹, И.А. Лукоянов^{1,2}, Н.В. Громов^{1,2}

Научный руководитель: профессор, д.х.н. М.Н. Тимофеева

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

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

²Новосибирский государственный технический университет,

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

E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

**CELLULOSE HYDROLYSIS-HYDROGENOLYSIS TO ETHYLENEGLYCOL AND
PROPYLENEGLYCOL IN THE PRESENCE OF CATALYTIC SYSTEMS BASED ON TUNGSTEN
CARBIDES**

T.B. Medvedeva¹, I. A. Lukoyanov^{1,2}, N.V. Gromov^{1,2}

Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.N. Timofeeva^{1,2}

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, Novosibirsk, Ac. Lavrentiev av., 5, 630090

²Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marx av., 20, 630073

E-mail: tanmedvedeva@catalysis.ru

Abstract. Ethylene and 1,2-propylene glycols (EG and 1,2-PG) are important glycols, which are widely used for the synthesis of polyesters and in industry to produce cooling systems, in pharmaceuticals and food industry. This polyols are produced by "one-pot" method, which is one of the promising and effective methods for producing alcohols from cellulose under harsh conditions. The aim of the study was the development of the bifunctional nickel catalysts supported on the tungsten carbides Ni/CW for the one-pot conversion of cellulose to EG and 1,2-PG. It was established that in the presence of catalytic system based on tungsten carbides (WC-n) maximum yields of EG and PG were 11.5 and 18.5 %, respectively. The deposition of nickel nanoparticles on the WC-n surface increased the reaction rate and product yields. The maximum total yield of diols was 45.1 mol.%.

Введение. 1,2-Пропиленгликоль (1,2-ПГ) и этиленгликоль (ЭГ) являются важными гликолями, широко используемыми для синтеза сложных полиэфиров. Кроме того, ЭГ и 1,2-ПГ применяются в промышленности как компоненты автомобильных антифризов и тормозных жидкостей. В основном ЭГ и 1,2-ПГ синтезируются из пропилена и этилена [1], однако из-за истощения этих источников весьма привлекательным становится синтез гликолей из возобновляемой растительной биомассы, основным компонентом которой является целлюлоза (до 70 %). Перспективным направлением исследований в области производства низших полиолов считается поиск путей их прямого одностадийного получения ("one-pot") из целлюлозы. Каталитическое превращение целлюлозы в ЭГ и 1,2-ПГ состоит из двух последовательных стадий: 1) гидролиза полисахарида в глюкозу и 2) гидрогенолиза глюкозы в ЭГ и 1,2-ПГ, осуществление которых требует применения бифункциональных катализаторов. Применение бифункциональных каталитических систем, содержащих в составе катализатора кислотные и окислительно-восстановительные активные центры, для переработки полисахаридов является наиболее

экономически эффективным. Каталитические системы на основе карбидов вольфрама (I) с нанесенными на них частицами металлического никеля представляются перспективными бифункциональными катализаторами одностадийного "one-pot" процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и 1,2-ПГ.

Целью данного исследования явилась разработка бифункциональных катализаторов для процесса гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и ПГ на основе карбидов вольфрама (I) с нанесенными на них частицами металлического никеля.

Экспериментальная часть. Материалы на основе карбида вольфрама (CW-n) были получены новым методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, который состоял из следующих стадий: 1) приготовление экзотермической смеси смешением WO_3 , Mg, технический углерод, $CaCO_3$ в необходимых количествах; 2) активация приготовленной экзотермической смеси в шаровой мельнице в течение 1 мин (стальные шары диаметром 10 мм); и 3) термообработка смеси в режиме горения. Условия синтеза приведены в таблице 1. 1 и 3 мас.% никеля наносили на карбид вольфрама CW-2 из раствора $Ni(NO_3)_2$ по влагеомкости, и далее в токе водорода восстанавливали при температуре $400^\circ C$ в течение 4ч. Для подтверждения состава и строения полученных каталитических систем применялись физико-химические методы анализа катализаторов (адсорбция N_2 , ПЭМ, АЭС, рНтнз, РФА).

Таблица 1

Условия синтеза материалов на основе карбида вольфрама

Образец	Условия синтеза			
	Mg/ WO_3 (моль/моль)	W/C (моль/моль)	$CaCO_3$ (масс.%)	W (масс.%)
CW-1	1/1	1/2	10	0
CW-2	1/1	1/2	0	50
CW-3	1/1	1/4	10	0
CW-4	1/1	1/4	5	0

Процесс гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы проводили в автоклаве высокого давления при температуре $245^\circ C$, давлении H_2 - 50 атм, с добавлением 0.013 М $Ca(OH)_2$ (для увеличения выхода искомого продукта) и времени реакции 360 минут. В ходе реакции из автоклава периодически (через 0, 20, 40, 60, 100, 150, 200, 250, 300, 360 мин) отбирали пробы реакционной смеси для проведения анализа методами ВЭЖХ и ООУ.

Результаты. Исследование величины удельной поверхности методом низкотемпературной адсорбции азота показало, что разработанные системы CW-n обладают невысокой величиной удельной поверхности ($27-46 \text{ м}^2/\text{г}$), микропоры практически отсутствуют. Введение Ni в образец CW-2 ведет к увеличению величины удельной поверхности, которая возрастает вместе с содержанием металла в образце. Фазовый состав образцов карбида вольфрама исследован методом рентгенофазового анализа (РФА). В рентгенограммах всех образцов отсутствуют рефлексы, характеризующие WO_3 . Наблюдается появление сильного рефлекса, относящегося к металлическому вольфраму. Согласно данным РФА, полученные материалы представляют собой смесь W/W_2C с небольшими примесями WC, что объясняется последовательными протекающими реакциями в системе: $2W + C \rightarrow W_2C \rightarrow W_2C + C \rightarrow 2WC$. Фазовый состав материалов сильно зависит от количества введенных добавок. Нанесение Ni не вызывает изменений фазового состояния носителя на основе карбида вольфрама. Поверхностная

кислотность образцов на основе карбида вольфрама ($pH_{\text{ТНЗ}}$) [2] оказалась достаточно близка для всех образцов и находилась в диапазоне 4.1 - 4.9 и резко возрастала с нанесением Ni до 9.32-9.67 (таблица 2).

Аликвоты, содержащие образцы реакционных смесей, были исследованы методом ВЭЖХ. Показано, что основными продуктами реакции являются ЭГ и 1,2-ПГ, побочный продукт реакции – глицерин. Среди испытанных систем на основе карбидов CW-n в процессе гидролиза-гидрогенолиза наибольшей активностью обладает CW-2, в присутствии которого удалось получить ЭГ и 1,2-ПГ с выходами 11.5 и 18.5 мол.%, соответственно. Нанесение Ni на CW-2 приводит к увеличению выходов как ЭГ, так и 1,2-ПГ. В присутствии катализатора 1%Ni/CW-2 удается достичь 16.8% ЭГ и 28.3% 1,2-ПГ.

Таблица 2

Текстурные характеристики образцов выходы продуктов реакции, время наилучшего выхода их образования в процессе гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$)	$pH_{\text{ТНЗ}}$	ЭГ		1,2-ПГ	
			t, мин	Y, %	t, мин	Y, %
CW-1	27	5.4	360	10.1	360	16.4
CW-2	31	5.0	360	11.5	360	18.5
CW-3	39	4.1	360	9.7	360	15.4
CW-4	46	4.4	360	9.5	300	15.4
1%Ni/CW-2	35	9.3	300	16.8	300	28.3
3%Ni/CW-2	42	9.7	300	16.4	300	26.0

S_{Σ} – удельная поверхность катализатора; Y – выход продукта, t (мин) – время наилучшего выхода.

Заключение. Приготовлены каталитические системы на основе карбида вольфрама (CW-n) новым методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из смеси оксида вольфрама, металлического магния, технического углерода и CaCO_3 с использованием механохимической обработки, позволяющий стабилизировать фазу карбида дивольфрама, каталитически активную в реакции гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в низшие диолы (этиленгликоль и 1,2-пропиленгликоль). Наибольшую активность с указанным процессом показал образец с фазовым соотношением $W/W_2C = 5$ и $W_2C/WC=30$, в присутствии которого удалось получить этилен- и пропиленгликоли с выходами 11.5 и 18.5 мол.%, соответственно. Приготовлены катализаторы, содержащие высокодисперсный никель, закрепленный на карбиде вольфрама в количестве 1 и 3 мас.%. Нанесение никеля увеличивает активность катализатора и выходы целевых продуктов. Катализатор 1%Ni/CW-2 позволяет получать этилен- и пропиленгликоли с максимальными выходами до 16.8 и 28.3 мол.%, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 17-03-01142).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. H. Yue, Y. Zhao, X. Ma, J. Gong. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications // Chemical Society Review. – 2012. – V.41, № 11. – P. 4218-4244.
2. Иконникова К.В. Теория и практика pH-метрического определения кислотно-основных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 85 с.

**ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ $AlMgB_{14}$, ПОЛУЧЕННЫХ
МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ**

П.Ю. Никитин, И.А. Жуков, В.В. Платов

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: upavelru@yandex.ru

**PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF MATERIALS BASED ON $AlMgB_{14}$ OBTAINED
BY HOT PRESSING METHOD**

P.Yu. Nikitin, I.A. Zhukov, V.V. Platov

Scientific Supervisor: Ph.D. I.A. Zhukov

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

E-mail: upavelru@yandex.ru

***Abstract.** In this work materials based on $AlMgB_{14}$ obtained by hot pressing method from Al-Mg-B powder mixture after mechanical activation were produced. Particle size distribution of initial powder mixture was obtained. Phase composition was represented by $AlMgB_{14}$ and $MgAl_2O_4$ phases. The density of produced sample is 2.3 g/cm^3 . The hardness of produced sample is 22-24 GPa in non-porous regions.*

Введение. Впервые о поликристаллическом материале $AlMgB_{14}$ (борид алюминия-магния – БАМ) и его свойствах было сообщено в 1999 году [1]. Уникальное сочетание высокой твердости $\sim 27\text{-}32$ ГПа [1] и низкого коэффициента трения, достигающего значения 0.02 [2], позволяет использовать материалы на основе $AlMgB_{14}$ в качестве износостойких материалов и покрытий для деталей машин, подшипников, узлов трения и режущих инструментов. В настоящее время существует ряд работ, посвященных исследованию структуры, фазового состава, механических свойств БАМ, а также методов получения покрытий из этого материала. Для получения материалов на основе $AlMgB_{14}$ используются методы высокотемпературного вакуумного спекания [3-4], горячего прессования (hot pressing) [5-6], искрового плазменного спекания (spark plasma sintering – SPS) [7]. В процессе высокотемпературного вакуумного спекания происходит испарение газов из образца, что значительно снижает плотность получаемых материалов и, следовательно, их механические свойства. Поэтому наиболее перспективными являются методы горячего прессования и SPS. Цель настоящей работы – исследование фазового состава и свойств материалов на основе $AlMgB_{14}$, полученных методом горячего прессования.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов использовались порошки алюминия (средний размер частиц $\langle d \rangle \sim 10$ мкм), магния ($\langle d \rangle \sim 90$ мкм) и бора ($\langle d \rangle \sim 2.5$ мкм). Исходные порошки смешивались в атомном соотношении 1:1:14 и механически активировались в планетарной мельнице с частотой вращения барабанов 14 Гц. В качестве измельчающих тел использовались стальные шары диаметром 4.5 мм. Соотношение массы измельчающих тел к массе порошковой смеси составляло 3:1. Продолжительность механической активации (МА) составляла 4 часа. Чтобы избежать окисления порошков в ходе обработки порошковой смеси, механическая активация

проводилась в среде аргона. Из порошковой смеси, полученной после МА, спекались образцы методом горячего прессования в графитовой матрице диаметром 10 мм при температуре 1400 °С в течение 15 минут. Давление прессования составляло 50 МПа. Размер частиц порошковой смеси был определен с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec Plus. Рентгенофазовый анализ спеченных образцов проводился на дифрактометре Shimadzu XRD-6000 с $\text{CuK}\alpha$ излучением. Количественный анализ фазового состава был выполнен с использованием программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4 на основе метода Ритвельда. Плотность спеченного образца вычислялась методом Архимеда. Твердость образца измерялась с помощью микротвердомера Duramin 5.

Результаты. На рисунке 1 представлена гистограмма распределения частиц по размерам смеси порошков Al-Mg-B до и после механической активации. В ходе механической активации происходит интенсивное измельчение частиц. Распределение частиц по размерам для исходной порошковой смеси является бимодальным. После 4 часов МА распределение частиц становится унимодальным, средний размер частиц составляет 0.8 мкм.

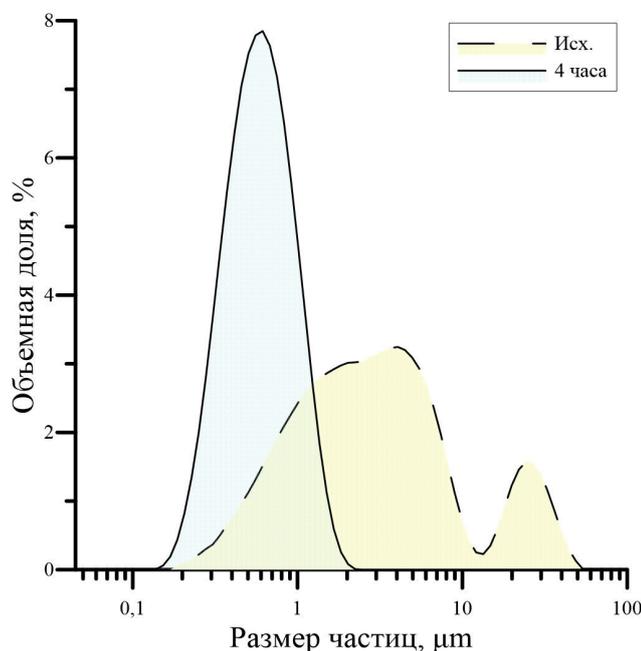


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц по размерам для исходной порошковой смеси и после 4 часов механической активации

Результаты рентгенофазового анализа образца, полученного методом горячего прессования из порошковой смеси после 4 часов механической активации, представлены в таблице 1. Согласно полученным данным содержание фазы AlMgB_{14} составляет ~ 95 масс. % с содержанием шпинели ~ 5 масс. %. Формирование шпинельной фазы обусловлено наличием кислорода в исходных порошках. Для получения материалов на основе AlMgB_{14} с минимальным содержанием примесных фаз необходимо использовать высокочистые порошки, проводить их смешивание, измельчение и синтез в условиях инертной среды.

Плотность полученного образца составляет 2.3 г/см³ (теоретическая плотность 2.6 г/см³). В беспористых областях средняя твердость образца варьируется от 22 до 24 ГПа. В пористых областях и областях, принадлежащих шпинельному соединению MgAl_2O_4 , твердость образца снижается до 10-15 ГПа [8].

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа образца, полученного методом горячего прессования

Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм
MgAl ₂ O ₄	5	a = 8.0756	45
AlMgB ₁₄	95	a = 5.8639 b = 10.3133 c = 8.1180	110

Заключение. Методом горячего прессования был получен материал на основе AlMgB₁₄ с содержанием примесной шпинельной фазы не более 5 масс. % из порошковой смеси Al-Mg-B после 4 часов механической активации. Плотность полученного образца составляет 88% от теоретической плотности. В беспористых областях твердость образца достигает 24 ГПа. Для получения материалов с твердостью 27-32 ГПа необходимо отработать режим горячего прессования и методику получения высокочистых порошков системы Al-Mg-B.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10272).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on AlMgB₁₄ //Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
2. Lu X. et al. Tribological characteristics and tribo-chemical mechanisms of Al–Mg–Ti–B coatings under water–glycol lubrication // Wear. – 2015. – Т. 326. – С. 68-73.
3. Xie Z. et al. Aluminium magnesium boride: synthesis, sintering and microstructure //Advances in Applied Ceramics. – 2017. – Т. 116. – №. 6. – С. 341-347.
4. Zhukov, I. A., Ziatdinov, M. K., Dubkova, Y. A., Nikitin, P. Y. Synthesis of AlMgB₁₄: Influence of Mechanical Activation of Al–Mg–B Powder Mixture on Phase Composition of Sintered Materials //Russian Physics Journal. – 2018. – Т. 61. – №. 8. – С. 1466-1471.
5. Liu W. et al. Mechanism of Reactive Sintering of AlMgB₁₄ by the Field Activated and Pressure Assisted Synthesis //Integrated Ferroelectrics. – 2015. – Т. 159. – №. 1. – С. 98-107.
6. Liu W. et al. Structural characterization of AlMgB₁₄ prepared by field-activated, pressure-assisted synthesis //Journal of Materials Science & Technology. – 2013. – Т. 29. – №. 1. – С. 77-81.
7. Roberts D. J., Zhao J., Munir Z. A. Mechanism of reactive sintering of MgAlB₁₄ by pulse electric current // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2009. – Т. 27. – №. 3. – С. 556-563.
8. Lewis T. L. et al. Al₂MgO₄, Fe₃O₄, and FeB impurities in AlMgB₁₄ //Materials Science and Engineering: A. – 2003. – Т. 351. – №. 1-2. – С. 117-122.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВЫЩЕЛАЧИВАЮЩЕГО РАСТВОРА ПРИ ИЗВЛЕЧЕНИИ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ**

В.В. Орлов, Р.О. Медведев

Научный руководитель: доцент, д.х.н. В.И. Сачков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: yvorlov92@mail.ru

**THE INFLUENCE OF THE LEACH SOLUTION COMPOSITION IN THE PROCESS OF
METALS EXTRACTION FROM TITANOMAGNETITE ORE**

V.V. Orlov, R.O. Medvedev

Scientific Supervisor: Ph. D., Dr. V.I. Sachkov

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

E-mail: yvorlov92@mail.ru

***Abstract.** The results are presented of the research the influence of the leach solution composition in the process of metals extraction from titanomagnetite ore. Studies were performed in columns. The most efficient metal recovery is achieved at a concentration of hydrofluoric acid of 4 mol / l and ammonium fluoride of 0.42 mol / l and is approximately 10% for titanium iron and vanadium. Selectivity with respect to titanium is observed during percolation of a solution with a hydrofluoric acid concentration of 1 mol / l and ammonium fluoride of 2.5 mol / l.*

Введение. Месторождения титаномагнетитовых руд (ТМР) всегда рассматривались как один из перспективных промышленных типов железорудного и ванадиевого сырья, а ильменит-титаномагнетитовые руды - также как источник получения титана [1]. За рубежом наиболее крупные месторождения железо-титано-ванадиевых руд относятся к Бушвелдскому комплексу (ЮАР), который является одним из крупнейших в мире комплексов месторождений золота, платины, хрома и никеля. По производству ванадийсодержащих продуктов ЮАР занимает первое место в мире. В России резервы этих руд также весьма внушительны (Урал, Сибирь, Дальний Восток, Карелия, Кольский п-ов). Так, например, Чинейское комплексное месторождение ванадийсодержащих титаномагнетитов, расположенное в Читинской области в зоне Байкало-Амурской железнодорожной магистрали, является одним из крупнейших в мире по предположительным запасам руды (около 30 млрд. т).

Гидрометаллургические методы переработки ТМР делятся на кислотные и щелочные. Кислотные способы переработки ТМР основаны на растворении железа (II, III), ванадия и частично титана (IV) с переводом их в жидкую фазу с последующими операциями разделения (осаждение, экстракция). При солянокислотном разложении ТМР в раствор переходят железо, ванадий, марганец, а титан и кремний остаются в осадке. На степень разложения руды существенное влияние оказывают концентрация и расход соляной кислоты, температурный режим и продолжительность процесса. Однако масштабы солянокислотной переработки будут определяться, прежде всего, потребностью в чистом оксиде железа, который по стоимости находится на уровне или дороже пигментного диоксида титана [2]. В основе

щелочного способа лежит окислительно - натрирующий обжиг смеси ТМР с содой, в результате чего ванадий, содержащийся в руде в малорастворимом трехвалентном состоянии, переходит в растворимую пятивалентную форму. Затем выщелачивание агломератов и осаждение в виде метаванадата аммония NH_4VO_3 [3]. Недостатками известных гидрометаллургических методов переработки ТМР являются многостадийность и высокие энергетические затраты. Поэтому разработка экономически эффективной технологии переработки титаномагнетитового рудного сырья является важной и актуальной научно-технической задачей. Особый интерес представляют гидрометаллургические технологии переработки руд, основанные на воздействии на минеральный материал растворами, содержащими ионы аммония и фтора.

Материалы и методы исследования. Для проведения выщелачивания осуществлялось дробление исходного рудного материала до крупности -20 мм. Процесс извлечения ванадия из титаномагнетитовой руды проводили в колоннах высотой 1 м и диаметром 100 мм. Извлечение осуществляли водными растворами фторида аммония и фтористоводородной кислоты, в разном соотношении. Массы исследуемых образцов составляли 15 кг. Объем выщелачивающих растворов составлял 15 л. Плотность орошения приняли за 250 мл/ч.

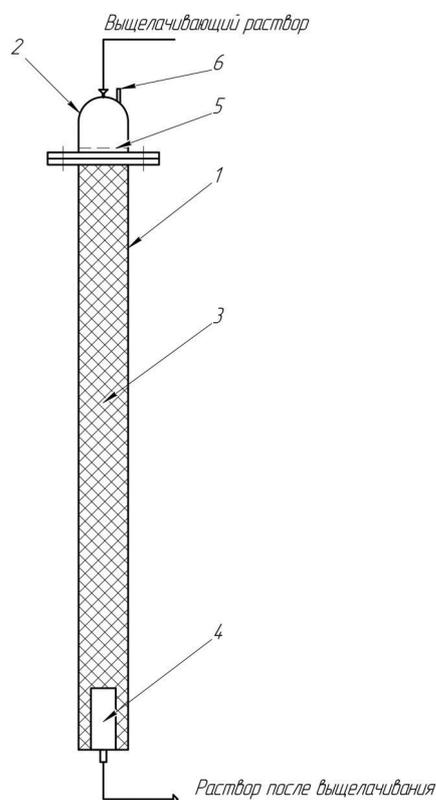


Рис. 1. Схема установки перколяционного выщелачивания: 1 – корпус; 2 – крышка; 3 – руда; 4 – фильтр; 5 – распределяющее устройство; 6 – воздухоотвод

Содержание элементов в руде и их концентрации в растворах определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ELAN модель DRC-e № Ц1520501.

Результаты. Согласно результатам элементного анализа, в пробах титаномагнетитовой руды, предоставленной для исследования, содержание железа составило 55,00 % масс., содержание титана – 6,84 % масс., ванадия – 0,48 % масс.

Результаты экспериментов по перколяционному извлечению металлов из титаномагнетитовой руды представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры процесса и результаты выщелачивания

№ раствора	Концентрации реагентов, моль/л		Содержание в исходной руде, %			Содержание в растворе, г/л			Извлечение в раствор, %		
	NH ₄ F	HF	Ti	V	Fe	Ti	V	Fe	Ti	V	Fe
1	0,42	4	6,84	0,48	55	7,46	0,54	54,94	10,90	11,29	9,99
2	2,5	1				0,86	0,01	0,66	1,26	0,17	0,12
3	0,5	1				0,72	0,10	10,96	1,05	2,15	1,99
4	1	1				0,95	0,11	9,79	1,35	2,33	1,78

Из таблицы 1 видно, что наибольшая степень вскрытия исходной руды достигается при использовании выщелачивающего раствора №1, где концентрации HF – 4 моль/л и NH₄F – 0,42 моль/л, таким образом, за 1 цикл перколяции удалось извлечь 10,90 % Ti, 11,29 % V и 9,99 % Fe. При использовании раствора №2 с концентрацией HF – 1 моль/л и NH₄F – 2,5 моль/л наблюдается невысокая степень извлечения металлов, однако в обогащенном технологическом растворе преобладает содержание титана. Извлечение в раствор составляет: Ti – 1,26 %, V – 0,17 % и Fe – 0,12 %. Таким образом, при многократной перколяции раствора №2 можно достигнуть селективного извлечения титана и обогащения титаномагнетитовой руды железом и ванадием. При использовании растворов № 3 и 4 не удалось добиться высокой степени извлечения металлов, более того, не наблюдается селективность по отношению к одному из элементов.

Заключение. В ходе исследований изучено влияние состава выщелачивающего раствора на извлечение металлов из титаномагнетитовой руды с содержанием Fe - 55,00 % масс., Ti – 6,84 % масс., V – 0,48 % масс. Было обнаружено, что наиболее эффективное извлечение компонентов руды достигается при концентрации плавиковой кислоты – 4 моль/л и фторида аммония – 0,42 моль/л и составляет примерно 10% для титана, железа и ванадия. Селективность по отношению к титану наблюдается при перколяции раствора с концентрацией плавиковой кислоты 1 моль/л и фторида аммония 2,5 моль/л.

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. Mahmoud, M.N.N. Reductive leaching of ilmenite ore in hydrochloric acid for preparation of synthetic rutile / M.N.N. Mahmoud, A.A.I. Alifi, I.A. Ibrahim // Hydrometallurgi. – 2004. – V 73., № 1-2. – С. 99-109.
3. Резниченко В.А., Шабалин Л.И., Титаномагнетиты: месторождения, металлургия, химическая технология, М.:Наука, 1986 – 295 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ ЧИНЕЙСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ****В.В. Орлов, Р.О. Медведев**

Научный руководитель: доцент, д.х.н., В.И. Сачков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: vvorlov92@mail.ru**STUDY OF THE TITANOMAGNETITE ORE COMPOSITION FROM THE CHINEISK DEPOSIT****V.V. Orlov, R.O. Medvedev**

Scientific Supervisor: Ph. D., Dr. V.I. Sachkov

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

E-mail: vvorlov92@mail.ru

Abstract. *The phase and elemental composition of titanomagnetite ore from the Chineisk deposit was investigated. According to the results of the analysis, the ore contains a lot of vanadium (0,48 %), and magnetite (Fe_3O_4) and ilmenite ($TiFeO_3$) predominate in it, in addition, there are minerals such as magnesioferrite ($MgFe_2O_4$). Thus, titanomagnetite ore from the Chineisk deposit is a promising raw material and is considered as a huge resource for the production of compounds of iron, titanium and vanadium.*

Введение. В России резервы титаномагнетитовых руд весьма внушительны. Так, например, Чинейское комплексное месторождение ванадийсодержащих титаномагнетитов, расположенное в Читинской области в зоне Байкало-Амурской железнодорожной магистрали, является одним из крупнейших в мире по предположительным запасам руды (около 30 млрд. т) [1]. Титаномагнетит магматогенных месторождений всех изученных формаций постоянно содержит целую группу элементов-примесей - V, Mn, Sc, Ga. Кроме того, в них обнаружены Mg, Cr, Ni, Co. Титан преимущественно содержится во включениях ильменита и в магнетитовой матрице не накапливается. Ванадий, наоборот, концентрируется в магнетите. Скандий накапливается преимущественно в ильмените (до 150 г/т Sc), в магнетите обычно обнаруживают небольшие его количества (до 20 г/т Sc). Также в титаномагнетитах в относительно высоких количествах присутствует галлий от 20 до 45 г/т. Марганец в большей степени преобладает в ильмените (до 1,4%) по сравнению с титаномагнетитом (0,47%) [2, 3].

Материалы и методы исследования. Исследования фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактометре XRD-6000 на $CuK\alpha$ -излучении. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23. Содержание элементов в руде и их концентрации в растворах определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре ELAN модель DRC-e № Ц1520501

Результаты. Исследована титаномагнетитовая руда Чинейского месторождения методом рентгенофазового анализа, полученная рентгенограмма представлена на рисунке 1, где отмечены характерные пики соединений присутствующих в руде. Как видно из рисунка 1: пикам под номерами 1 соответствует Fe_3O_4 , 2 – $FeTiO_3$, 3 – $MgFe_2O_4$, 4 – $Fe_3((FeSi)O_5$, 5 – $Ca_2Al(Fe^{3+}, Al)_2[Si_2O_7][SiO_4]O[OH]$. В

соответствии с результатами рентгенофазового анализа, в таблице 1 приведено процентное содержание фаз, параметры решетки, размеры ОКР фаз присутствующих в исходных образцах титаномагнетитовой руды Чинейского месторождения.

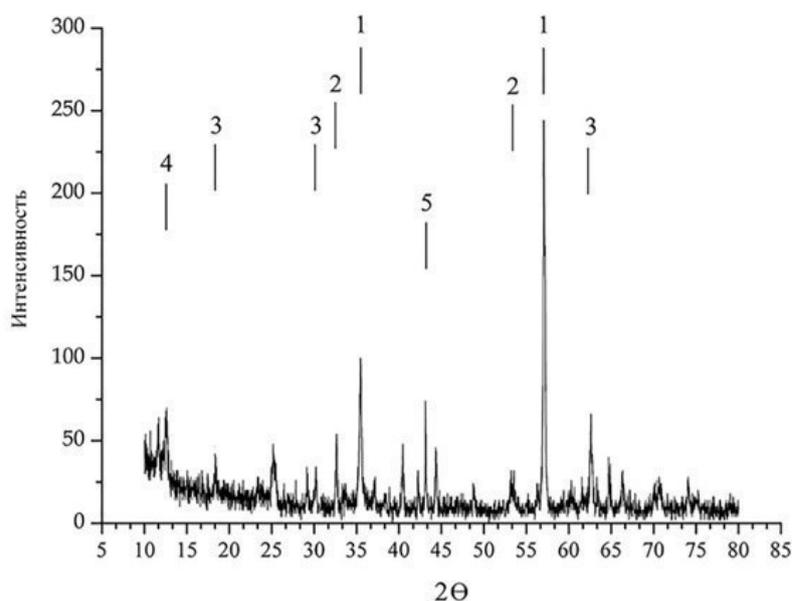


Рис. 1. Рентгенограмма исходной титаномагнетитовой руды Чинейского месторождения: 1 – Fe_3O_4 , 2 – $FeTiO_3$, 3 – $MgFe_2O_4$, 4 – $Fe_3((FeSi)O_5)$, 5 – $Ca_2Al(Fe^{3+}, Al)_2[Si_2O_7][SiO_4]O[OH]$

Таблица 1

Фазовый состав руды

Обнаруженные фазы	Содержание (%)	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм
Fe_3O_4	40	$a = 8,3937$	82
$FeTiO_3$	25	$a = 5,1370$ $c = 14,1697$	30
$MgFe_2O_4$	8	$a = 8,4064$	45
$Fe_3((FeSi)O_5)$	15	$a = 5,4804$ $c = 14,1467$	60
$Ca_2Al(Fe^{3+}, Al)_2[Si_2O_7][SiO_4]O[OH]$	10	$a = 15,5890$ $b = 8,1807$ $c = 12,3760$	40

По сравнению с титаномагнетитовыми рудами других месторождений, запасы которых учтены Государственным балансом запасов полезных ископаемых РФ на 01.01.2008 г., руда Чинейского месторождения относится к ильменит-титаномагнетитовым рудам в связи с высоким содержанием фазы $FeTiO_3$ – 25 %. В таблице 2 приведен элементный состав пробы титаномагнетитовой руды Чинейского месторождения. По результатам анализа содержание V составило 0,48 масс.% (4,8 кг/т), что соответствует высокованадистой руде (0,8-1,0 % V_2O_5). Содержание Fe – 55,0 масс.%, Ti – 6,84 масс.%. Таким образом, титаномагнетитовая руда Чинейского месторождения является неудобным сырьем для переработки по классической пирометаллургической схеме, что связано с высоким содержанием TiO_2 (>4%). Относительно высокое содержание некоторых цветных и редких металлов представляет возможным их извлечение. Согласно данным элементного анализа, руда Чинейского месторождения

содержит: алюминий (21кг/т), марганец (2кг/т), никель (240г/т), олово (400г/т), хром (110 г/т), цирконий (25 г/т), стронций (31 г/т), скандий (21г/т), галлий (39г/т).

Таблица 2

Элементный состав руды

№	Элемент	Масс. %	№	Элемент	Масс. %	№	Элемент	Масс. %
1	Ванадий (V)	0,48	19	Германий (Ge)	0,00016	37	Церий (Ce)	0,00041
2	Титан (Ti)	6,84	20	Мышьяк (As)	0,00092	38	Празеодим (Pr)	0,000043
3	Литий (Li)	0,00024	21	Селен (Se)	0,00014	39	Неодим (Nd)	0,00017
4	Бериллий (Be)	<0,00002	22	Рубидий (Rb)	0,000051	40	Самарий (Sm)	0,000034
5	Натрий (Na)	0,037	23	Стронций (Sr)	0,0031	41	Гадолиний (Gd)	0,000027
6	Магний (Mg)	1,81	24	Итрий (Y)	0,00010	42	Диспрозий (Dy)	0,000023
7	Алюминий (Al)	2,08	25	Цирконий (Zr)	0,0024	43	Эрбий (Er)	0,000012
8	Фосфор (P)	0,0034	26	Олово (Sn)	0,040	44	Гафний (Hf)	0,000060
9	Калий (K)	0,0094	27	Железо (Fe)	55,0	45	Тантал (Ta)	0,00023
10	Кальций (Ca)	0,74	28	Кремний (Si)	0,78	46	Иттербий (Yb)	0,0000083
11	Скандий (Sc)	0,0021	29	Ниобий (Nb)	0,00049	47	Вольфрам (W)	0,000063
12	Хром (Cr)	0,011	30	Молибден (Mo)	0,000079	48	Таллий (Tl)	0,0000011
13	Марганец (Mn)	0,21	31	Серебро (Ag)	0,000029	49	Свинец (Pb)	0,00061
14	Кобальт (Co)	0,025	32	Индий (In)	0,00057	50	Висмут (Bi)	0,000058
15	Никель (Ni)	0,024	33	Сурьма (Sb)	0,0029	51	Торий (Th)	0,000027
16	Медь (Cu)	0,038	34	Цезий (Cs)	0,0000067	52	Уран (U)	0,000035
17	Цинк (Zn)	0,037	35	Барий (Ba)	0,00077			
18	Галлий (Ga)	0,0039	36	Лантан (La)	0,00020			

Закключение. Был исследован фазовый и элементный состав титаномагнетитовой руды Чинейского месторождения. Согласно результатам анализа, руда является высокованадистой (4,8 кг/т), и в ней преобладает магнетит (Fe_3O_4) и ильменит ($TiFeO_3$), кроме того, присутствуют такие минералы, как магнезиоферрит ($MgFe_2O_4$). Таким образом, титаномагнетитовая руда Чинейского месторождения является перспективным сырьем и рассматривается как огромный ресурс для получения соединений железа, титана и ванадия.

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. Смирнов Л.А., Тигунов Л.П., Масловский П.А. Куранахское ильменит-титаномагнетитовое месторождение. Геологическое строение. Комплексная переработка руд. // Екатеринбург: УрО РАН, 2004. – 310 с.
3. Пахомов Ф.П., Тигунов Л.П., Быховский Л.З. Титаномагнетитовые месторождения России: минерально-сырьевая база, перспективы освоения и комплексного использования. // "Минеральное сырьё", серия геолого-экономическая, М.: ФГУП "ВИМС", 2009. – 156 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭТАНА НА НАНЕСЁННЫХ НА ФЕХРАЛЬ РЕЗИСТИВНЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

А.Р. Осипов, С.С. Сигаева

Научный руководитель: заведующий ЛКГР, к.х.н. Д. А. Шляпин

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки

Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г. К. Бореского» Сибирского

Отделения Российской Академии Наук

Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, 644040

E-mail: Dysprozii666@gmail.com

RESEARCH OF ETHANE PYROLYSIS ON REZISTIVAL CATALYSTS MADE TO FECHRAL

A.R. Osipov, S.S. Sigaeva

Scientific Supervisor: D. A. Shlyapin

Bic center of new chemical technologies

Russia, Omsk, Neftezavodskay str., 54, 644040

E-mail: Dysprozii666@gmail.com

Abstract. *The conversion of ethane on a fehral catalyst under the conditions of its resistive heating was investigated. A cold gas mixture consisting of ethane and nitrogen was fed to a spiral heated by an electric current to 900-1100 °C. As a result of the experiments, it was shown that the pyrolysis of ethane proceeds with the predominant formation of ethylene in the range of 650–950 °C. At higher temperatures, the yield of methane and carbon by-products increases significantly.*

Введение. Россия занимает лидирующее место по объёмам добычи природного и попутного нефтяного газа. Тем не менее, основным сырьём для химической индустрии остаются продукты переработки нефти. При этом доказано, что затраты на этилен, полученный из прямогонного бензина, в 2–3 раза выше, чем на этилен из широкой фракции лёгких углеводородов. В мировой практике считается эффективным перерабатывать природный газ с содержанием этана 3%. А в России большинство газоконденсатных месторождений газа содержат значительно большее количество этана.

Промышленный пиролиз этана в этилен – сильно эндотермический процесс, который проводят в трубчатых печах при температуре до 1200 К. Так при содержании кислорода в сырье до 34% селективность образования этилена достигает 80% при конверсии за один проход 50-60% [1]. Модернизация процесса идёт в двух направлениях:

1) увеличение жёсткости условий процесса, т.е. повышения температуры и снижения времени реакции, что способствует увеличению выхода этилена.

2) снижение температуры до 600-800 °C и введении катализаторов на основе оксидов кобальта, никеля, вольфрама или молибдена в зону реакции [2].

Большую популярность приобрели исследования окислительного дегидрирования и пиролиза лёгких алканов при кратковременном (~ 1-10 мс) контакте реагентов с катализатором, разогревающимся до высокой (800-1200°C) температуры, при которой газофазные процессы, несомненно, играют

большую, если не определяющую роль [3]. К таким исследованиям можно отнести проведение пиролиза на резистивных катализаторах, в качестве которых могут выступать различные металлы и их сплавы. Отличительным признаком данного метода является нагрев катализатора электрическим током до температур свыше 1200 °С, при подаче на него холодной (при комнатной температуре) газовой смеси. Часть газа проскакивает, не контактируя с катализатором, и способствует закаливанию образующихся, менее стабильных, чем исходный реагент, продуктов реакции, в том числе этилена [4, 5].

Целью нашей работы было исследование реакции дегидрирования этана на нанесённых на фехраль катализаторах в условиях резистивного нагрева в интервале 600-1100 °С.

Экспериментальная часть. Реакцию дегидрирования этана исследовали с использованием проточной установки, снабжённой электрическими подводами для нагревания резистивных катализаторов, карманом для термопары и окном из оптического кварца для измерения температуры катализатора с использованием оптического пирометра с лазерным наведением на катализатор (рис.1). В качестве объектов исследования были образцы, представлявшие собой нанесенные на фехраль термостойкие оксиды $Al_2O_3/FeCrAl$, $ZrO_2/FeCrAl$, благородный металл, исследованный в пиролизе метана, $Pt/FeCrAl$, и оксиды переходных металлов, восстанавливающиеся в реакционной среде и проявляющие большое сродство к углероду: $Co/FeCrAl$ и $Ni/FeCrAl$. В качестве носителя использовали фехральную проволоку диаметром 1 мм (марки Х 23 Ю5 Т, состав: С – до 0,05%; Si – до 0,5%; Mn – до 0,3%; Ni – до 0,6%; S – до 0,015%; P – до 0,03%; Cr – 22-24% Се – до 0,1%; Ti – 0,2-0,5%; Al – 5-5,8%; Ca – до 0,1%; остальное железо; изготовитель: ОАО металлургический завод «Электросталь», ГОСТ 12766 1-90). Катализаторы и углеродные отложения исследовали с помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Результаты. Каталитические характеристики исследованных катализаторов были сопоставлены между собой для условий бескислородного пиролиза при температуре максимального выхода целевого продукта.

Таблица 1.

Значения конверсии этана, селективности по этилену и его выхода для различных катализаторов в условиях бескислородного пиролиза. Условия: $C_{C_2H_6}=7,5\%$, $d_{\text{проволоки}}=1\text{ мм}$, $d_{\text{спирали}}=7\text{ мм}$, расход газового потока – $80\text{ см}^3/\text{мин}$.

Катализатор	Температура, °С	Конверсия этана, %	Селективность по этилену, %	Выход этилена, %
FeCrAl	900	60,5	48,8	29,5
Co/FeCrAl	800	49,5	78,3	38,8
Ni/FeCrAl	850	50,8	76,5	38,8
Pt/FeCrAl	750	52,3	73,7	38,5
$SiO_2/FeCrAl$	800	54,1	76,5	42,0
$Al_2O_3/FeCrAl$	850	60,2	63,7	38,4
$ZrO_2/FeCrAl$	850	55,4	75,8	42,0

Показано, что в интервале температур 750-850 °С наблюдается наибольший выход этилена 32-42% для всех исследованных, нанесённых на термообработанный фехраль катализаторах. Наиболее

селективными катализаторами являются Co и Ni, нанесённые на фехраль, что соответствует литературным данным [6]; их селективности по этилену выше 76%. Тем не менее, максимальный выход этилена получен на $ZrO_2/FeCrAl$ и $SiO_2/FeCrAl$ катализаторе: 42%. На катализаторе $Pt/FeCrAl$ выход этилена составляет 38,5%, при температуре 750 °С.

При исследовании отработанных катализаторов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на поверхности всех катализаторов были обнаружены участки, полностью покрытые углеродом, и участки с отслоившимся углеродным слоем. На всех участках был проведен EDAX анализ поверхности. Углеродные отложения, образовавшиеся в пиролизе этана на нанесенных на фехраль оксидах, представляют собой крупные сгустки округлых частиц, покрывающих поверхность катализатора плотным слоем толщиной в десятки микрон. Основным элементом, кроме превалирующего углерода, является железо, обнаруживаемое в частицах углерода и на их поверхности. На непокрытых коркой УО участках были обнаружены в значительных количествах углерод, что говорит о проникновении углерода в проволоку

Заключение. При пиролизе этана на исследованных катализаторах в интервале температур 650-900 °С преимущественно образуется этилен. В области более высоких температур, кроме этилена, образуются метан, ацетилен и углерод. Природа нанесённого компонента значительно влияет на селективность и выход этилена в результате реакции. Наибольший выход этилена достигнут на $ZrO_2/FeCrAl$ (42%). Зависимости селективностей по C_2H_2 и CH_4 от температуры идут сходным образом, что свидетельствует о монотонном нарастании углеродных отложений на поверхности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Quiceno R., Perez-Ramirez Ja., Warnatz Ju., Deutschmann O. Modeling the high-temperature catalytic partial oxidation of methane over platinum gauze: Detailed gas-phase and surface chemistries coupled with 3D flow field simulations // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – № 303. – P. 166–176.
2. Сигаева С.С., Темерев В.Л., Кузнецова Н.В., Цырульников П.Г. Пиролиз метана на оксидных катализаторах, нанесенных на резистивные носители фехраль и карборунд // *Катализ в промышленности*. – 2017. – Т. 17. – № 2. – С. 94–101.
3. Holmen, A. Direct conversion of methane to fuels and chemicals // *Catalysis Today*. - 2009.-V. 142.-P. 2–8.
4. Сигаева С.С., Лихолобов В.А., Цырульников П.Г. Пиролиз метана на термообработанной фехральной спирали, нагреваемой электрическим током // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54. – № 1. – С. 199 – 206.
5. Секине И., Фуджимото К. Новый метод прямой конверсии метана // *Кинетика и катализ*. – 1999. – №3. – С. 327–333.
6. Lin X., Pöppelmeier K., Weitz E. Oxidative dehydrogenation of ethane with oxygen catalyzed by K–Y zeolite supported first-row transition metals// *Applied Catalysis A: General*, – 2010. – V. 381, P. 114–120.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ
С ФТОРИДОМ АММОНИЯ**

А.Р. Осипов, В.А. Борисов

Научный руководитель: заведующий ЛКГР, к.х.н. Д. А. Шляпин

Центр новых химических технологий Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук»

Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, 644040

E-mail: Dysprozii666@gmail.com

**STUDY OF THE INTERACTION OF LANTHANIA, NEODYMIA AND GADOLINIA
WITH AMMONIUM FLUORIDE**

A.R. Osipov, V.A. Borisov

Scientific Supervisor: D. A. Shlyapin

Centre of new chemical technologies bic, Russia, Omsk, Neftezavodskay str., 54, 644040

E-mail: Dysprozii666@gmail.com

Abstract. *In this work, the interaction of lanthania, neodymia and gadolinia with ammonium fluoride was investigated. The transformation proceeds through the stages of rare earth elements intermediate fluoride complexes of different composition formation, which is confirmed by TGA and DSC analyzes. The composition of the intermediate complex substances was determined by X-ray phase analysis. The reaction products were analyzed by SEM and energy dispersive spectroscopy. It was found that the main product of the interaction are fluorides LnF_3 ($Ln = La, Nd, Gd$).*

Введение. В последнее время редкоземельные элементы (РЗЭ) охватывают всё больший спектр практического применения в современных технологических системах. Добыча и переработка концентрата РЗЭ затруднена на территории РФ ввиду удаленности месторождений от основных транспортных магистралей, а так же монопольным положением Китая на мировом рынке РЗЭ [1]. Максимальное содержание концентрата РЗЭ в руде отечественных месторождений колеблется в районе 1%. Актуальной задачей является поиск альтернативных сырьевых баз для выделения целевого концентрата РЗЭ с более экономически и экологически выгодным способом переработки. На сегодняшнем этапе существует большое количество методов переработки руды с выделением РЗЭ. Большинство из них имеют стадии кислотного или щелочного вскрытия [2-4], в результате которого может происходить образование побочных, в некоторых случаях токсичных, трудно перерабатываемых веществ, которые, чаще всего, направляются в утилизацию. В последнее время более экологичные фторидные методы переработки минерального сырья активно изучаются в России и за рубежом [5].

Целью данной работы является изучение взаимодействия фторида аммония с оксидами лантана, неодима и гадолиния. Данные оксиды были выбраны как наиболее часто используемые в промышленности.

Экспериментальная часть. Для изучения взаимодействия были взяты оксиды лантана, неодима и празеодима и фторид аммония, квалификацией ч. д. а. (> 98 % чистоты). Исследования проводили при

смешивании порошков оксидов и фторида аммония в мольном соотношении 3:1. Кинетический эксперимент проводился в алюминиевом реакторе в атмосфере аргона в диапазоне температур 100 – 150 °С с шагом в 10 °. Хроматографический анализ проводили на газовом хроматографе ЦВЕТ 500 с температурой колонки 50 °С и температурой детектора 70 °С. Был проведён предварительный термодинамический расчёт взаимодействия оксида лантана с фторидом аммония, рассчитаны основные термодинамические функции (ΔG , ΔH , S). Для определения механизма промежуточных процессов взаимодействия La_2O_3 , Nd_2O_3 , Gd_2O_3 с NH_4F использовали термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) на совмещённом ТГА/ДСК/ДТА анализаторе марки SDT Q600 с программной обработкой данных TA Instruments Universal V4.2E в атмосфере аргона, интервал температур составлял 20 – 800°С, скорость нагревания 5 °/мин. Идентификацию полученных продуктов проводили с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на приборе ДРОН-3М с медным антикатодом. Условия съёмки: $I = 25$ мА, $V = 35$ кВ. Образец $20 \times 8 \times 1$ мм закрепляли в кювете и помещали в прибор. СЭМ проводили на приборе Tescan Mira 3.

Результаты. Предварительно были рассчитаны основные термодинамические функции для определения принципиальной возможности протекания реакций (Таблица 1).

Таблица 1

Расчёт энергии Гиббса реакции взаимодействия оксидов лантана, неодима и гадолиния с фторидом аммония в диапазоне температур 300 – 1000 К

$\text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} \rightarrow 2\text{LaF}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$								
T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
ΔG , кДж/(моль·К)	-412	-551	-690	-831	-973	-1116	-1259	-1403
$\text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} \rightarrow 2\text{NdF}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$								
T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
ΔG , кДж/(моль·К)	-276	-380	-487	-596	-708	-821	-936	-1053
$\text{Gd}_2\text{O}_3 + 6\text{NH}_4\text{F} \rightarrow 2\text{GdF}_3 + 6\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$								
T, К	300	400	500	600	700	800	900	1000
ΔG , кДж/(моль·К)	-95	-198	-304	-413	-523	-635	-749	-864

Исходя из данных термодинамических расчётов реакции фторирования Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) NH_4F протекают во всём интервале исследуемых температур.

Кинетика фторирования оксидов РЗЭ была рассчитана по суммарной динамике выделения аммиака. На основании полученных данных были составлены кинетические модели протекающих реакций фторирования. Фторирование оксида лантана фторидом аммония протекает по модели «сокращающейся сферы» во внутридиффузионной области с энергией активации (E_a) равной 33,65 кДж; фторирование оксида неодима описывается уравнением анти-Валенси-Картера ($E_a = 68,22$ кДж); фторирование оксида гадолиния – уравнением модели анти-Кранка-Гинстлинга-Брунштейна ($E_a = 43,59$ кДж).

СЭМ образцов после реакции показала, что продукты взаимодействия имеют различную форму частиц (Рис. 1). Структура поверхности неоднородна вследствие протекания большого количества промежуточных процессов физической и химической природы: плавления фторида аммония, переход $\alpha\text{-NH}_4\text{F}$ в $\beta\text{-NH}_4\text{F}$, выделения и испарения воды и тд.

**ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $WO_3-Gd_2O_3-B_2O_3$ СТЕКОЛ, ДОПИРОВАННЫХ ИОНАМИ
ТЕРБИЯ**

А.Ю. Осипова

Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ayo2@tpu.ru

LUMINESCENT PROPERTIES OF $WO_3-Gd_2O_3-B_2O_3$ GLASSES DOPED WITH TERBIUM IONS

A.Yu. Osipova,

Scientific Supervisor: PhD, Associate Professor, D. Valiev

National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050

E-mail: ayo2@tpu.ru

Abstract. *Tb³⁺ doped tungsten gadolinium borate glasses (WGdB:Tb) were prepared by the melt-quenching technique with different Tb₂O₃ concentration. Glasses were characterized by physical, structure, optical and cathodoluminescent properties.*

Введение. Оксидные стекла, содержащие в своем составе редкоземельные ионы (РЗИ), активно используются в качестве активных сред в оптоэлектронике, дозиметрии [1]. На основе различного рода композиций можно получать стекла с малыми величинами рассеяния, с высоким квантовым выходом [2,3]. Многокомпонентные борвольфраматные системы, обладают высокой растворяющей способностью по отношению к РЗИ, прозрачностью и влагостойкостью. Поэтому синтез и использование их в качестве матриц позволяет получать широкий спектр люминесцирующих материалов с РЗИ в качестве активаторов с хорошо контролируемыми по спектру оптическими характеристиками. Перспективным инструментом, позволяющим получать информацию о спектрально-кинетических характеристиках люминесценции, является метод импульсной оптической спектроскопии с высоким временным разрешением с применением импульсных высокоэнергетических электронных пучков наносекундной длительности в качестве источника возбуждения. В работе приведены результаты исследований оптико-люминесцентных свойств борвольфраматных стекол с переменной концентрацией ионов тербия.

Экспериментальная часть. В работе были исследованы стекла состава $WO_3-Gd_2O_3-(30-x)B_2O_3-xTb_2O_3$ ($x=0.1; 0.5; 1; 2$ мол.%, WGBO), активированные переменной концентрацией тербия. Стекла синтезировали методом высокотемпературного плавления (рис. 1). WGBO стекла были получены из химических веществ высокой чистоты, включающих оксиды WO_3 , Gd_2O_3 , H_3BO_3 и Tb_2O_3 . Около 10 г общего количества партий тщательно перемешивали и помещали в корундовый тигель, после чего механическую смесь оксидов плавил при 1200 °С в течение 3 часов в электрической печи. Расплавы выливали в предварительно нагретую графитовую форму, а затем отжигали при 500 °С в течение 3 часов для снятия остаточных напряжений. Полученные образцы, разрезали, полировали до размеров 1.0 x 1.5 x 0.3 см³. Спектры пропускания регистрировали с использованием спектрофотометра в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (Ломофотоника, УВИ-256, БИК 256). Структура стекол

исследовалась рентгеновским дифрактометром (Shimadzu, XRD-7000S) с использованием рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha$ с длиной волны $1,54 \text{ \AA}$. Регистрация интегральных спектров свечения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне $200 - 1100 \text{ нм}$ с обратной линейной дисперсией $1,2 \text{ нм/мм}$, при возбуждении импульсным потоком электронов наносекундной длительности ($E_{\text{cp}}=250 \text{ кэВ}$, $t_{1/2}=15 \text{ нс}$).

Результаты. Спектры пропускания в УФ-видимой и ИК-области спектра стекол WGB:Tb показаны на рис.1(а). В видимой области спектра проявляется единственная полоса поглощения, при длине волны 486 нм , относится к переходу Tb^{3+} из основного состояния $^7\text{F}_6$ в более высоковозбужденное состояние $^5\text{D}_4$ [4, 5-6]. Для ближней инфракрасной области проявляются полосы поглощения на длинах волн 1888 и 2213 нм , что соответствуют переходам из состояния $^7\text{F}_6$ в состояние $^7\text{F}_{0,1,2}$ и $^7\text{F}_3$ [4]. Нерасщепленное состояние $^7\text{F}_{0,1,2}$ является результатом слабого кристаллического поля аморфной природы в структуре стекла. Кроме того, наблюдается рост полос поглощения в ИК диапазоне с увеличением концентрации Tb_2O_3 .

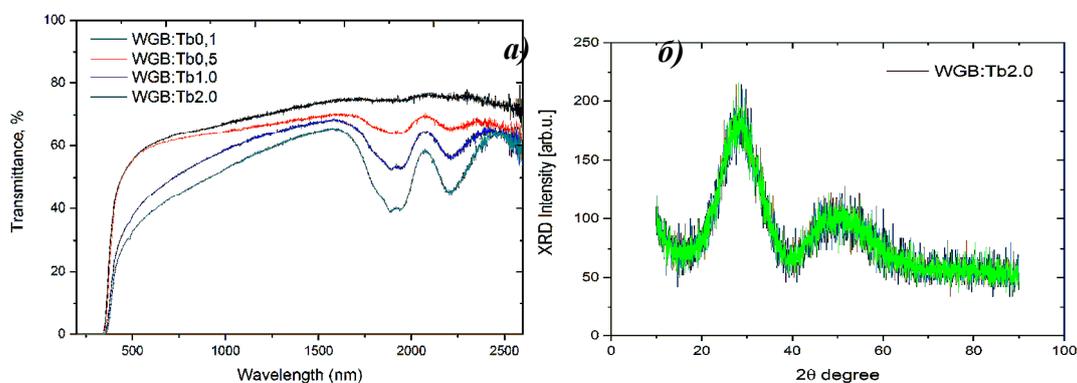


Рис.1. а) Спектры пропускания WGB : стекла, допированных ионами Tb
б) дифрактограмма WGB : стекла $\text{Tb}2$ моль%

Дифрактограмма стекла $\text{WGB:Tb}2.0$ зарегистрирована в диапазоне $10^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, которая демонстрирует две широкие полосы рассеяния между $20^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$ и $40^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ с шумовым сигналом показана на рис.1(б). Отсутствие дискретных узких пиков на рентгенограмме подтверждает слабую кристаллическую фазу, что указывает на аморфную природу стекляных систем исследуемого стекла WGB:Tb .

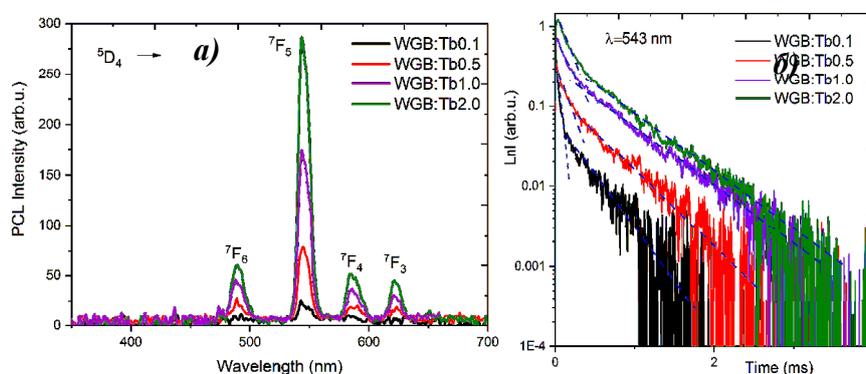


Рис.2. а) Спектры импульсной катодолюминесценции
б) Кинетика затухания люминесценции, измеренные при 543 нм для всех образцов стекол WGB:Tb

При исследовании катодолюминесценции использовалась методика регистрации спектра «за

импульс». Спектры ИКЛ стекол, активированного переменной концентрацией Tb приведены на рис.2(а). В спектральной области 460-650 нм регистрируются переходы из возбужденного 5D_4 состояния: $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (490 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (543 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (589 нм), $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (622 нм) [4]. Спектры ИКЛ регистрировались с временем интегрирования $t=10$ мс, при облучении единичным импульсом электронов. Результаты показывают рост интенсивности свечения тербия по всему спектру при увеличении концентрации ионов тербия. Люминесценция ионов тербия затухает в миллисекундном диапазоне ($\sim 0,5$ мс). Кинетика затухания люминесценции в полосах свечения на 490, 545, 585, 622 нм (рис.2 (б)). В кинетике можно выделить две стадии: быстрая стадия затухания с временем релаксации сотни микросекунд и медленная компонента $\tau_{slow} \sim 0,5$ мс. Длительность быстрой и медленной стадии увеличивается при изменении концентрации тербия (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические времена затухания люминесценции в основных полосах излучения

λ_{em} [нм]	Переходы	WGB:0.1Tb		WGB:0.5Tb		WGB:1.0Tb		WGB:2.0Tb	
		τ_{fast} [мс]	τ_{slow} [мс]						
487	$^5D_4 \rightarrow ^7F_6$	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.04	~ 0.4	~ 0.06	~ 0.4
543	$^5D_4 \rightarrow ^7F_5$	~ 0.03	~ 0.3	~ 0.07	~ 0.5	~ 0.08	~ 0.5	~ 0.1	~ 0.5
582	$^5D_4 \rightarrow ^7F_4$	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.03	~ 0.42	~ 0.04	~ 0.47	~ 0.06	~ 0.47
620	$^5D_4 \rightarrow ^7F_3$	~ 0.02	~ 0.4	~ 0.02	~ 0.43	~ 0.03	~ 0.43	~ 0.06	~ 0.51

Закключение. В рамках выполнения исследовательской работы были проведены экспериментальные измерения вольфрамборатных стекол, допированных 0.1Tb, 0.5Tb, 1.0Tb, 2.0Tb ионами тербия. Изучены структурные, оптико-люминесцентные свойства, спектрально-кинетические характеристики стекол, а также рассмотрены зависимости спектральных характеристик от концентрации РЗИ в составе стекла. В спектрах ИКЛ при увеличении концентрации тербия наблюдается рост интенсивности излучения. При этом важно отметить динамику увеличения времени затухания катодолуминесценции наблюдается рост времени жизни возбужденных состояний при увеличении концентрации Tb_2O_3 . Полученные результаты демонстрируют возможное использование вольфрамборатных стекол, допированных тербием в качестве преобразователя ионизирующих излучений.

Автор выражает благодарность проф. Джакрапонг Каевкао за предоставленные образцы стекол.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелби Дж. Перевод: Медведева Е.Ф., Христофорова А.И., Головина Е.П. Структура, свойства и технология стекла // Изд. «Мир». – 2006. – 279 с.
2. Алексеев Н.Е., Гапонцев В.П., Жаботинский М.Е. и др. Под ред. Жаботинского М.Е. Лазерные фосфатные стекла // М.: Наука. – 1980. – 352 с.
3. S. Liu, G. Zhao, H. Ying at al. Eu/Dy ions co-doped white light luminescence zinc – aluminoborosilicate glasses for white LED// Optical Materials. – 2008. – V. 31. P. 47-50.
4. C.R. Kesavulu, H.J. Kim, S.W. Lee, J. Kaewkhao, E. Kaewnuam, N. Wantana, Luminescence properties and energy transfer from Gd^{3+} to Tb^{3+} ions in gadolinium calcium silicoborate glasses for green laser application, Journal of Alloys and Compounds 704 (2017) 557-564.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ N-АЦЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА МЕТОДАМИ

¹H И ¹³C ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИС.Ю.Паньшина^{1,3}, О.В. Пономаренко², С.И.Горбин^{1,3}Научный руководитель – профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев³¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

²Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,

Казахстан, г. Астана, ул.Б. Майлина 13, 417, 010000

³Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: janim_svetatusik@mail.ruIDENTIFICATION OF N-ACETYLDERIVATIVES OF GLYCOLURYL BY THE METHODS ¹H AND¹³C NMR SPECTROSCOPYS.Yu. Panshina^{1,3}, O.V. Ponomarenko², S.I. Gorbin^{1,3}Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibayev³¹National Research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050²L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Astana, B. Mailina str. 13, 417, 010000³National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Abstract. *In the present study the chemical shifts in the NMR spectra of a number of products desacetylation of tetraacetyl glycoluril were comprehensively studied and identified.*

Введение. Химия производных 2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-3,7-диона - гликолурила **1** (далее ГУ) (рис.1), благодаря полифункциональности структуры, претерпела бурное развитие в различных сферах человеческой деятельности (дезинфекторы, лекарственные средства, компоненты взрывчатых веществ и др.) [1].

Одно из производных соединений гликолурила **1** - тетраацетилгликолурил **2** - нашло свое применение в органическом синтезе как удобный и эффективный ацилирующий реагент [2,3]. Так как в процессе реакций ацилирования образуются побочные продукты дезацетилирования, нам необходимо четко их идентифицировать для подбора методов дальнейшей очистки.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) является мощным и незаменимым инструментом для определения структуры органических молекул. Он основан на том факте, что ядра атомов, находящиеся в разном окружении в молекуле и резонируют на разных частотах[4].

В данной работе нами комплексно изучен ряд спектральных ЯМР характеристик ацетилгликолурилов **2-7** (далее АцГУ) в сравнении с их родоначальником ГУ **1** (рис.1).

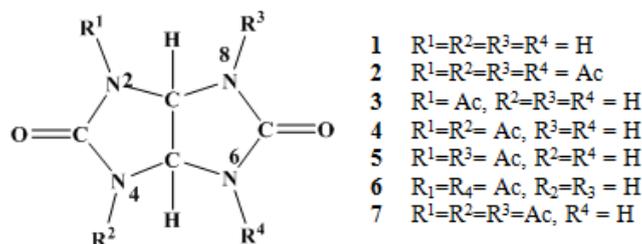


Рис. 1. Структурная формула соединений ГУ 1 и АцГУ 2-7

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для 1-7 записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно в растворе DMSO-d₆. Внутренний стандарт ТМС. Исследуемые вещества 1-7 получали по методам из работ [2, 5-7]. Полученные химсдвиги спектров ЯМР для соединений 1-7 сведены в таблицу.

Таблица 1

Спектральные характеристики гликолурилов 1-7

№	Химсдвиги ЯМР спектров ¹ H, м.д., Гц				Химсдвиги ЯМР спектров ¹³ C, м.д.				
	CH ₃	CH	CH	NH	CH ₃ -	CH	CH	C=O	COCH ₃ -
1	-	5.24 (с. 2H)		7.16 (с. 4H)	-	64.60		160.30	-
2	2.37 (с. 12H)	6.37 (с. 2H)			25.11	62.61		151.48	169.42
3	2.34 (с. 3H)	5.68 (д. 1H, J = 8)	5.23 (д. 1H, J = 8)	8.55 (с. 1H) 7.57 (с. 1H) 7.49 (с. 1H)	23.74	66.32	61.00	161,11 154.73	170.17
4	2.34 (с. 6H)	5.65 (с. 2H)		8.54 (с. 1H)	23.70	61.01		155.20 161.10	170.70
5	2.31 (с. 6H)	6.44 (д. 1H, J= 7.2)	5.25 (д. 1H, J= 7.2)	8.74 (с. 2H)	24.66	66.31	59.50	154.73	169.43
6	2.57 (с. 6H)	5.72 (с. 2H)		8.90 (с. 2H)	23.73	62.29		154.34	170.21
7	2.31 (с. 3H) 2.38 (с. 3H) 2.42 (с. 3H)	5.64 (д. 1H, J=7.2)	6.41 (д. 1H, J=7.6)	9.01 (с. 1H)	24.48 24.61 25.26	63.24	61.55	154.80 169.64 151.40	170.66 169.64 169.55

Обсуждения результатов. Анализ химических сдвигов в спектрах ЯМР ¹H и ¹³C показал, что симметричные АцГУ 2, 4, 6 закономерно дают синглетные пики СН-протонов и аннелированных атомов углерода, в то время как в несимметричных АцГУ 3, 5, 7 вследствие их неэквивалентности эти протоны парно резонируют дублетами: J=8 Гц для АцГУ 3, 7.2 Гц, для АцГУ 5, а триацелированный гликолурил 7 имеет два дублета с константами J= 7.2 Гц и J= 7.6 Гц. Разница в значении констант спин-спинового взаимодействия, вероятно, говорит о том, что атомы водорода не симметрично удалены друг от друга.

Из выше изложенных спектральных характеристик (табл.1) мы можем наблюдать, что при внесении ацильного фрагмента в молекулу, независимо от места расположения ацильных групп и их количества, наблюдается ожидаемое дезэкранирование соседних незамещенных NH-протонов (8.69-9.01 м.д. относительно 7.16 м.д.).

Аналогичный эффект нами обнаружен для атомов метиленовой группы – смещение сигналов водорода со стороны замещения в среднем на 1 м.д. в слабое поле; смещения сигналов СН-углеродов не значительны.

В спектрах ЯМР ¹³C для АцГУ 2-7 наблюдается сильнополюсный сдвиг С=О групп (дельта 6-9 м.д.) относительно ГУ 1. Данные изменения химических сдвигов в ЯМР спектрах С=О групп АцГУ 2-7 (табл.

1) прежде всего связаны с электронными эффектами заместителей и конформационной подвижностью отдельных фрагментов гликолурильного каркаса, а именно скручивание гликолурильного каркаса ведет к изменению диэдрального угла, таким образом, что, вероятно, С=О группы могут выходить из плоскости имидазольного кольца и атомы углерода попадают в область экранирования. Данный эффект может быть обусловлен присутствием ацильных групп, как полярных группировок. Эта задача может решиться с применением квантово-химических расчетов с полной оптимизацией молекул.

Несмотря на то, что при анализе спектров могут возникать определенные затруднения вследствие перекрывания резонансных сигналов различных соединений, одно и то же вещество дает несколько сигналов в разных областях спектра ЯМР (по числу групп содержащихся в нем неэквивалентных магнитных ядер). Поэтому почти всегда удается найти такую область, в которой один из сигналов нужного соединения достаточно хорошо отделен от других и пригоден для интегрирования.

Результаты. Методы ЯМР ^1H и ^{13}C высоко информативны для идентификации производных АцГУ 2-7 (рис 1). Полученные данные (табл.1) демонстрируют нам, что сигналы каждого вещества, даже для смеси, состоящей из АцГУ, могут четко различаться. При том, используя протонные ЯМР спектры можно не только качественно, но и количественно определять наличие соединений в смеси без использования стандартов.

Заключение. Таким образом, был комплексно изучен ряд спектральных ЯМР характеристик ацетилгликолурилов 2-7 в сравнении с их родоначальником ГУ 1. Полученные данные свидетельствуют, что спектроскопия ЯМР – надежный метод идентификации для АцГУ 2-7, и могут быть использованы для надежной идентификации химсдвигов индивидуальных соединений АцГУ и их смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклов с использованием мочевины и родственных соединений // Успехи химии. – 1998. – Т. 67., №4. – С. 333–353.
2. Hase C., Kuhling D. Umsetzung von tetraacetylglykoluril mit nucleophilen // Ann. Liebigs. Chem. – 1975. – P. 95–102.
3. Бакибаев А.А., Хоанг Н.Ф., Мамонтов В.В. Механохимическая активация реакций тетраацетилгликолурила с некоторыми первичными аминами, содержащими циклический фрагмент – Путь к соответствующим ацетиламидам // Журн. орган. химии. – 2018. – Т. 4. С. 663–665.
4. Lambert J. B., Mazzola E. P. Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: An Introduction to Principles, Applications, and Experimental Methods. – Inc. Upper Saddle River: New Jersey, 2004. – 341 p.
5. Kuhling, D. Uber die acylierung von glykolurilen // Liebigs Ann. Chem. – 1973. – P. 263–277.
6. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Быстрицкий Е.Л., Яговкин А.Ю. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – 124 с.
7. Stancl M., Khan M.S.A., Sindelar V. 1,6-Dibenzylglycoluril for synthesis of deprotected glycoluril dimer // Tetrahedron. – 2011. – V. 67., № 46. – P. 8937–8941.

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ В СКАФФОЛДАХ-
НОСИТЕЛЯХ АУТОЛОГИЧНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ
ХРОМАТОГРАФИИ**

Н.В. Понарин

Научный руководитель: Д.В. Новиков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: nikitaponarin@gmail.com

**QUANTATIVE DETERMINATION TOXIC COMPONENTS IN SCAFFOLD-CARRIERS OF
AUTOLOGOUS STEM CELLS BY GAS CHROMATOGRAPHY**

N.V. Ponarin

Scientific Supervisor: D.V. Novikov

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

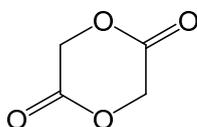
E-mail: nikitaponarin@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed the method of quantitative determination of toxic components -- residual glycolide, lactide by gas chromatography in PLGA-based scaffold-carriers of autologous stem cells.*

Введение. Объектом анализа являются скаффолды-носители аутологичных стволовых клеток, которые представляют собой композитный материал, состоящий из со-полигликолид-лактида (ПГЛА) со средней молекулярной массой 40 000–50 000 и наполнителя, представляющего собой смесь гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и β -трикальций фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

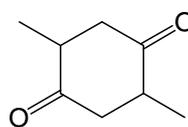
Остаточные мономеры (гликолид и лактид) отрицательно влияют на свойства полимера и могут увеличить его токсичность [1], поэтому содержание остаточных мономеров нормируют в конечном продукте. Таким образом, поставлена аналитическая задача по разработке методики количественного определения содержания остаточных лактида и гликолида в скаффолдах.

Гликолид



1,4-диоксан-2,5-дион

Лактид



3,6-диметил-1,4-диоксан-2,5-дион

Определение содержания гликолида и лактида в скаффолдах проводят методом газовой хроматографии. Лучшее разделение достигается на колонках состава 95% диметилполисилоксан 5% фенил [2]. Лучшая растворимость полимера ПГЛА достигается в двух растворителях: в хлороформе и ацетонитриле [3].

Экспериментальная часть. Оптимальные условия разделения для количественного определения остаточного гликолида и лактида были подобраны на капиллярной колонке HP-5 (фаза 95% диметилполисилоксан 5% фенил, Agilent Technologies, США). Температурный режим колонки: плато 100°C — 2 мин, нагрев 20°C/мин до 220°C. Хроматограмма разделения модельной смеси лактида и

гликолида приведена на рис. 1, хроматографические параметры разделения (асимметрия пика A_s , разрешение между пиками R_s) в табл. 1.

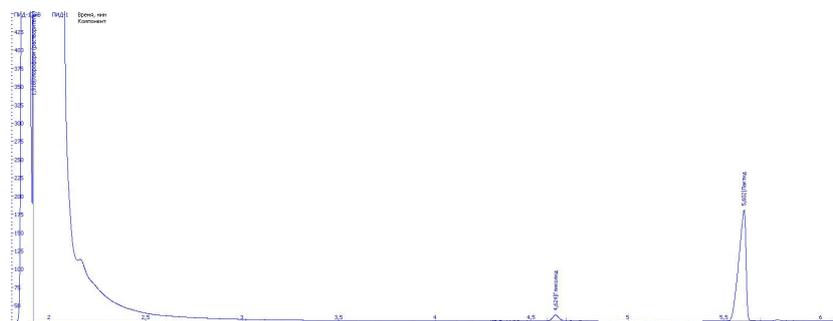


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси гликолида и лактида в хлороформе:

гликолид ~ 4,6 мин, лактид ~ 5,6 мин

Таблица 1

Хроматографические параметры разделения гликолида и лактида

Компонент	Время удерживания, мин	A_s	R_s
Гликолид	4,6	0,8	7,2
Лактид	5,6	1,1	

Пробоподготовка. Объект исследования — скаффолд, представляет собой композитный материал, состоящий из со-полигликолид-лактида (ПГЛА) и наполнителя (смесь гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ и β -трикальций фосфата $Ca_3(PO_4)_2$). Поэтому отсутствие стадии пробоподготовки может привести к загрязнению системы ввода газового хроматографа. Для удаления высокомолекулярных фракций полимера и минерального наполнителя использовали предварительную фильтрацию проб: скаффолд растворяли в хлороформе, затем полученный раствор набирали в шприц объемом 5 мл и пропускали через PTFE фильтр размером пор не более 0,45 мкм.

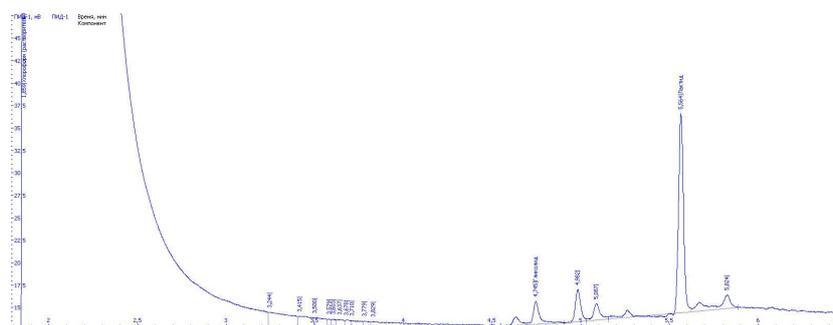


Рис. 2. Хроматограмма испытуемого раствора скаффолда:

хлороформ (растворитель) ~ 1,9 мин, гликолид ~ 4,7 мин, лактид ~ 5,6 мин

Остаточные гликолид и лактид определяли по градуировочной зависимости в диапазонах 0,006–0,25% (гликолид), 0,006–0,20% (лактид). Массовую долю гликолида и лактида в скаффолдах-носителях рассчитывали по формуле:

$$X_i = \frac{C_i \cdot m_{p-ра}}{m_{пр}}$$

где X_i — массовая доля гликолида/лактида в скаффолде, %; C_i — массовая доля гликолида/лактида в анализируемом растворе, %; $m_{p-ра}$ — масса приготовленного раствора, г; $m_{пр}$ — навеска пробы, г.

Оценка метрологических характеристик методики. Правильность методики оценивали на модельных растворах лактида и гликолида методом «введено-найдено». Абсолютное расхождение при анализе модельных растворов лактида и гликолида составило 0,001 и 0,003, соответственно.

Для оценки повторяемости и промежуточной прецизионности провели по три серии измерений (три параллельных определения в каждой серии) реального образца. По результатам эксперимента, рассчитали относительное СКО повторяемости (S_r) и относительное СКО промежуточной прецизионности (S_I). По показателю «гликолид» S_I составило 4,9%, по показателю «лактид» — 3,7%.

При построении градуировочной зависимости массовой доли лактида и гликолида от площади хроматографического пика наблюдается линейная зависимость в диапазоне 0,006–0,20% лактида и 0,006–0,25% в случае гликолида.

Таблица 2

Оценка линейности лактида (0,006–0,20%) и гликолида (0,006–0,25%)

Показатель	Диапазон, %	Коэффициент корреляции	Уравнение прямой
Гликолид	0,006–0,25%	0,9999	$y = 0,0001 x - 0,0006$
Лактид	0,006–0,20%	0,9998	$y = 0,0002 x + 0,0025$

Заключение. Разработана методика количественного определения токсичных компонентов в скаффолдах-носителях аутологичных стволовых клеток — остаточных мономеров (гликолида и лактида) методом газовой хроматографии в диапазоне 0,09–3,0% (лактид) и 0,09–3,7% (гликолид). Показана пригодность методики для анализа реальных проб.

Работа выполнена в рамках ПНИ «Исследование адгезии, пролиферации, механизмов направленной дифференцировки созревания аутологичных стволовых клеток в условиях трехмерного культивирования на композитных матрицах, обогащенных аутологичными факторами роста, для обеспечения эффективной биоинженерии костной ткани» (соглашение № 14.575.21.0164, уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI57517X0164).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Cordewener F.W. Cytotoxicity of poly (96//4d-lactide): the influence of degradation and sterilization // Biomaterials. – 2000. – V. 21. – P. 2433-2442.
- 2 Ducrueta V. Quantitative determination of volatile organic compounds formed during polylactide processing by MHS-SPME // Polymer Degradation and Stability. – 2017. – V. 136. – P. 80-88.
- 3 Im H.Y., Sah H. Ammonolysis-based microencapsulation technique using isopropyl formate as dispersed solvent. International // Journal of Pharmaceutics. – 2009. – V. 382. – P. 130-138.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ ЦИНКОВЫХ КОМПЛЕКСОВ**ДИПИРРОМЕТЕНОВ**А.А. Прокопенко

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. Р.Т. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: alexpr898@gmail.com

COMPLEX RESEARCH OF PHOTONICS OF ZINC DIPYRROMETHENE COMPLEXESA.A. Prokopenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. R.T. Kuznetsova

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

E-mail: alexpr898@gmail.com

***Abstract.** At present a study of complexes of dipyrromethene complexes with different structure is one of the most successfully developing areas of modern chemistry. The most perspective members of this family are boron fluorinated complexes of dipyrromethenes (BODIPY). Also, dipyrromethene can form stable complexes with ions of d-elements, such as Zn(II). The main advantage complexes of Zn(II) with dipyrromethens is high sensitivity of the photonics characteristics to changes in the chromophore structure and nature of the solvent. New derivatives are been synthesizing with increasing intensity but at the same time theoretical researches of their physical and chemical properties to develop optical devices is going essentially slower. However exactly theoretical calculations are the key to understanding of photonics for complex organic molecules in ground and excited states. Therefore, the purpose of the present work is experimental and theoretical multiscale researches of photophysical and photochemical processes occurring in dipyrromethenes molecules and depending on their structure, nature of the solvent and the characteristics of the exciting radiation.*

Введение. На сегодняшний день химия дипиррометенов является одной из перспективных областей науки. Наиболее изученными в этом направлении являются дифторборатные комплексы дипиррометенов (BODIPY), в то время как для комплексов с цинком $[Zn(dpm)_2]$ исследования только начинаются, поэтому изучение их фотоники весьма актуально [1]. Цинковые комплексы отличает легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей, как в растворах, так и в биосистемах, а также высокая чувствительность характеристик к изменениям структуры хромофора. Синтез новых производных идёт высокими темпами, однако до настоящего времени исследование их физико-химических свойств для последующего создания оптических устройств существенно отстает. Практически остаются неизученными комплексы дипиррометенов с d-элементами, а также с заместителями в виде гетероатомов, имеющих неподеленные пары электронов. С этих позиций актуальным и востребованным является решение проблемы изучения фотопроцессов, протекающих в дипиррометеновых комплексах разной структуры при их взаимодействии с растворителями различной природы и фазового состояния, оптическим излучением разных длин волн и интенсивности с целью установления возможности применения данных соединений в новых современных оптических

устройствах. В связи с этим целью данной работы является комплексное изучение фотохимических и фотофизических свойств ряда дипиррометеновых комплексов с цинком в растворителях различной природы и при различной температуре для целенаправленного создания новых оптических материалов.

Объекты и методы исследования. 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].

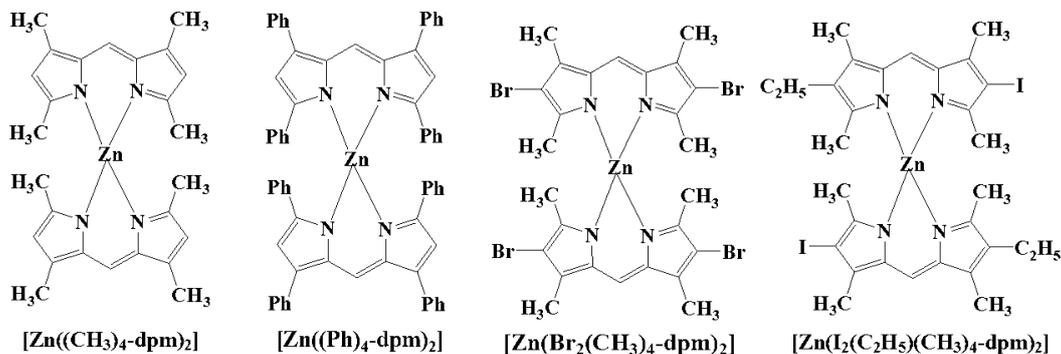


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектрально-люминесцентные характеристики измерены на спектрометре CM2203 (SOLAR, Беларусь). Интенсивность фосфоресценции, квантовые выходы и время жизни регистрировались при 77К в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Для проведения квантово-химических расчетов протекающих фото процессов в комплексах дипиррометенов и для объяснения и классификации полученных закономерностей, а также предсказания новых особенностей с точки зрения электронного строения вещества в зависимости от взаимодействия с окружающей средой использовался пакет программ Gaussian 09.

Результаты. Исследование спектрально-люминесцентных свойств комплексов показало, что спектры поглощения комплексов лежат в области 485-590-650 нм. Введение в дипиррометеновый алкилзамещенный лиганд атомов галогенов в качестве заместителей вызывает незначительный длинноволновый сдвиг, уменьшает эффективность флуоресценции и приводит к увеличению фосфоресценции в замороженном этаноле из-за увеличения выхода интеркомбинационной конверсии по механизму «тяжелого атома» при сравнении с комплексами цинка без галогенов в лиганде, что позволяет использовать такие комплексы для сенсорных сред [3]. Замена в лиганде алкильных заместителей на фенильные существенно увеличивает длинноволновый сдвиг спектров поглощения и люминесценции. Следует отметить, что для комплексов с фенильными циклами в лигандах $[Zn((Ph)_4-dpm)_2]$, в отличие от алкил-производных и галогенированных dpm -лигандов с цинком, в нейтральном растворе в видимой области наблюдается широкая полоса поглощения с двумя максимумами: более интенсивным коротковолновым (525 нм: S_0-S_2 переход) и менее интенсивным длинноволновым (S_0-S_1 переход: 570 нм). Эта особенность может быть связана, с выходом из плоскости dpm «внешних» фенильных циклов (коротковолновый максимум) и взаимодействующих друг с другом по π -системам «внутренних» фенилов, расширяющих π -систему (длинноволновый максимум). Ниже приведены квантово-химические расчеты для одного из дипиррометеновых комплексов цинка.

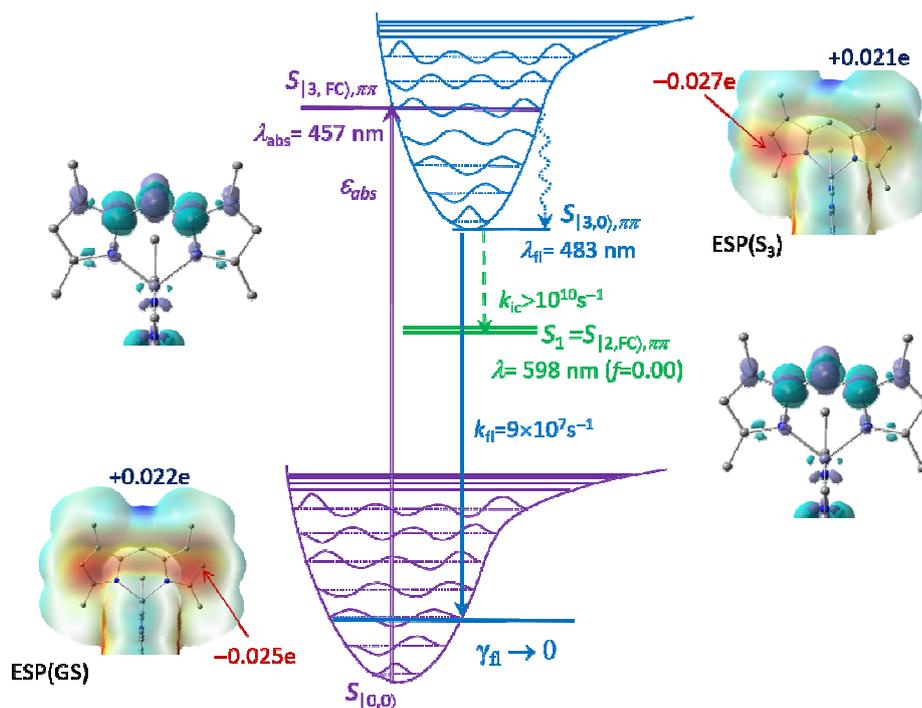


Рис. 2. Рассчитанная схема фотофизических процессов для комплекса $[Zn((CH_3)_4dpm)_2]$

Для исследования электронных структур в низко-возбужденных состояниях с соответствующими свойствами и для сравнения основных спектральных характеристик, описания путей дезактивации возбужденной энергии, применялся гибридный функционал B3LYP, сопровождаемый Ahlrichs's базисным набором def2-TZVP и потенциалом электронного ядра для Zn. Две полосы поглощения $[Zn(dpm)_2]$ в эксперименте с максимумами $\lambda_{max} = 485$ нм ($\epsilon = 146200$) и 346 нм ($\epsilon = 9750$) согласуются с рассчитанными длинами волн 457 нм ($\epsilon = 260000$) and 403 нм ($\epsilon = 32400$) соответственно. Расчетные длины волн удовлетворительно согласуются с экспериментами (разница- около 30 нм).

Заключение. Таким образом, проведено комплексное исследование спектрально-люминесцентных свойств ряда комплексов дипиррометенов с цинком. Теоретическое исследование проводилось используя квантово-химические расчеты с разными функционалами и базисными наборами. Полученные квантово-химические расчеты согласуются с экспериментальными данными.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-33-00284-мол_a), а также в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № 4.6027.2017/8.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Loudet A. BODIPY dyes and their derivatives: syntheses and spectroscopic properties // Chem. Rev. – 2007. – V.107. – P. 4891–4932.
2. Дудина Н.А. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость комплексов Zn с дипиридинами, модифицированными по периферии и мезо-спейсеру // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.
3. Kuznetsova R.T. Photonics of boron and zinc dipyrromethenates as active media for modern optical devices // Journal of Molecular Liquids – 2016. – V. 278. – P. 5–11.

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ TiO₂, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

А.О. Рогачева, А.А. Бузаев

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

THIN-FILM MATERIALS BASED ON TiO₂, MODIFIED BY TRANSITION METAL OXIDES

A.O. Rogacheva, A.A. Buzaev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik

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

E-mail: Roga4eva1015@yandex.ru

***Abstract.** The physicochemical, morphological and structural properties of thin-film materials based on TiO₂ obtained by sol-gel method were investigated. Titanium sol is formed by controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in acidic media. The effect of synthesis and calcination temperature on the phase was studied by x-ray phase analysis (XRD). According to the results of scanning electron microscopy (SEM), uniform distribution of films was established.*

Введение. Композиционные материалы на основе диоксида титана, модифицированные оксидами переходных металлов вызывают интерес у исследователей по всему миру. Это обусловлено широким спектром применения данного материала в различных областях науки и техники. Диоксид титана не токсичен и химически устойчив. Модифицированные тонкие пленки TiO₂, перспективно используется в качестве прозрачных контактов, высокоэффективных солнечных элементов, прозрачных электродов в тонкопленочных солнечных модулях, а также в качестве плоских дисплеев [1]. Благодаря своим оптическим свойствам, наибольшее распространение он получил в лакокрасочной промышленности и производстве пигментов, а также предметом повышенного интереса являются фотокаталитические свойства TiO₂, позволяющие повысить эффективность технологических процессов очистки воды и воздуха от органических примесей.

В настоящее время, известно большое количество физических и химических методов получения пленочных материалов на основе TiO₂: химическое осаждение из газовой фазы, плазмохимическое осаждение, термическое испарение, ионно-плазменное распыление, золь-гель технология.

Золь-гель технология является наиболее перспективным способом получения полифункциональных материалов на основе TiO₂. Основным преимуществом данного метода является возможность контроля состава и изменение соотношения компонентов золя: пленкообразующего вещества, воды, растворителя, модифицирующих добавок сложных систем. Это позволяет получить материал с заранее заданными физико-химическими свойствами [2].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния оксидов CuO, ZnO, NiO, Cr₂O₃ на физико-химические свойства тонких пленок TiO₂, полученных золь-гель методом.

Материалы и методы исследования. Приготовление золей на основе тетрабутоксититана (ТБТ) осуществляли при смешении бутанола, солей d-металлов (5 мол%), азотной кислоты ($C_{\text{HNO}_3} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и дистиллированной воды ($C_{\text{H}_2\text{O}} = 0,4$ моль/л). После приготовления раствора $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ через 40 минут стояния в него вносили тетрабутоксититан ($C_{\text{ТБТ}} = 0,1$ моль/л) при этом получали золь $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБТ}$. Для получения золей $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ -соль металла-ТБТ, в бутаноле предварительно растворяли соль $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, после чего в каждый золь добавляли H_2O и HNO_3 , ТБТ как сказано выше. Все золи созревали в течении трех дней. Готовые золи наносили на подложки из монокристаллического кремния (100) при скорости вращения 3600 об/мин, методом центрифугирования. Полученные тонкие пленки высушивали при 70°C с последующей температурной обработкой в течение часа при температурах 500, 600, 700°C в зависимости от состава. После температурной обработки образцы обозначили как TiO_2/Si , $\text{TiO}_2-\text{CuO}/\text{Si}$, $\text{TiO}_2-\text{ZnO}/\text{Si}$, $\text{TiO}_2-\text{NiO}/\text{Si}$ и $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$.

Контроль стабильности золей во времени осуществляли при помощи измерения кинематической вязкости золей $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБТ}$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3$ -соль металла-ТБТ на вискозиметре типа ВПЖ-2 с диаметром внутреннего капилляра 0,99.

Для установления температурных режимов обработки тонкопленочных материалов высушенные золи TiO_2 , TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO и $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ при 70°C исследовали методом синхронного термического анализа (СТА) на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter, совмещенном с масс-спектрометром QMS 403 D Aeolus, в области температур 30– 900°C со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Фазовый состав прекурсоров оксидных систем TiO_2 , TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO , TiO_2-NiO и $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 ($\text{CuK}\alpha$ – излучение, диапазон углов 2θ 10– 80°).

Измерение толщины и показателя преломления тонких пленок проводили на эллипсометре фирмы «Sentech» SE 400, при длине волны излучения лазера 632,8 нм.

Результаты. По результатам вискозиметрии установлено, что золи $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБТ}$ стабильны в течении 504 ч. Введение нитратов солей Zn, Ni, Cu и Cr в золь $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{H}_2\text{O}-\text{HNO}_3-\text{ТБТ}$ значительно снижают интервал относительной стабильности золей. Золи содержащие соли металлов Zn, Ni, стабильны в течение 192 ч. Период относительной стабильности золей, содержащих соли Cu составляет 264 дней, а для золей, содержащих соль Cr – 336 ч. Снижение времени стабильности золей может быть связано с тем что, в коллоидном растворе увеличивается число противоионов диффузного слоя, за счет диссоциации солей металлов, что приводит к снижению агрегативной устойчивости золей и его коагуляции, это приводит к повышению их вязкости. Созревание золей происходит в районе 24-72 ч.

Результаты СТА прекурсоров оксидных систем TiO_2 , TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO и TiO_2-NiO , $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ показали, что в диапазоне температур от 30°C до 100°C для всех образцов происходит удаление H_2O , что характеризуется эндотермическим эффектом в этой области. Термограммы образцов TiO_2-CuO , TiO_2-ZnO представлены многочисленными экзотермическими эффектами в интервале температур 100– 500°C , которые связаны с потерей химически-связанной воды, удалением NO_2 , остатков бутилового спирта и CO_2 . Те же процессы происходят для образцов TiO_2 и $\text{TiO}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ в диапазоне температур 100- 600°C . В случае образца TiO_2-NiO удаление органических компонентов и их догорание происходит в области 100-

700 °С. В этой связи тонкопленочные материалы $\text{TiO}_2\text{-CuO/Si}$ и $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Si}$ получали при температуре 500 °С, TiO_2/Si и $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$ при 600 °С, а тонкие пленки $\text{TiO}_2\text{-NiO/Si}$ при температуре 700 °С.

Рентгенофазовый анализ показал, что высушенный золь TiO_2 и отожжённый при 600 °С содержит смесь кристаллических фаз диоксида титана: анатаз 66,1 % и рутил 29,9 %, в то время как, в образцах, содержащих оксиды CuO , ZnO присутствует только фаза анатаз при температурной обработке 500 °С. При температуре 600 °С также стабилизируется фаза анатаз в случае образца, содержащего Cr_2O_3 . Введение NiO в TiO_2 способствует образованию рутила при температуре отжига 700 °С для образцов $\text{TiO}_2\text{-NiO}$, при этом образуется химическое соединение NiTiO_3 , что вероятно связано с тем, что образовавшийся NiO реагирует с TiO_2 во время прокаливания с образованием титаната никеля. Рефлексов для CuO , ZnO , NiO , Cr_2O_3 не было зафиксировано, что можно связать с погрешностью прибора (5 %).

Результаты эллипсометрии показали, что толщина пленок TiO_2 принимает значение 15,32 нм с показателем преломления 2,38. Добавки CuO , ZnO , NiO , Cr_2O_3 увеличивают толщину пленок до 26,8 нм, 25,1 нм, 26,95 нм, 23,23 нм, принимая значения показателя преломления 2,28, 2,24, 2,27, 2,32 соответственно. Увеличение толщины пленок можно связать с повышением вязкости золь. Близкие значения показателя преломления связаны с незначительными изменениями толщины полученных пленок.

Выводы. Получены тонкопленочные материалы на основе диоксида титана модифицированные оксидами переходных металлов. Установлено, что введение в золь диоксида титана, оксидов меди, цинка, никеля и хрома значительно снижает период стабильности золь с 504 ч до 192-336 ч, что может быть связано с увеличением скорости роста частиц при добавлении солей металлов в результате процессов гидролиза и поликонденсации тетрабутоксититана. На основе результатов СТА была подобрана температура отжига тонких пленок 500 °С, 600 °С, 700 °С для образцов $\text{TiO}_2\text{-CuO/Si}$ и $\text{TiO}_2\text{-ZnO/Si}$, TiO_2/Si и $\text{TiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3/\text{Si}$, $\text{TiO}_2\text{-NiO/Si}$ соответственно. При введении оксидов Zn , Cu и Cr в диоксид титана сохраняется кристаллическая фаза анатаз, в то время как, TiO_2 представлен смесью кристаллических фаз анатаз и рутил при температуре 500 °С. Модифицирование диоксида титана оксидом никеля способствует образованию фазы рутила при температуре 700 °С, при этом образуется химическое соединение NiTiO_3 . Добавки оксидов металлов приводят к увеличению толщина пленок диоксид титана, что связано с увеличением вязкости золь. Тонкие пленки на основе TiO_2 с показателем преломления 2,28-2,32 могут быть использованы в качестве оптических фильтров.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-11037 от 24 июля 2018г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tan H., Jain A., Voznyu O., Lan X., Pelayo G.F., Fan J.Z., Quintero R. Efficient and stable solution-processed planar perovskite solar cells via contact passivation // *Science*. – 2017. – Vol. 355. – P. 722–726.
2. Шамсутдинова А.Н., Козик В.В. Получение и свойства тонких пленок на основе оксидов титана, кремния и никеля // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2016. – Vol. 24. – P. 699-704.

DEVELOPMENT OF A PLASTIC METALLIZATION TECHNOLOGY

U. Rustambek, A.E. Zdrok, E.A. Ivanchikova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD. I. A. Ekimova

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

E-mail: urmat.ru@gmail.com

ОТРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ ПЛАСТИКА

У. Рустамбек, А. Е. Здрок, Е. А. Иванчикова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. И. А. Екимова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: urmat.ru@gmail.com

***Аннотация.** В настоящей работе мы провели изучение морфологии поверхности подложек на основе АБС-пластика, одного из самых популярных полимерных материалов для 3D-печати, в зависимости от времени полировки и их поведение в растворах электролитов для выявления основных закономерностей.*

Introduction. One of the distinguishing features of plastics and synthetic fibers is the ability to form and maintain electrostatic charges, which is undesirable in most operations in the production and processing of plastics for use in mechanical engineering, radio engineering and electronic instrumentation [1]. In order to solve this problem, it is worthwhile to apply metallization. It is a deposition process of a conductive layer of metal onto the surface of polymers (plastics) with subsequent galvanic upbuilding, which simultaneously provides a combination of useful physical, mechanical and chemical properties of metal and plastic: magnetic and lubricity, highly reflective ability, solderability and high hardness, electrical conductivity, wear and corrosion resistance. Products obtained from metallized plastics are 4–9 times lighter than metal products and are much more economical in production with the same required characteristics [2]. The surface of plastic products after their manufacture is rarely suitable for chemical metallization [3]. So it has to be modified by changing its morphological structure and chemical composition. In this paper, we worked out one of the ways to solve the problem: the method of chemical copper plating, which is the most popular method of chemical coatings as the surface treatment of materials [3]. A distinctive feature of such chemical coatings is the high uniformity of metal deposition over the entire surface of the dielectric. Due to low porosity, such coatings have a high protective ability, which is important. In addition to morphology, it is worth noting the importance for studying the processes of sorption and desorption of a substance by plastics, since they allow us to predict the behavior of these substances in the processes of operation and storage. In this research, we set a goal to study the surface morphology of 3D printed polymer substrates as a function of polishing time, which is an important pretreatment stage for metallization by the method of chemical copper plating, and analysis of behavior of the substrates in electrolyte solutions to identify the main patterns.

Research methods. We used substrates based on ABS plastic (acrylonitrile butadiene styrene), one of the most popular polymer consumables for 3D printing [2], characterized by non-toxicity, impact resistance, high melting point in the range from 240°C to 248°C and durability of objects, reproducible from ABS plastic. The

polishing process was carried out by immersing the sample in a solution of dichloroethane. The exposure time was 0-120 seconds with an interval of 30 seconds. The surface profile was studied using a MicroXAM-100 profilometer. To study the swelling process of the samples, distilled water and buffer solutions with pH from 3.8 to 5.7 were chosen as a solution. Experimental studies were carried out at room temperature of 25°C. The change in the mass of the polymer material was fixed on an analytical balance.

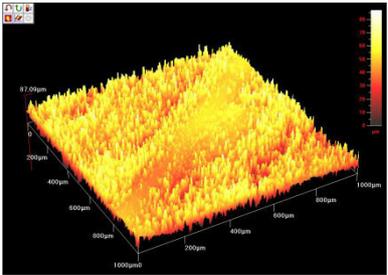
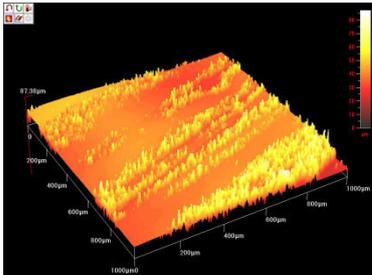
Results. As can be seen from the morphology of profiles on the surface of the ABS plastic after processing in a solution of dichloroethane (Table 1), the samples obtained in solution during processing for 90 seconds have the greatest continuity and uniformity. These samples have a larger number of crystallization centers, which allows reducing the number of technological operations for preparing the surface of ABS polymers both for chemical metallization and for electrochemical methods of metal deposition.

The swelling kinetics of all studied polymeric materials indicates an increase of swelling value (α) over time. The maximum of the swelling value in distilled water is reached after 2 minutes. A change in the pH of the swelling medium indicates that the swelling value varies within fairly wide limits. This allowed us to construct graphical dependencies $\text{pH} = f(\alpha)$ and determine the isoelectric point (IEP). IET is a physico-chemical characteristic which characterizes the acidity of the medium (pH) at which the surface does not carry an electric charge. It is shown that the swelling kinetic curves of the samples in different solutions are of the same type. The desorption processes of the samples were carried out in air at room temperature. It was shown that this process was slow - tens of minutes, while a decrease in mass over time was observed with a return to the mass of the initial dry polymer. According to the results of the data obtained in the swelling experiments, the corresponding dependences were constructed (Fig. 1, 2).

Conclusions. Samples of ABS plastic, kept in a dichloroethane solution for 90 seconds, acquire a more developed surface with a large number of crystallization centers. In the future, it is planned to investigate the correlation between the number of crystallization centers and the processing time of the substrate based on ABS plastic in various solvents, including with the aim of reducing technological operations at the stage of preparing the polymer surface for chemical metallization. ABS plastic has a maximum swelling value, equal to about 15%, with respect to distilled water. The surface is characterized by $\text{pH}_{\text{IET}} = 4.7$. Data on the swelling and pH of the isoelectric point will be used in the development of technological operations of washing and etching.

Table 1

Change in the surface morphology of ABS depending on the time of polishing

Surface profile	Residence time, s	Surface profile	Residence time, s
	0		30

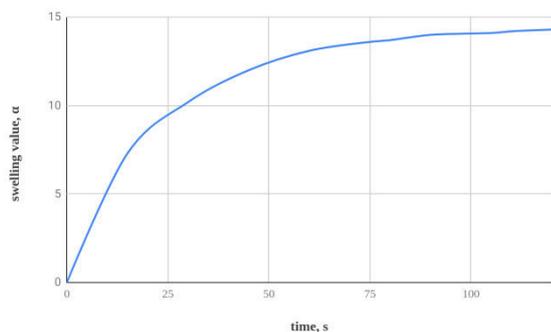
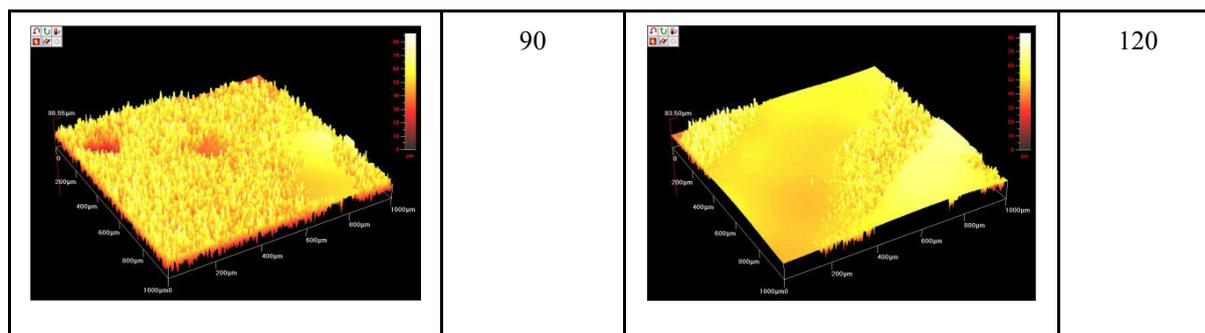


Fig. 1. Correlation between swelling value and time

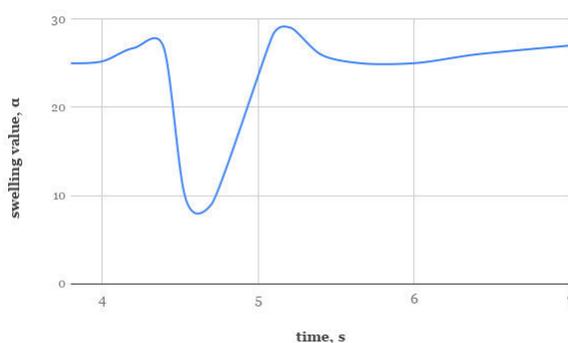


Fig. 2. Correlation between swelling value and pH

REFERENCES

1. Muhammad U.G., Šupuk E., Conway B.R. (2012). Triboelectric charging and adhesion of cellulose ethers and their mixtures with flurbiprofen. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, no. 65, pp. 1–8.
2. Popova S.S., Goz I.Yu. & Zakirova S.M. (2012). Influence of the composition of activating solutions on the quality of the metal coating of ABS plastic. *Vestnik of Samara State Technical University*, no. 67, pp. 86–91.
3. Lampersberger, T., Feger, R., Egger, C., Friedl, M. & Stelzer, A. (2018). A 24-GHz Radar with 3D-Printed and Metallized Lightweight Antennas for UAV Applications. *Proceedings of the 15th European Radar Conference*, pp. 393–396.

**ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ АСФАЛЬТОБЕТОННЫХ СМЕСЕЙ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТЕСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ – НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ**

М.М. Садвакасова

Научный руководитель: к.х.н., доцент М.А. Елубай
Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова,
Казахстан, г. Павлодар, ул. Ломова, 64, 140008
E-mail: madinacm-98@mail.ru

The technology of preparation of asphalt concrete mixtures using oily waste - oil sludge.

M.M. Sadvakassova

Scientific Supervisor: As. Prof., Candidate of chemical science M.A. Yelubay
S. Toraighyrov Pavlodar State University, Kazakhstan, Pavlodar, 64 Lomov str., 140008
E-mail: madinacm-98@mail.ru

***Abstract.** The invention relates to road construction, in particular to the technology of preparation of asphalt concrete mixtures for repairing road and airfield coatings, and can be used to produce cold asphalt concrete with simultaneous disposal of oily waste - oil sludge. Cold asphalt can be used for laying small areas and during maintenance of asphalt concrete pavement (patching of asphalt concrete pavement, preventive repair of roads). It is especially important to use cold asphalt concrete in the winter period, when the traditional methods of road surface repair become impossible.*

Введение. В условиях постепенного истощения природных запасов нефти и заметной тенденции удорожания стоимости нефтепродуктов актуален поиск альтернативных источников углеводородов.

Нетрадиционным источником углеводородов могут быть разнообразные отходы нефтедобычи и нефтепереработки, в частности, нефтешламы. Не менее важной стороной утилизации этих отходов является решение экологических проблем, связанных с их хранением. Так, например, только на нефтеперерабатывающих предприятиях Казахстана в прудах-накопителях ежегодно накапливается до 600 тысяч тонн нефтешламов. Состав этих отходов достаточно разнообразен: они содержат (% масс.) 10 – 56 % нефтепродуктов, 30 – 85 % воды, 1,3 – 46 % минеральных примесей. В предлагаемом составе в качестве компонента битумного связующего для получения холодного асфальтобетона используются нефтяные шламы в количестве до 50 % от массы связующего. При этом достигается улучшение показателей водонасыщения, водостойкости и пористости и одновременно решается задача снижения себестоимости холодного асфальтобетона. Не так давно в технологии бетонов появилось новое перспективное направление – использование нефтяных шламов для производства бетонов специального назначения и различных композиционных материалов на основе нефтяных шламов.

Экспериментальная часть. Нефтешлам нефтеперерабатывающего завода образуется в процессе очистки промстоков и представляет собой обводненную темно-окрашенную пастообразную массу, которая состоит из сырой нефти и продуктов ее переработки (20 – 14 %), высокодисперсных минеральных частиц (24 – 34 %) и воды (56 – 52 %). Минеральная часть содержит гидроксиды алюминия, железа, кальция, магния, карбонаты кальция и магния и кремнезем.

Химический состав минеральной части нефтешлама, масс. %: Потери при прокаливании – 47,56 – 52,66; CaO – 17,1 – 43,8; MgO – 3,4 – 4,0; Al₂O₃ – 1,0 – 10,9; Fe₂O₃ – 3,5 – 4,9; SiO₂ – 17,02 – 23,5; RO – 0,0 – 9,92; SO – 0,0 – 6,9. Водонасыщение холодного песчаного асфальтобетона снизилось в 1,1 – 1,4 раза, набухание – в 1,2 – 1,4 раза по сравнению с требованиями ГОСТа 9128-97;

Задачей изобретения по сравнению с прототипом является получение состава холодного асфальтобетона, содержащего нефтяной шлам (побочный продукт нефтепереработки) с улучшенными показателями водонасыщения, водостойкости и пористости асфальтобетонов для покрытий автомобильных дорог в соответствии требованиям ГОСТ 9128-97 к холодным асфальтобетонам типа Дх, с одновременным снижением себестоимости продукции.

Состав для приготовления холодного асфальтобетона включает связующее, содержащее битум, песок и нефтяной шлам. В качестве песка состав содержит отсево дробления гранита фракции 0 – 5 мм, нефтяной шлам – обезвоженный, имеющий состав в масс. %: органическая часть 60 – 80, минеральная часть 2 – 4, сера 3 – 5, вода остальное, и входящий в состав связующего в количестве 20 – 50 % от его массы, и дополнительно известняковый минеральный порошок при следующем соотношении компонентов состава, масс. %:

Количество вводимого нефтешлама зависит от его состава – при введении низкоминерализованных нефтешламов, отличающихся относительно невысоким содержанием воды, количество нефтешлама по отношению к массе битумного связующего составляет 50 масс. %, при введении высокоминерализованных нефтешламов прудов-накопителей количество нефтешлама к массе битумного связующего составляет не менее 20 масс. %.

Обезвоживание нефтешлама, в зависимости от состава сырья, требуемого аппаратурного оформления, а также наличия необходимых энергоресурсов, может осуществляться одним из указанных способов:

1) Непрерывное обезвоживание нефтешлама с использованием устройства, содержащего узел подогрева шлама, узел ультразвукового воздействия, а также узел разделения воды с нефтешламом.

2) Способ обезвоживания шлама с помощью механического измельчителя с последующей термической обработкой при температуре 300 – 400 °С во вращающемся трубчатом смесителе.

3) Обезвоживание нефтешлама осуществляют с использованием устройства в виде контейнера с проницаемым для воды полимерным материалом.

Холодные асфальтобетонные смеси готовят в существующих стационарных смесительных установках, оборудованных дополнительным устройством для автоматического дозирования и перемешивания нефтешлама с битумом при приготовлении битумного связующего.

Точность дозирования песка дробления должна соответствовать классу точности 2 по ГОСТ 10223, ГОСТ 30124. Точность дозирования минерального порошка, битума и нефтешлама – ± 1,5 % по массе.

Примеры составов для приготовления холодной асфальтобетонной смеси приведены в таблице 1.

Таблица 1

Примеры составов приготовления холодной асфальтобетонной смеси

№ п/п	Ингредиенты в составе смеси	Содержание ингредиентов, мас. %							
		Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Смесь 4	Смесь 5	Смесь 6	Смесь 7	Смесь 8
1	Отсевы дробления	85	87	87	87	88	88	91	90

	гранит Фр. 0 – 5 мм								
2	Известниковый минеральный порошок	6	6	6	5,5	5	6	5	6
3	Битум Бдус 70/100	6	6	5	5	4	3	3	3
4	Нефтешлам	3	1	2	2,5	3	3	1	1

Состав для приготовления холодного асфальтобетона, включающий связующее, содержащее битум, песок и нефтяной шлам, отличающийся тем, что в качестве песка он содержит отсев дробления гранита фракции 0 – 5 мм, нефтяной шлам - обезвоженный, имеющий состав в мас. %: органическая часть 60 – 80, минеральная часть 2 – 4, сера 3 – 5, вода – остальное, и входящий в состав связующего в количестве 20 – 50 % от его массы, и дополнительно известняковый минеральный порошок при следующем соотношении компонентов состава, мас. % (таблица 2).

Таблица 2

Соотношение компонентов смеси

битум	3,0 – 6,0
нефтяной шлам	1,0-3,0
известняковый минеральный порошок	5,0 – 6,0
отсев дробления гранита	остальное

Заключение. Изобретение для производства смеси холодного асфальтобетонного покрытия из отходов нефти, определило себя, как один из способов использования нефтешлама без остатков, так и получение более качественной концентрации веществ в данном порошке. В основном в производстве асфальтобетонных смесей используется битум, в предлагаемом составе в качестве компонента битумного связующего для получения холодного асфальтобетона используются нефтяные шламы в количестве до 50 % от массы связующего. В конечном итоге, достигается технический результат – улучшение эксплуатационных показателей холодных асфальтобетонов и утилизация нефтешламов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронцов В. Н. Открытые горные выработки в подготовительных работах при обустройстве нефтегазовых месторождений Среднего Приобья. – Сургут.: Издательство, 1999.– 236 с.
2. Танатаров М. А. Опыт утилизации нефтешламов ЛПДС «Черкассы». Промышленные и бытовые отходы. Проблемы и решения: Мат. конф. Ч.1. – Уфа. Издательство, 1996.– 152 с.
3. Елашева О. М. Асфальто-смолистые парафиновые отложения нефтедобывающих регионов России – альтернативное сырье для производства парафино-церезиновых композиций и битумов. – Уфа. Издательство, 1996.– 375 с.
4. Сметанин В. Л. Обработка нефтешламов: Тез. Докл. 27 науч.-техн. Конф. Пермского политехнического института. Ч.2.– Пермь. Издательство, 1991.– 421 с.
5. Сироткина Е. Е. Применение ультрадисперсных оксидных адсорбентов для очистки нефтесодержащих сточных вод. – Нефтехимия. Издательство, 1998. т.38. № 2.– 404 с.

**СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТОВ,
ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ КРЕМНИЯ**

О.С. Смолякова¹, А.А. Восмери́ков²

Научный руководитель: ст. науч. сотр., канд. хим. наук Л.Н. Восмери́кова

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти СО РАН,

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

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

**SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL AND CATALYTIC PROPERTIES OF ZEOLITES
PREPARED USING VARIOUS SILICON SOURCES**

O.S. Smolyakova¹, A.A. Vosmerikov²

Scientific Supervisor: senior researcher, PhD L.N. Vosmerikova

¹Tomsk state university, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050

²Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Avenue, 4, 634055

E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

Abstract. *The effect of the silicon source nature on physicochemical properties of synthesized zeolites and activity of Zn-containing catalysts prepared on their basis in the course of propane-butane fraction conversion into aromatic hydrocarbons is studied. It is shown that the silicon source plays an important role in the hydrothermal synthesis of zeolites. It was found out that the highest activity during aromatization of the propane-butane fraction has been revealed by the catalyst prepared on the basis of zeolite synthesized using a sol as a source of silicon.*

Введение. Рациональное использование попутного нефтяного газа является крайне актуальной задачей для нашей страны в последние два десятилетия. За это время Россия вышла на первое место в мире по объемам его сжигания в факелах на месторождениях. В результате не только теряется невозполнимый энергетический ресурс, являющийся к тому же и ценным химическим сырьем, но и наносится огромный ущерб окружающей среде. Одним из перспективных процессов может стать каталитическое превращение низших алканов в жидкие углеводороды состава C₆-C₁₂ с использованием цеолитсодержащих систем [1-3]. В основе получения высококремнеземных цеолитов лежит метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмокремнегелей. При синтезе цеолитов основными термодинамическими переменными являются температура, давление и общий химический состав реакционных смесей. Тем не менее, эти переменные не всегда однозначно определяют состав продуктов гидротермальных реакций, т.к. синтез можно вести и из гетерогенных исходных смесей. Если при синтезе появляются различные по стабильности модификации одной и той же фазы, то вначале должна происходить кристаллизация наименее стабильной модификации, которая далее вытесняется более устойчивой фазой, и так продолжается до тех пор, пока не образуется продукт, наиболее устойчивый в данных условиях. Однако даже с учетом этого правила полностью раскрыть закономерности синтеза не

удается. Это связано с тем, что на состав продуктов синтеза сильно влияет скорость образования зародышей, которая зависит от условий приготовления реакционных смесей, их состояния и структуры, размера катионов и присутствия других добавок [4]. Такая неопределенность в выборе условий синтеза заставляют использовать самые разные соединения в качестве источников катионов алюминия и кремния, а также готовить на их основе смеси, различные как по химическому составу, так и по физическим свойствам. Целью данной работы явилось исследование влияния природы источника кремния на физико-химические и каталитические свойства цеолитных катализаторов в процессе конверсии легких углеводов.

Экспериментальная часть. В качестве основного объекта исследования выступал синтезированный нами высококремнеземный цеолит семейства пентасил с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$. В качестве источника кремния использовали жидкое стекло (19 % SiO_2), кремниевую кислоту ($n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$), белую сажу (86 % SiO_2) и золь (40 % SiO_2). Исходную реакционную смесь готовили путем добавления к источнику кремния при интенсивном механическом перемешивании водного раствора азотнокислого алюминия $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. В качестве структурообразующей добавки использовали гексаметилендиамин, pH реакционной смеси регулировали добавлением 1 N раствора азотной кислоты. Полученные цеолиты путем декатионирования переводили в H-форму, а затем пропитывали водным раствором азотнокислого цинка $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Концентрация цинка в катализаторе (в пересчете на металл) составляла 3,0 % мас.

Для изучения процесса превращения пропан-бутановой фракции (ПБФ) в ароматические углеводороды (Ару) и исследования свойств катализаторов использовалась стендовая установка проточного типа. Каталитическую конверсию ПБФ (пропан – 77,4; изобутан – 5,8, *n*-бутан – 16,8 % об.) проводили при атмосферном давлении, при варьировании температуры реакции от 450 до 600 °С и объемной скорости подачи сырья 250 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2».

Кислотные свойства образцов изучали методом температурно-программированной десорбции аммиака. Силу кислотных центров катализатора оценивали по температурным максимумам на термодесорбционной кривой, а их концентрацию определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в мкмольх на 1 г катализатора.

Результаты. Данные о составе и степени кристалличности синтезированных цеолитов приведены в табл. 1. Как видно из представленных данных, для всей серии исследуемых образцов степень кристалличности составляет более 90 %, что свидетельствует о высокой чистоте полученных образцов.

Таблица 1

Характеристика цеолитных катализаторов

Катализатор	Источник кремния	Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Степень кристалличности, %
КТ-1	Жидкое стекло	40	100
КТ-2	Кремниевая кислота	40	100
КТ-3	Белая сажа-100	40	100
КТ-4	Золь Ludox HS-40	40	93

Активность и селективность каталитического действия высококремнеземных цеолитов в превращении углеводородов зависят от их кислотных свойств, которые определяются составом катализатора. Результаты исследования кислотных характеристик Zn-содержащих цеолитных катализаторов показали, что цеолиты, полученные с разным источником кремния, отличаются по кислотным свойствам. Наибольшую концентрацию кислотных центров обоих типов имеет цеолит, полученный из золя, их суммарная концентрация составляет 1327 мкмоль/г. Использование при синтезе цеолита кремниевой кислоты в качестве источника кремния приводит к получению цеолита с близкими кислотными характеристиками. Катализатор Zn/КТ-1 характеризуется наименьшей концентрацией и силой слабых кислотных центров, а образец Zn/КТ-3 наименьшей концентрацией сильных кислотных центров.

Таким образом, исследования кислотных свойств Zn-содержащих катализаторов, полученных на основе цеолитов, синтезированных с разным источником кремния, показали, что катализаторы отличаются друг от друга распределением и соотношением кислотных центров разной природы.

Исследования каталитических свойств Zn-содержащих цеолитных катализаторов в реакции ароматизации ПБФ показали, что по общей (оцениваемой по степени превращения ПБФ) и ароматизирующей активности катализаторы отличаются друг от друга. В присутствии всех исследуемых каталитических систем заметное превращение ПБФ начинается при температуре 450 °С, а при 500 °С и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов. Основными жидкими продуктами ароматизации ПБФ на Zn-содержащих цеолитах являются бензол, толуол, этилбензол и изомеры ксилола, а также более высокомолекулярные ароматические соединения, включая нафталин, метил- и диметилнафталины.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что Zn-содержащие цеолитные катализаторы, приготовленные на основе цеолитов, синтезированных из щелочных алюмокремнегелей с использованием различных источников кремния, различаются по своим физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе ароматизации ПБФ, что обусловлено локальными неоднородностями в распределении алюминия в алюмосиликатном кристаллическом каркасе и различной кислотностью каталитических систем. Разработка новых типов катализаторов и газохимических технологий с их использованием позволит в перспективе создать базу для производства ценных химических продуктов из альтернативных нефти источников углеводородного сырья.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кутепов Б.И., Белоусова О.Ю. Ароматизация углеводородов на пентасилсодержащих катализаторах. – М.: Химия, 2000. 95 с.
2. Восмеригова Л.Н., Барбашин Я.Е., Восмеригов А.В. Каталитическая ароматизация этана на цеолитах различного структурного типа, модифицированных цинком // Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. – № 6. – С. 430–435.
3. Frey K., Lubango L.M., Scurrall M.S., Gucci L. Light alkane aromatization over modified Zn-ZSM-5 catalysts: characterization of the catalysts by hydrogen/deuterium isotope exchange. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2011. – Vol. 104. – P. 303-309.
4. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. – М.: Мир, 1985. – 420 с.

**ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКОВЫХ
МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ AL-MG НА ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ
ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

С.Д. Соколов, И.А. Жуков, Я.А. Дубкова

Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: sokolovsd95@gmail.com

**EFFECT OF MECHANICAL ACTIVATION DURATION OF AL-MG SYSTEM POWDER
MATERIALS ON COMBUSTION PARAMETERS OF HIGH-ENERGY SYSTEMS**

S.D. Sokolov, I.A. Zhukov, Ya.A. Dubkova

Scientific Supervisor: Ph.D. I.A. Zhukov

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

E-mail: sokolovsd95@gmail.com

***Abstract.** The work describes the preparation and characterization of the Al-Mg system powders in the ratio (50:50 wt. %) using mechanical activation in a planetary mill. The dispersion, chemical and phase composition of samples obtained from of Al-Mg powder materials was determined. Some thermodynamic characteristics of high-energy materials consists of Al-Mg powder are studied. It was established that the addition of the Al-Mg powder mixture to the composition of high-energy mixtures, can significantly increase the energy characteristics of the compositions.*

Введение. Составы с магниевым порошком воспламеняются при более низких температурах и с более высокими скоростями горения [1], чем с алюминиевым порошком или пудрой [2, 3], и могут использоваться для зажигания составов с высокой температурой воспламенения. Сплавы системы Al-Mg воспламеняются с меньшей задержкой зажигания, более низкой температурой и более высокой скоростью горения по сравнению с чистыми порошками металлов. Алюминиево-магниевые материалы в соотношении 50 масс. % - 50 масс. % могут быть использованы в качестве компонентов высокоэнергетических материалов, улучшая показатели состава взрывчатых веществ, ракетных топлив, а также в качестве прекурсоров для создания соединений $AlMgB_{14}$ [4] и многих других. В настоящее время известно получение алюминиево-магниевого порошка (ПAM) согласно ГОСТ 5593-78 из сплава алюминия и магния, методом распыления в герметичную камеру. Альтернативным способом может быть сплавление технически чистого алюминия и магния с дальнейшей механической активацией в планетарных мельницах. Механически активированные частицы обладают повышенной реакционной способностью, легче вступают в химические реакции, чем порошковые смеси, полученные другими методами [5]. Таким образом, цель настоящей работы – экспериментальное исследование скорости горения и теплоты сгорания порошковых материалов системы Al-Mg в зависимости от продолжительности механической активации в планетарной мельнице.

Материалы и методы исследования. В эксперименте было изготовлено пять высокоэнергетических составов с различным содержанием компонентов (Таблица 1).

Таблица 1

Компоненты высокоэнергетических составов

Содержание компонентов, масс. %	№ состава				
	1	2	3	4	5
СКДМ-80	10.5	10.5	10.5	10.5	11
ПХА	70.5	70.5	70.5	70.5	74
Бор	14.3	14.3	14.3	14.3	15
ПАМ-4	4.7	–	–	–	–
Al-Mg исходный	–	4.7	–	–	–
Al-Mg 2 часа	–	–	4.7	–	–
Al-Mg 7 часов	–	–	–	4.7	–

Исходными материалами для получения Al-Mg сплава были выбраны технически чистый алюминий марки А0 (99 масс. % Al) и технически чистый магний марки Mg95 (99,95 масс. % Mg) в одинаковом массовом соотношении. Сплав изготавливался методом литья в шамотно-графитовом тигле. Полученные слитки сплава подвергались крупнодисперсному измельчению и загружались в планетарную мельницу. Механическая активация материала осуществлялась в среде аргона с предварительным вакуумированием. В качестве мелющих тел использовались шары из стали 40ХС диаметром 9,5 мм. Коэффициент соотношения массы шаров к массе порошка составлял 2:1. Частота вращения барабанов мельницы (ν) составляла 14 Гц. Механическая активация проводилась в течение 9 часов с отбором проб каждый час.

Проведены калориметрические исследования (термоанализатор «Mettler Toledo» (модуль TGA/SDTA 851), в диапазоне температур от 25 °С до 1200 °С в атмосфере воздуха), элементный анализ (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, с применением программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4), а также анализ дисперсности (прибор FRITTSCH ANALYSETTE 22 MicroTec Plus).

Для определения теплоты сгорания и скорости горения изготавливались образцы цилиндрической формы диаметром 10 мм и высотой 30 мм. Исследования теплоты сгорания проводились на калориметрической бомбе постоянного давления в атмосфере воздуха. Исследования скорости горения проводились с помощью высокоскоростной цифровой видеокамеры.

Результаты. Добавление механически активированного порошка сплава Al-Mg после 7 часов механической активации в состав № 5 (СКДМ-80 + перхлорат аммония + аморфный бор) повышает теплоту сгорания ~ 24% по сравнению с составом без механически активированного алюминиево-магниевого порошка.

Анализ экспериментальных данных скорости горения высокоэнергетических смесей показал, что добавление в состав № 5 (СКДМ–80 + перхлорат аммония + аморфный бор) алюминий-магниевого порошка после 7 часов механической активации, приводит к увеличению скорости горения ~ 45% по сравнению с составом без добавки.

Результаты измерения теплоты сгорания и скорости горения представлены в таблице 2.

Таблица 2

Скорость горения и теплота сгорания высокоэнергетических составов

№ состава	Плотность, ρ (г/см ³)	Скорость горения, u (мм·с ⁻¹)	Теплота сгорания, Q (кал·г ⁻¹)
1	1.44	2.28±0.2	1710 ± 17.1
2	1.47	2.06±0.2	1762 ± 18
3	1.47	2.17±0.2	1745 ± 22
4	1.47	2.47±0.2	1765 ± 13
5	1.47	1.71±0.2	1432 ± 12

Выводы. Установлено, что введение механически активированного порошка Al-Mg в состав (СКДМ–80 + перхлорат аммония + аморфный бор) увеличивает скорость горения на воздухе от 1,71±0.2 мм/с до 2,28±0.2 мм/с, а также увеличивает тепловыделение борсодержащих высокоэнергетических смесей от 1432 ± 1% кал · г⁻¹ до 1765 ± 1% кал · г⁻¹. В то же время дисперсность вводимого порошка Al-Mg не оказывает существенного влияния на показатели тепловыделения.

Исследования, связанные с синтезом порошков системы Al-Mg выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-79-10272).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. V.G. Gopienko, S.Yu. Petrovich, V.P. Cherepanov, Kor. RAS prof. AI Rudskogo. SPb., TPU Publishing house, Tomsk. – 2012.
2. W.Q. Pang, Luigi T.De Luca, X. H. Fan, X.Z. Fengqi, L. F. Xie, W.L. Yonghong, International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion. – 2015 – Т. 14. – С. 265.
3. M. V. Komarova, V.F. Komarov, A.G. Vakutin, A.V. Yashchenko, Polzunovsky Vestnik. – 2012, – № 4–1. – С. 112.
4. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on AlMgB14 //Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
5. Черник Г. и др. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах //Наноиндустрия. – 2007. – №. 5. – С. 32-35.

**СИНТЕЗ НОВЫХ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
ГИДРОКСИМЕТИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИКОЛУРИЛА**

А.А. Сорванов, 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: wellitson@gmail.com**DEVELOPMENT OF NEW WATER-SOLUBLE POLYMERS BASED ON HYDROXYMETHYL
DERIVATIVES OF GLYCOLURIL**

A.A. Sorvanov, K.V. Rubtsov

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

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

E-mail: wellitson@gmail.com

***Abstract.** In the present study, new water-soluble polymer based on hydroxymethyl derivatives of glycoluril and epichlorohydrin has been developed. Three different methods of synthesis were applied. Structure of the new polymer was investigated with IR and NMR Spectroscopy. Molecular mass analysis was performed with gel-permeation chromatography.*

Введение. Гликолурил – универсальный строительный блок для создания различного рода материалов: от жидких кристаллов до супрамолекулярных систем и даже находит применение в каталитических системах [1]. Однако в современной литературе очень мало данных об использовании гликолурила или его производных в качестве основных компонентов для синтеза полимеров [2,3]. Немногочисленные исследования утверждают, что на основе гликолурила можно создать пористые полимеры с развитой поверхностью – перспективные материалы для хранения газа или разделения веществ [3]. Таким образом, можно констатировать, что водорастворимые полимеры на основе гликолурила не были синтезированы ранее и что они могут представлять большой интерес для самых разных отраслей промышленности: от добывающей до фармацевтической.

Экспериментальная часть. В качестве исходных веществ для синтеза новых водорастворимых полимеров использовали гликолурил (ООО Новохим, Томск), водный раствор формальдегида (40%), эпихлоргидрин (рацемическая смесь, Sigma Aldrich, 99%). Для идентификации продуктов реакции использовали методы ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопии. Содержание непрореагировавших гидроксиметильных производных гликолурила в полимере устанавливали методом ВЭЖХ. Молекулярную массу полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии.

Синтез гидроксиметильных производных гликолурила. Различные гидроксиметильные производные гликолурила синтезировали согласно методике [4] взаимодействием гликолурила с водным раствором формальдегида в щелочной среде. Варьируя соотношение гликолурил:формальдегид, получали тетра-, три-, ди- и моно гидроксиметильные производные гликолурила. Структуру синтезированных соединений доказывали методами ИК и ЯМР спектроскопии, в отдельных случаях

определяли температуру плавления. За исключением тетрагидроксиметилгликолурила, в остальных случаях целевые соединения содержат небольшие примеси гликолурилов с другой степенью замещения.

Синтез водорастворимых полимеров на основе гидроксиметильных производных гликолурила и эпихлоргидрина проводили при различных молярных соотношениях исходных компонентов реакции: 1:8, 1:10, 1:16 и 1:24 и температурах в диапазоне 30-90 °С.

В реакционную емкость, помещенную в масляную баню и снабженную магнитной или верхнеприводной лопастной мешалкой, помещали навеску сухого гидроксиметильного производного гликолурила, к которой добавляли эпихлоргидрин. Полученную суспензию нагревали до требуемой температуры при интенсивном перемешивании, а затем в реакционную емкость вносили катализатор. По окончании реакции полимерный продукт выпадал в осадок, его отделяли от реакционной смеси и высушивали в вакууме при 100 °С. Эпихлоргидрин из реакционной смеси регенерировали перегонкой на ротормном испарителе.

Помимо вышеописанного «классического» подхода к синтезу полимера, также были опробованы эмульсионный и one-pot методы синтеза.

Эмульсионный синтез проводили в системе из двух несмешивающихся жидкостей – эпихлоргидрин/вода. Отличительной особенностью такого синтеза является то, что образующийся полимер сразу переходит в водный слой. В то же время, использование воды влечет за собой два существенных недостатка. Во-первых, в водной среде гидроксиметильные производные гликолурила склонны к дегидроксиметилированию с отщеплением формальдегида и образованием гликолурилов с меньшей степенью замещения [5]:

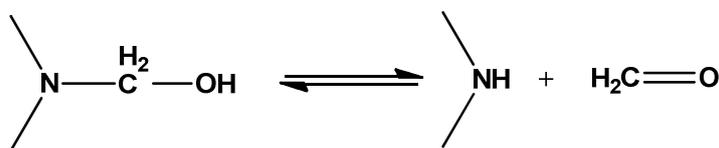


Рис. 1. Схема деметилолирования гидроксиметильных групп

Во-вторых, молекулы воды взаимодействуют с молекулами эпихлоргидрина с образованием диолов, которые в свою очередь также могут реагировать с эпихлоргидрином [6]:

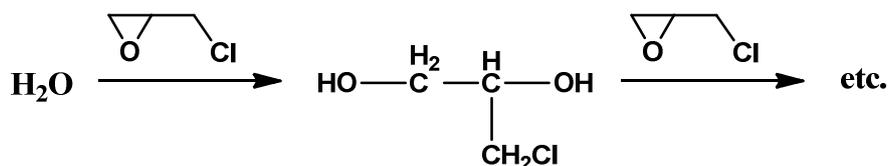


Рис. 2. Схема образования диолов при взаимодействии эпихлоргидрина с водой

One-pot синтез заключается в том, что на первой стадии синтеза гидроксиметильные производные гликолурила не выделяют. По завершении реакции, в реакционную емкость добавляли нагретую смесь эпихлоргидрина и катализатора. Затем реакционную смесь выдерживали в течении двух часов при интенсивном перемешивании и температуре 60 °С. Синтезированный полимер выделяли из водного слоя и высушивали в вакууме при 100 °С, а эпихлоргидрин регенерировали из органического слоя.

Результаты. Анализ молекулярной массы синтезированных полимеров проводили методом гельпроникающей хроматографии на хроматографе Agilent LC 1200 с изократическим насосом и

термостатируемой колонкой (PL aquagel-ОН Mixed H) и рефрактометрическим детектором. В качестве элюента была использована вода.

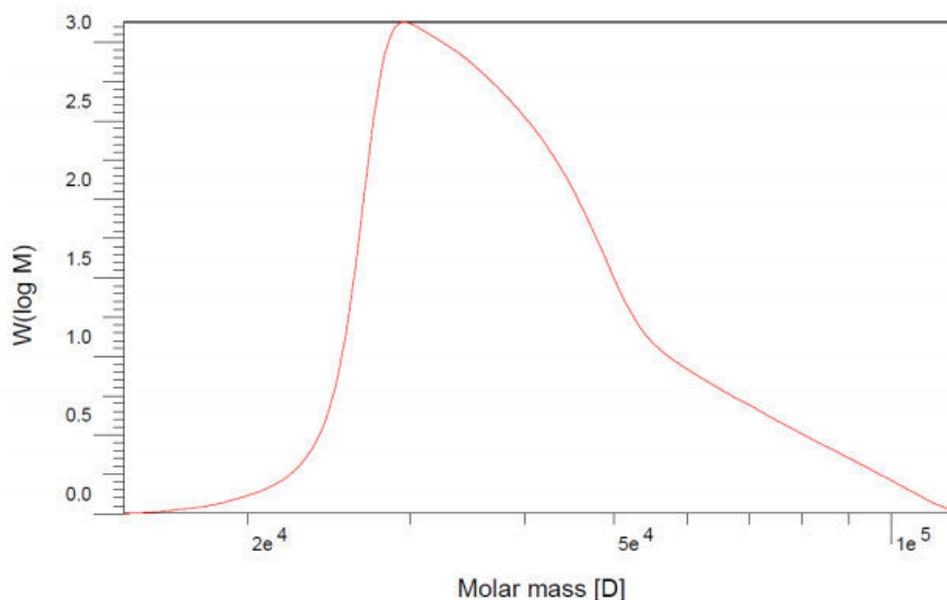


Рис. 3. Гель-хроматограмма водорастворимого полимера на основе гликолурила

Молекулярно-массовые характеристики получены при интегрировании сигнала рефрактометрического детектора с использованием калибровки по узкодисперсным стандартам полиэтиленоксида: $M_n = 37$ kDa, $M_w = 42$ kDa. Таким образом, синтезированные полимеры характеризуются средней молекулярной массой и узкой полидисперсностью.

Заключение. В ходе проведенных исследований были опробованы различные подходы к синтезу водорастворимых полимеров на основе гидроксиметильных производных гликолурила и эпихлоргидрина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kölbel M., Menger F.M. Materials Based on Glycoluril // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13., № 14 – P. 1115-1119.
2. Sugralina L.M., Rozhkovoy I.E., Salkeeva L.K., Taishibekova Ye.K., Omasheva A.V. Polyurethanes based on derivatives of bicyclic bisureas, hexamethylenediisocyanate and adipic acid // *Вестник Карагандинского университета, серия «Химия».* – 2016. – № 2(82) – С. 18-22.
3. Tao Wang, Yan-Chao Zhao, Min Luo, Li-Min Zhang, Yi Cui, Chang-Shan Zhang, Bao-Hang Han. Facile one-pot synthesis of glycoluril-based porous organic polymers // *Polymer.* – 2015. – № 60. – P. 26-31.
4. Бакибаев А.А., Мамаева Е.А., Яновский В.А., Яговкин А.Ю., Быстрицкий Е.Л. Препаративные методы синтеза азотсодержащих соединений на основе мочевины. – Томск: Аграф-Пресс, 2007. – с. 164.
5. Wicks Jr. Z. W., Jones F. N., Peter Pappas S., Wicks D. A. *Coatings: Science and Technology*, 3rd Edition – Wiley, 2007 – p. 656.
6. Lubezack J., Mys 'liwicz B., Bukowski W. Reactions Taking Place in the System N,N,N',N',N''-(Pentakis(hydroxymethyl)melamine–Oxirane in Aqueous Media // *Journal of Applied Polymer Science.* – 2000. – № 76(6). – P. 824–836.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФРАКЦИЙ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: научный сотрудник, инженер ОХИ ИШПР К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: artyom.strelyaev@gmail.com

COMPARATIVE ANALYSIS OF FRACTIONS OF RESISTANT-ASPHALTIC SUBSTANCES

A.D. Strelyaev, K.B. Krivtsova

Scientific Supervisor: researcher, engineer DCE ESNR K.B. Krivtsova

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

E-mail: artyom.strelyaev@gmail.com

Abstract. *Asphaltenes were precipitated from heavy oil and straight-run fuel oil using the “cold” Golde method using various solvents. The dependence of the rate of formation of asphaltene aggregates on the nature of the solvent is noted, the processes of formation and self-structuring of aggregates are considered. The possibility of fractionation of high-molecular components of oil is shown, and the dependence of the mass yield of resins and asphaltenes on the molecular weight of the solvent is revealed.*

Введение. Образование асфальтеновых отложений является одной из основных проблем нефтехимической промышленности, которая возникает на всех стадиях технологического процесса, включая добычу, транспортировку и переработку. В связи с истощением запасов традиционных источников углеводородов, наблюдается тенденция к разработке месторождений тяжёлого нефтяного сырья, которое в свою очередь содержит большое количество смолисто-асфальтеновых веществ. Добыча и переработка данного типа сырья требует модернизацию уже имеющихся технологий, а также разработку новых технологических схем процессов облагораживания тяжёлой нефти [1].

Смолисто-асфальтеновые вещества вносят большой вклад в стабильность нефтяных дисперсных систем (НДС), влияют на устойчивость сырья, находящегося в нефтяном коллекторе, и на смачиваемость пласта. Ввиду своих физико-химических свойств асфальтены более склонны к межмолекулярным взаимодействиям, и как следствие, к образованию агрегатов. Смолы являются природными ингибиторами агрегирования, так как они образуют барьер между асфальтеновым агрегатом и неполярными компонентами дисперсионной среды [2].

Цель работы – исследование поведения асфальтеновых агрегатов при воздействии на стабильность НДС лёгкими растворителями разной природы.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были выбраны сырая нефть и прямогонный мазут, физико-химические характеристики которых представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	Объект	
		Сырая нефть

Плотность, кг/м ³	837,80	934,20
Кинематическая вязкость, мм ² /с: при 20 °С	4,66	384,70
при 50 °С	2,89	69,50
Содержание серы, % мас.	0,397	0,542
Массовая доля асфальтенов, % мас.	2,57	2,76
Массовая доля смол, % мас.	3,84	9,85

Осаждение асфальтенов проводили в 40-кратном избытке лёгкого растворителя, в качестве которого использовались н-пентан, н-гексан и н-гептан. Измерение массы колбы с раствором производили на протяжении 24 часов. Значение фиксировали в первые секунды образования агрегатов асфальтенов, затем по истечении 5 минут, 30 минут, 60 минут, 24 часов. Отмечена скорость осаждения агрегатов, размер частиц, образующихся в первые секунды взаимодействия растворителя и образца, и размер частиц асфальтеновых агрегатов по истечении суток.

Результаты. Взаимодействие пентана с образцом приводит к образованию крупных, хлопьевидных структур, которые равномерно распределяются по всему объёму исходного раствора. Образование агрегатов происходит в первые секунды. Масса колбы с раствором изменялась с течением времени, что является результатом самоструктурирования асфальтеновых агрегатов. Спустя полчаса частицы постепенно осаждались и равномерно заполняли дно колбы. Агрегаты преобразовались из больших хлопьев в мелкодисперсные частицы.

При взаимодействии гексана с навеской образца образование агрегатов происходило медленнее, чем при взаимодействии с н-пентаном. Агрегаты образовывались в течении первых 30 секунд. Размер сформировавшихся агрегатов меньше, чем размер агрегатов, образованных в пентане. За 30 минут эксперимента часть частиц опустилась на дно колбы, а часть оставалась во взвешенном состоянии в маточном растворе. После 60 минут эксперимента агрегаты укрупнились, их большая часть которых находилась на дне колбы, а часть оставалась в растворе. Спустя 24 часа частицы в растворе, имели больший размер, чем частицы в осадке.

Взаимодействие н-гептана с навеской образца не приводило к образованию агрегатов в первые секунды, как в случаях, описанных выше. Структурообразование при взаимодействии мазута и растворителя происходило в течении первых пяти минут, а при взаимодействии с навеской нефти – в течении 30 минут. Структуры, образованные из нефти, были крупного размера и равномерно распределялись по всему объёму раствора. Асфальтеновые агрегаты, сформированные из мазута, представляли собой мелкодисперсные частицы.

После 24 часов осадок асфальтенов отфильтровали. Экстракцию смол проводили на аппарате Сокслета. Экспериментальные данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Экспериментальные данные выделения смолисто-асфальтеновых веществ

	Сырая нефть			Прямогонный мазут		
	Гептан	Гексан	Гептан	Пентан	Гексан	Гептан
Масса навески, г	2,03	2,03	2,02	2,02	2,02	2,03
Объём растворителя, мл	160	160	160	160	160	160
	Асфальтены					

Масса асфальтенов, г	0,0351	0,0408	0,0311	0,0507	0,0527	0,0365
Содержание асфальтенов, % мас.	1,74	2,01	1,54	2,51	2,61	1,80
	Смолы					
Масса смол, г	0,1112	0,1358	0,1393	0,1273	0,1861	0,2274
Содержание смол, % мас.	5,50	6,69	6,90	6,30	9,21	11,20

Выделенные образцы асфальтенов, осаждённые н-пентаном, имеют нативную, игольчатую структуру, характерный металлический блеск на изломе и не имеют запаха. Особенностью асфальтенов, полученных их мазута является образование игольчатой структуры над поверхностью в центре бюкса высотой 2-3 мм.

Смолы по физическим свойствам представляют собой вязкие тягучие жидкости с характерным специфическим запахом. Поверхность глянцевая, цвет варьируется от коричневого до чёрного.

Асфальтены, осаждённые с помощью н-гексана, так же имели игольчатую структуру и металлический блеск. Образец, выделенный из мазута, имеет тёмно-коричневый цвет и глянцевый блеск поверхности, что не совсем характерно для данной группы веществ. Асфальтены, выделенные из сырой нефти имеют особенность, которая заключалась в образовании слоя вещества на боковых стенках бюкса, которое так же имеет игольчатую структуру.

Выделенные смолы, представляющие собой вязкие, тягучие жидкости, имеют характерный специфический запах. Цвет образцов варьируется от тёмно-оранжевого до чёрного.

Образцы асфальтенов, осаждённые н-гептаном, имеют металлический блеск и нативную структуру, чёрный цвета и матовую поверхность. Асфальтены, выделенные из мазута представляют собой крупные кристаллические структуры, тогда как выделенные из сырой нефти – мелкие частицы.

Смолы – вязкие, тягучие жидкости, имеющие специфический запах. Цвет образцов варьируется от оранжевого до чёрного. Поверхность глянцевая, блестящая.

Заключение. Рассматривая процесс образования надмолекулярных структур, стоит отметить, что помимо формирования асфальтеновых агрегатов, имеется возможность совместного осаждения смол и асфальтенов. Также существует гипотеза об адсорбции смол на поверхности асфальтенов, о чём свидетельствует внешний вид фракции, осаждённой н-гексаном.

При сравнении САВ, отмечено, что для каждой коллоидной системы растворитель/нефть и растворитель/мазут происходит формирование характерных для неё асфальтеновых агрегатов, которые отличаются от тех, что существуют в исходном углеводородном сырье. Следовательно, количество надмолекулярных структур и их молекулярное строение будут зависеть не только от природы растворителя, но и от свойств конкретной нефтяной дисперсной системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хисмиев Р.Р., Петров С.М., Башкирцева Н.Ю. Современное состояние и потенциал переработки тяжёлых высоковязких нефтей и природных битумов // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17., № 21. – С. 312–315.
2. Punase A., Hascakir B. Influence of resins and asphaltenes on the structural and rheological properties of petroleum disperse systems // Energy and Fuels. – 2017. Т. 31., № 1. – С. 65-72.

СИСТЕМА Al_2O_3 –МАГНЕТИТ КАК НОСИТЕЛЬ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

Сюэ Мэн, А.Ж. Айтмагамбетова, Д.М. Ескожа

Научный руководитель: А.Э. Илела

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: 10detahy@tpu.ru

SYSTEM Al_2O_3 -MAGNETITE AS A CARRIER FOR MEDICINE

Xue Meng, A.Zh. Aitmagambetova, D.M. Eskozha

Scientific Supervisor: A.E. Ilela

National research Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 30, 634050

E-mail: 10detahy@tpu.ru

***Abstract.** Due to their excellent properties, nanoparticles such as Al_2O_3 and Fe_3O_4 are used in medical application for drug delivery. These materials are expected to be nontoxic and safe to human body. Aim of this study is to produce nanopowder from system Al_2O_3 -Magnetite as drug carriers with unique characteristic such as size and properties. Ideal temperature to produce nanopowders Al_2O_3 as component drug carriers is $600^\circ C$ with velocity 12 K/min. Phase magnetite more active at low temperature $250^\circ C$ with concentration 100%.*

Введение. Важнейшим направлением современной фармакологии является адресная доставка лекарственных препаратов. Требования, предъявляемые к таким носителям следующие: отсутствие токсичности, большая удельная поверхность, наличие «активных участков» на поверхности для закрепления лекарств [1, 2]. Система на основе оксида алюминия и магнетита является перспективной для разработки в этом направлении, ее синтез и изучение структуры стало целью данной работы. Для получения магнетита использовали метод осаждения описанный в [3]. Для получения оксида алюминия использовали метод распылительной сушки [4, 5].

Экспериментальная часть. Для получения носителя были изучены суспензии, полученные методом обратного осаждения, из двух солей сульфата и нитрата алюминия. После осаждения в растворе аммиака суспензии промывали дистиллированной водой до полного удаления следов осадителя. Из суспензий порошок выделяли на установке нанораспылительной сушки (Nanospray В-90). процесса: скорость газового потока 140 л/мин, относительная интенсивность распыления – 50–70%, $T = 60\text{--}80^\circ C$, $P = 120$ Па, время работы установки 30–50 минут. Магнетит получали из растворов $FeCl_3$ и $FeSO_4$ при мольном соотношении 1:2. Готовую систему получали двумя способами: при совместном осаждении оксидов алюминия и железа и в два этапа, сначала синтезировали оксид алюминия, затем на него осаждали оксид железа. Смесь оксида алюминия и железа при различных соотношениях (3:1, 5:1, 7:1) отжигали при 250 и $600^\circ C$.

Измерение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ на специальной установке «БЭТ-анализатор МЕТА СОРБИ-М». В качестве газа-адсорбата использовали азот. В качестве газа-носителя – гелий.

Для установления фазового состава и определения размера областей когерентного рассеяния

(ОКР) порошки использовали метод рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD – 7000 X – RAY).

Результаты и обсуждение. На первом этапе нами были изучены порошки основы бедующей системы: оксида алюминия. Для получения разной морфологии нами были использованы два типа аниона соли (нитрат и сульфат) и разные скорости нагрева порошков.

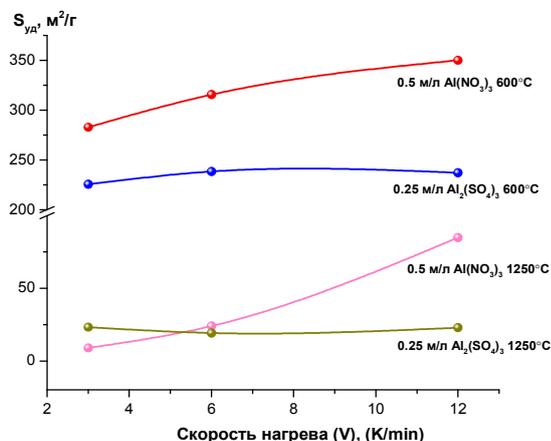


Рис. 1. Влияние скорости нагрева и состава порошков Al_2O_3 на значения их удельной поверхности

перейти в фазу корунда. Содержание этой фазы порядка 17% (рис. 2, в). Уменьшение начальной концентрации соли, из которой готовят суспензию, однозначно приводит к увеличению скорости кристаллизации оксида алюминия.

Из рис. 1 видно что, влияние температуры отжига порошков вполне закономерно: при повышении температуры уменьшается удельная поверхность и увеличивается размер ОКР (табл. 1), свидетельствующий об увеличении размера частиц.

Влияние скорости нагрева на величину удельной поверхности однозначно: при увеличении скорости отжига возрастает пористость системы. В свою очередь нет прямой корреляции между размером ОКР и скоростью нагрева.

Скорость нагрева существенно влияет на фазовый состав порошков (рис. 2). Например, при высоких скоростях нагрева и относительно больших концентрациях порошок не успевает полностью

перейти в фазу корунда. Содержание этой фазы порядка 17% (рис. 2, в). Уменьшение начальной концентрации соли, из которой готовят суспензию, однозначно приводит к увеличению скорости кристаллизации оксида алюминия.

Таблица 1

Результаты РФА и ОКР Al_2O_3

Состав	С, Моль	Т отжига, °С	V, К/мин	Фаза (%)	ОКР
Al(NO ₃) ₃	0,5	600	3	$\gamma-Al_2O_3 = 85,4$; $\theta-Al_2O_3 = 14,6$	9,32 ; 8,20
			6	$\gamma-Al_2O_3 = 61,1$; $\theta-Al_2O_3 = 38,9$	9,31 ; 8,62
			12	$\gamma-Al_2O_3 = 70,6$; $\theta-Al_2O_3 = 29,4$	9,13 ; 7,89
		1250	3	$\alpha-Al_2O_3 = 85,6$; $\theta-Al_2O_3 = 14,4$	52,84 ; 30,43
			6	$\alpha-Al_2O_3 = 100$	61,90
			12	$\alpha-Al_2O_3 = 17,1$; $\theta-Al_2O_3 = 82,9$	8,51 ; 10,33
Al ₂ (SO ₄) ₃	0,25	600	3	$\delta-Al_2O_3 = 62,6$; $\theta-Al_2O_3 = 37,4$	9,11 ; 7,62
			6	$\gamma-Al_2O_3 = 82,8$; $\theta-Al_2O_3 = 17,2$	9,15 ; 10,63
			12	$\gamma-Al_2O_3 = 67,5$; $\theta-Al_2O_3 = 32,5$	8,86 ; 7,70
		1250	3	$\alpha-Al_2O_3 = 44,0$; $\theta-Al_2O_3 = 56,0$	57,88 ; 24,60
			6	$\alpha-Al_2O_3 = 100$	56,44
			12	$\alpha-Al_2O_3 = 59,9$; $\theta-Al_2O_3 = 40,1$	55,11 ; 20,74

На рис 2, г представлен результат РФА для порошка оксида железа. Видно, что при температурах отжига от 100 до 250 °С порошок представлен фазой магнетита. При увеличении температуры обработки до 600°С образуется гематит и порошок теряет магнитные свойства.

Закключение. Таким образом, в результате проделанной работы можно рекомендовать оптимальные условия для получения системы оксид алюминия – магнетит:

1. Суспензия для получения порошка носителя готовится из нитрата алюминия (С=0,5 моль/л)

2. Отжиг порошка Al_2O_3 при $600^\circ C$ и скорости 12 К/мин.

3. Отжиг порошка Al_2O_3 с осажденным магнетитом $250^\circ C$.

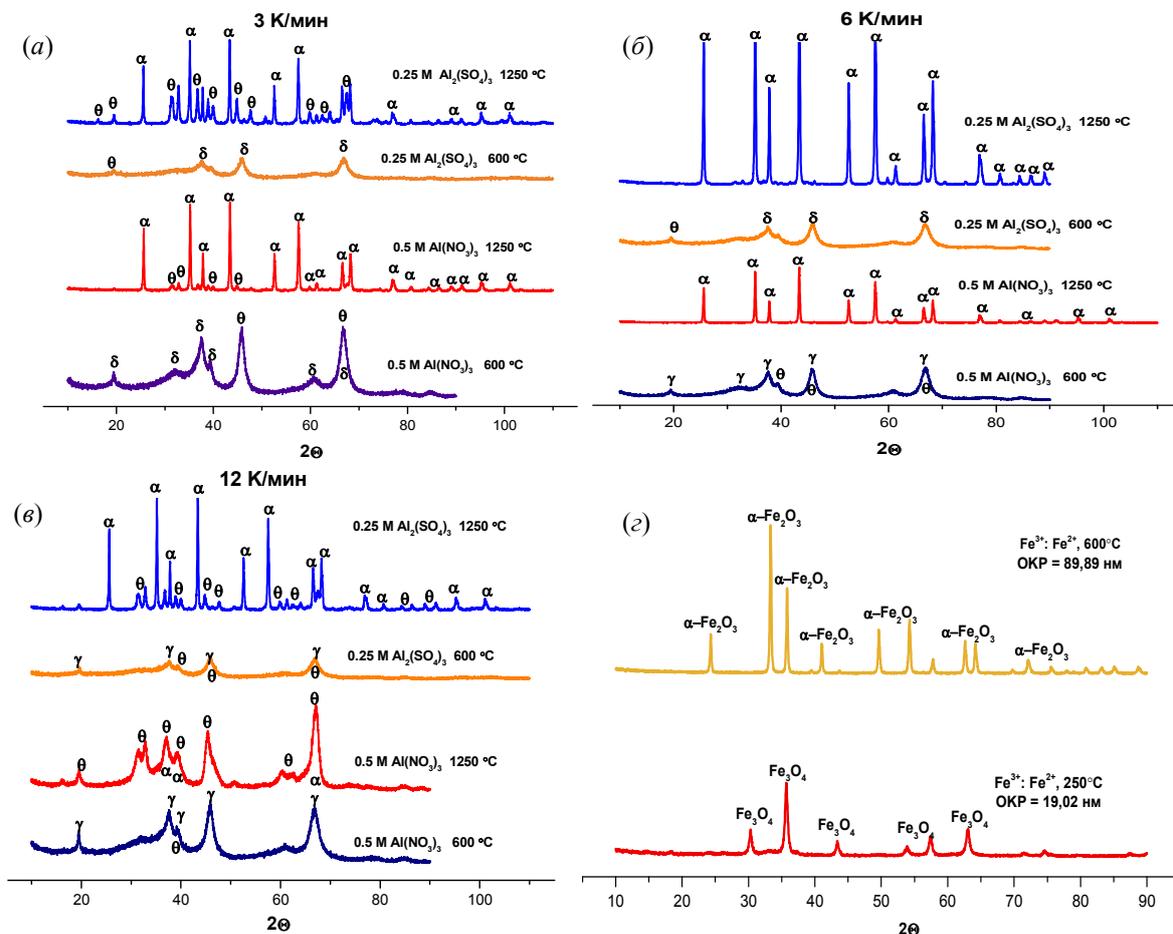


Рис. 2. Диффрактограммы Al_2O_3 , полученные из разных солей, при различных температурах отжига и скоростях нагрева (а, б, в), и магнетита (г)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Koren E., Torchilin V.P. Drug carriers for vascular drug delivery //Life. –2011. –Vol. 63(8). –p. 586-595.
2. Gong R., Chen G. Preparation and application of functionalized nano drug carriers // Saudi Pharmaceutical Journal. – 2016. – Vol. 24(3). – P. 254–257.
3. Wang Y., Zhang Y., Yuan X. Preparation of magnetic ferrotitanium tetraoxide by co-precipitation method and hydrothermal method : Comparative study of rice granules // Shandong Chemical Industry. – 2016. – Vol. 295(21). – P. 47–48.
4. Илела А. Э., Лямина Г. В., Качаев А. А., Амантай Д., Колосов П. В., Чепрасова М. Ю. Получение нанопорошков оксида алюминия и циркония из растворов их солей методом распылительной сушки // Бутлеровские сообщения. – 2013. – Т.33. – №.2. – С.119–124.
5. Manual Book Nano Spray Dryer B-90, Version A. – Website Address: www.buchi.com. 2011.

АНОДНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Тилеуберди Тауба, Г.А. Воронова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: tauba_94@mail.ru

ANODIC OXIDATION OF ALUMINIUM FOR MEMBRANE TECHNOLOGIES

Tileuberdi Tauba, G.A. Voronova

Scientific Supervisor: Ph.D. of Chemical Sciences G.A. Voronova

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

E-mail: tauba_94@mail.ru

Abstract. *Anodizing is widely used method for forming self-organized micro- and nanoporous oxide films on the surface of aluminum. The aim of investigation is to elaborate the method of 2-steps electrochemical anodizing and study the obtained surface of alumina. Fast and reliable anodizing process allows to make pure aluminum anodic oxide membranes, which can serve as a filter or template matrix for synthesis of micro- and nanoporous structures.*

Введение. Анодный оксид алюминия (АОА), который получают электрохимическим анодированием алюминия в растворах электролитов, представляет собой одну из характерных самоорганизующихся тонких структур с массивом микро- и наноразмерных пор.

В настоящее время существуют различные способы получения АОА с высокой степенью порядка в расположении пор, а именно: нанолитография, двухступенчатое анодирование, анодирование при высоких напряжениях и плотностях тока и др. Существующие способы получения предполагают использование чистого электрополированного металла, большие временные и энергетические затраты, применение специального дорогостоящего оборудования. Все эти факторы затрудняют внедрение технологий в производство. Разработка ресурсоэффективных подходов к созданию упорядоченных АОА является актуальной задачей [1].

Цель работы: разработка методики получения упорядоченных АОА в водных растворах электролитов в мягких условиях.

Экспериментальная часть. При анодировании алюминия в водных растворах электролитов образуются пленки АОА двух типов - непористые пленки барьерного типа и пористые пленки. Морфологию АОА в основном определяет химическая природа электролита. Между тем, АОА пористого типа образуются в кислотных электролитах ($\text{pH} < 5$), таких как кремниевая, серная, щавелевая, ортофосфорная, хромовая, лимонная, яблочная кислота и т.д. [2]. Пленки барьерного типа и пористые пленки различаются по кинетике роста оксидов. В случае образования оксида барьерного типа в потенциостатических условиях (то есть $U = \text{постоянная}$) плотность тока (j) экспоненциально уменьшается со временем (t) (рис. 2а, 3а).

Алюминиевую фольгу высокой чистоты (99,99%) обезжиривали в растворе ацетона, промывали в дистиллированной воде, отжигали в муфельной печи в течении 5 ч при температуре 400°C, затем

подвергали электрополировке в смеси H_3PO_4 и CrO_3 до зеркальной поверхности. Далее проводили электрохимическое анодирование для формирования АОА в разных электролитах (табл.). Использовали два режима анодирования – вольтстатический (ВСП) и гальваностатический (ГСП).

Таблица 1

Условия эксперимента

№	Состав	Условия
Электролит №1	H_3PO_4 10% мас.	$t=0-5\text{ }^\circ\text{C}$; $U=85\text{ В}$; $\tau=5\text{ ч}$, режим ВСП
Электролит № 2	3М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$T=0-10^\circ\text{C}$; $U=40\text{ В}$; $\tau=7\text{ ч}$, режим ВСП

Поверхностный слой образцов АОА изучали с помощью атомно-силового микроскопа АСМ - NT-MDT. Результаты приведены на рис. 1.

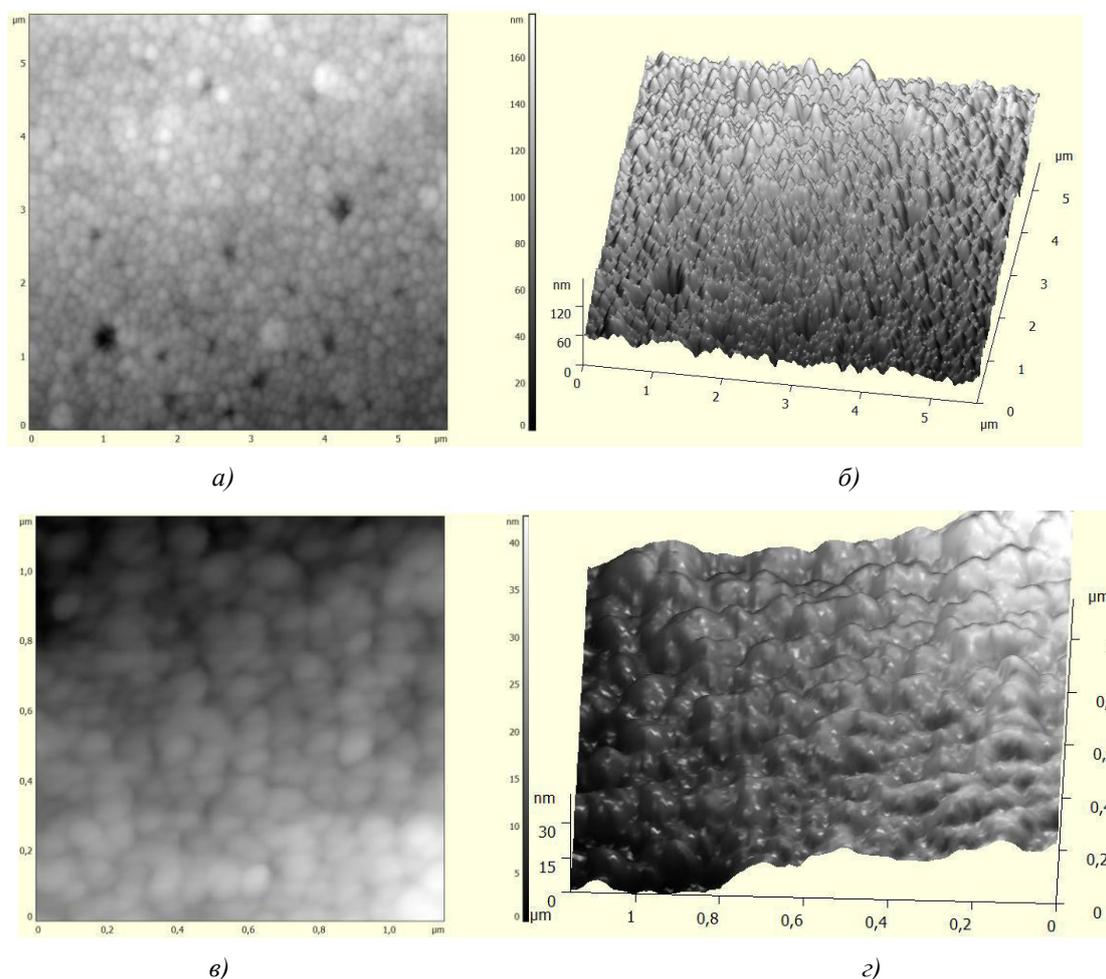


Рис. 1. Поверхность АОА, полученного в электролите № 1 (а, б), в электролите № 2 (в, г)

Результаты. Анодирование алюминия привело к формированию пористых АОА со неупорядоченным расположением ячеек/пор, т. е. аморфной мезоструктурой (рис. 1). На рис. 2 и 3 приведены зависимости тока (mA/cm^2) от времени и распределение образующихся пор по размеру.

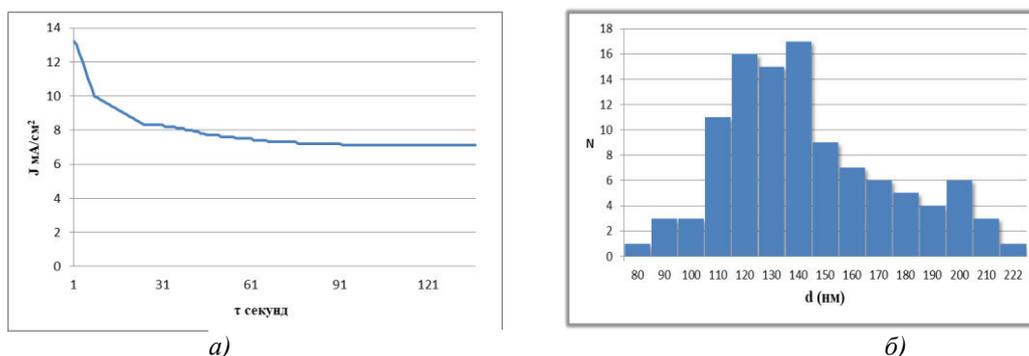


Рис. 2. Зависимость плотности тока от времени (а) и распределение образующихся пор по размеру (б) для АОА полученного в электролите № 1 ($U_a=85$ В)

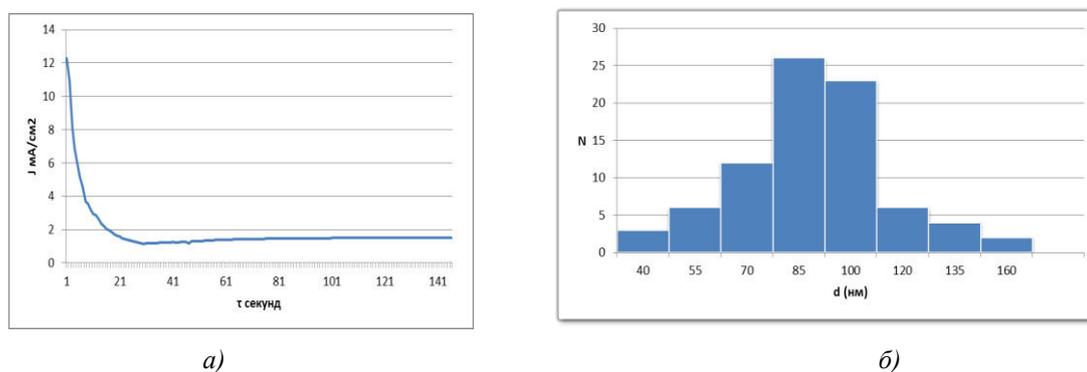


Рис. 3. Зависимость плотности тока от времени (а) и распределение образующихся пор по размеру (б) для АОА полученного в электролите № 2 ($U_a=40$ В)

Как видно на рис. 1-3, условия анодирования оказывают влияние на характеристики АОА. Распределение пор по размеру имеет широкий мономодальный вид для обоих электролитов, но максимум распределения пор для электролита №1 составляет 40 нм, а для электролита №2 85 нм. Зависимость плотности тока от времени процесса показывает три стадии: начало окисления, начало формирования пор, рост пор. Однако для электролита № 2 эта зависимость свидетельствует о более интенсивном процессе окислирования, что приводит к формированию пор меньшего диаметра.

Заключение. Анодирование алюминия в растворе щавелевой кислоты (электролит № 2) дает возможность формирования пор меньшего диаметра (40 нм в среднем). За счет более агрессивного действия электролит № 1 (ортофосфорная кислота) способен частично растворять образующиеся мелкие поры и способствует росту пор с диаметром 85 нм в среднем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кокатев А. Н Наноструктурирование поверхности металлов и сплавов//Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т. 17., № 2, – С. 137-152.
2. Woo Lee, Sang-Joon Park. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and template synthesis of functional nanostructures // Chemical Review – 2014. – С. 7487-7556.

**ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ЭКОТОНАЛЬНЫХ
ЭКОСИСТЕМАХ ЗАПАДНО - СИБИРСКОЙ СУБАРКТИКИ**

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

**CHARACTERISTICS OF THE ACCUMULATION OF HEAVY METALS IN ECOTONAL
ECOSYSTEMS OF THE WEST-SIBERIAN SUBARCTIC**

A.Y.Tokareva, E.I. Popova

Scientific Supervisor: Ph.D. E.I. Popova

Tobolsk Complex Scientific Station UD RAS, Russia, Tobolsk, imeni Akademika Yuriya Osipova street, 15, 626152,

E-mail:popova-3456@mail.ru

***Abstract.** The article reflects the results of studies on the content and accumulation of heavy metals such as chromium, lead, nickel, zinc in the soil and the total phytomass of anthropogenic ecotonal ecosystems of the West-Siberian Subarctic, Russia. A comparative analysis of the accumulation of heavy metals in soils showed a regular decrease in the content of heavy metals in the soils of ecotones and their increase in the adjacent natural communities. The phytomass of ecotones actively accumulates the studied metals; its greatest concentration is noted on the ecotonal sections of roadside phytocenoses. According to the intensity of absorption the elements are arranged in the following sequence: Ni > Cr > Pb > Zn.*

Введение. Региональные экосистемы находятся в условиях все возрастающих масштабов и объемов добычи углеводородного сырья, приводящих к их деградации, в том числе экотональной составляющей. Экотональные экосистемы как особо ранимые страдают при этом в первую очередь. В экологическом каркасе территории, который слагают экотоны, неуклонно возрастает доля антропогенных экотонов в связи с возрастающими масштабами и темпами урбанизации территории [1,2].

Среди многочисленных загрязнителей окружающей среды техногенного происхождения наиболее распространенными и токсичными являются тяжелые металлы. Их воздействие на растительные объекты активно изучается. Однако в условиях Севера работы, посвященные вопросам распространения и аккумуляции тяжелых металлов в окружающей среде, получили свое развитие лишь в последние десятилетия [3,4]. Исходя из вышесказанного, целью данной работы является изучение особенностей аккумуляции тяжелых металлов в экотональных экосистемах Западно - Сибирской Субарктики.

Материалы и методы исследования. Для определения степени накопления тяжелых металлов были подобраны участки с разной интенсивностью техногенной нагрузки. На исследуемых участках создавали экологические профили перпендикулярно экотону. На экологическом профиле изучались 3 площадки размерами 20 м²: 1) на экотоне, (Е) 2) на прилегающей экосистеме слева (А), 3) на прилегающей экосистеме справа (В). Четыре участка располагались вдоль водоемов (пойменные участки) 1 (1Е, 1А, 1В), 2 (2Е, 2А, 2В), 4 (4Е, 4А, 4В), 8 (8Е, 8А, 8В). Участки 3 (3Е, 3А, 3В), 5 (5Е, 5А, 5В), 6 (6Е, 6А, 6В), 7 (7Е, 7А, 7В) находились вдоль автодорог.

Отбор проб образцов почв и пробоподготовка для количественного химического анализа проведены в соответствии с [5,6]. Подготовка проб почвы и общей фитомассы осуществлялась с использованием системы микроволнового разложения speedwave MWS-2 фирмы PerkinElmer (США).

Количественный химический анализ накопления микроэлементов и тяжелых металлов Cr, Pb, Ni Zn в общей фитомассе определяли методом индуктивно-связанной плазмы на атомно-эмиссионном спектрометре OPTIMA-7000DV фирмы PerkinElmer (США). Для градуировки использовали стандартные растворы фирмы PerkinElmer (США).

Результаты. Проведенные исследования показали, что концентрация хрома в почвах исследуемых участков колеблется от 2,43 до 15,78; Pb от 5,97 до 15,90; Ni от 1,65 до 8,27; Zn от 4,26 до 19,71 мг/кг. В результате исследования выявлено, что тяжелые металлы обнаруживают тяготение к экотональной зоне. Для них характерен следующий тренд: закономерное падение содержания тяжелых металлов в почвах экотонов и увеличение в прилегающих природных сообществах. Исключение составляет аккумуляция Cr на участках (1E, 3E), Pb (3E), Ni (1E, 3E, 5E), Zn (2E, 3E, 5E). В данных экотонах накопление антропогенных поллютантов увеличивается в сравнении с соседними фитоценозами. Следует отметить, что локальные источники тяжелых металлов на большинстве этих участках являлись автодороги (рис 1).

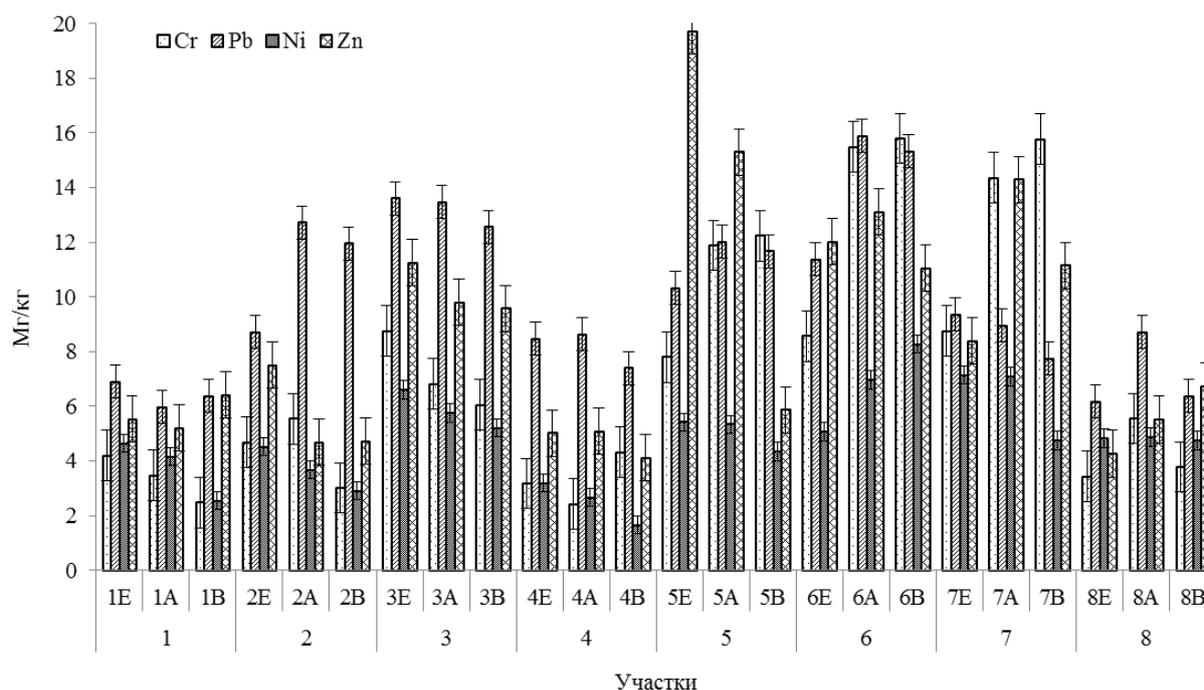


Рис. 1. Аккумуляция тяжелых металлов на исследуемых участках

Анализ полученных результатов по содержанию тяжелых металлов в общей фитомассе показал, что наибольшее накопление наблюдалась в экотональных участках. Фитомасса экотонов активно накапливает исследуемые металлы. Содержание Cr на всех исследуемых участках варьировало (1,49...10,52), Pb (3,18...13,61), Ni (1,32...8,58), Zn (2,69...14,23) мг/кг.

Для характеристики интенсивности поглощения элементов растениями из почвы рассчитан коэффициент биологического поглощения (A_x), как отношение содержания металла в растении к

валовому содержанию его в почве. Перемещение тяжелых металлов из почвы в растение происходит путем биологического поглощения элементов биомассой. Опасность загрязнения тем выше, чем больше превышает единицу. Наиболее высокий коэффициент биологического поглощения на участках в отношении Cr (3В, 5Е, 6Е, 7Е), Pb (5Е), Ni (3Е, 5Е, 6Е, 7Е, 8Е), Zn (1Е, 3Е, 3А, 6Е, 7Е). Это указывает на интенсивную аккумуляцию элементов растением ($A_x > 1$). Коэффициент биологического поглощения усиливается в экотонах придорожных растительных сообществ. В пойменных участках, коэффициент биологического поглощения от 0.1 до 1 (средняя аккумуляция $A_x \leq 1$) по Cr, Pb находится в пределах 0,4...0,9, по Ni и Zn на участках 4Е, 4А, 1Е, 2Е, 2А коэффициент биологического поглощения равен 1,0.

Выводы. Сравнительный анализ накопления тяжелых металлов в почвах показал закономерное падение содержания тяжелых металлов в почвах экотонов и увеличение их в прилегающих природных сообществах. Фитомасса экотонов активно накапливает исследуемые металлы, наибольшая их концентрация отмечена на экотональных участках придорожных фитоценозов. Коэффициент биологического поглощения усиливается в экотонах придорожных растительных сообществ. В пойменных участках, коэффициент биологического поглощения от 0.1 до 1 (средняя аккумуляция $A_x \leq 1$) по Cr, Pb находится в пределах 0,4...0,9, по Ni и Zn на участках 4Е, 4А, 1Е, 2Е, 2А коэффициент биологического поглощения равен 1,0. По интенсивности поглощения элементы располагаются в следующей последовательности: Ni > Cr > Pb > Zn.

Таким образом, состояние экосистемных комплексов экотона является прекрасным индикатором при оценке любых внешних воздействий. Данные исследования позволяют подойти к решению задач рационального использования, сохранения и восстановления ресурсов жизнеобеспечения в Субарктических экосистем, целостности, продуктивности, биоразнообразия биоресурсов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Залетаев В.С. Структурная организация экотонов в контексте управления // Экотоны в биосфере. М.: Издво РАСХН, 1997 б. С. 11–29.
2. Орлов Д.С., Малинина М.С, Мотузова Г.В., Садовникова Л.К., Соколова Т.А. Химическое загрязнение почв и их охрана: словарь-справочник. – М.: МГУ, 1991. – 303с.
3. Попова Е.И. Оценка экологического состояния растительности в районе промышленного комплекса Тобольского нефтехимического комбината // Научные ведомости БелГУ. Белгород: Издательство БелГУ, – 2013. – №7 (160) Выпуск 24. – С. 102 – 107.
4. Алексеенко В. А., Алешукин Л. В., Беспалько Л. Е. Цинк и кадмий в окружающей среде. – М.: Наука, 1992. – 199 с.
5. Аринушкина, Е.В. Руководство по химическому анализу почв.– М.: Изд-во Московского университета. 1961. – 465 с.
6. ГОСТ 17.4.3.01-83 «Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб». Охрана природы. Почвы: Сб. ГОСТов. – М.: Стандартиформ, 2008. – 4 с.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ СМОЛИСТО-АСФАЛЬТЕНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
МЕТОДОМ ФОТОННОЙ КОРРЕЛЯЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Д.И. Ульянов, А.В. Акулова, А.А. Потапенко

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.В. Цыро

Сургутский государственный университет,

Россия, г. Сургут, ул. Ленина, 1, 628412

E-mail: ulyanov_danil@mail.ru

**STUDYING THE PROCESS OF DEPOSITION OF RESISTANT-ASPHALTIC SUBSTANCES BY
PHOTONIC CORRELATION SPECTROSCOPY**

D.I. Ulyanov, A.V. Akulova, A.A. Potapenko

Scientific Supervisor: associate prof., PhD. L.V. Tsyro

Surgut State University, Russia, Surgut, Lenin str., 1, 628412

E-mail: ulyanov_danil@mail.ru

***Abstract.** Asphaltenes – oil fraction insoluble in n-alkanes, but soluble in benzene. The addition of hexane to oil disrupts the stability of resinous-asphaltene substances and leads to their loss in the form of a solid phase. The paper presents data on the effect of solvents on the oil of the Lyantorskoye field using the method of photon correlation spectroscopy. The stability of this oil sample in relation to the precipitation of resinous-asphaltene substances upon the addition of hexane was determined.*

Введение. Нефтяная промышленность является одной из самых ресурсоемких и сложных отраслей в мировом производстве энергетического сырья. Дорогостоящее оборудование и огромные затраты на технологические процессы очень сильно влияют на уровень цен добываемой нефти, а соответственно и на нефтепродукты. Стремление снизить издержки производства ведут к постановке перед учеными целого ряда задач по усовершенствованию используемого оборудования и технологий для того, чтобы увеличить продуктивность пластов, упростить бурение, оптимизировать добычу и повысить тем самым экономическую эффективность всего технологического процесса. Важнейшими показателями эффективности использования различного оборудования в нефтяной промышленности являются долговечность и безаварийность работы в течение всего периода его эксплуатации. Эти показатели в значительной степени зависят не только от технических характеристик используемого оборудования, но и от выбранных режимов его работы, правильного обслуживания и своевременной ликвидации негативных факторов, которые ведут к авариям и осложнениям.

Возможность прогнозировать накопление асфальтеновых отложений при добыче нефтей позволит заранее осуществлять мероприятия по их удалению и резко снизить расходы, связанные с ликвидацией аварий. Эти задачи непросты и требуют тщательного изучения физико-химических свойств нефтей и асфальтенов. Практическая ценность знаний об асфальтенах неизмерима, т.к. именно эти компоненты во многом определяют поведение нефтяных систем [1, 2]. Применение инструментальных физико-химических методов исследования позволило значительно углубить представления о строении смолисто-асфальтеновых веществ.

Нефтяные остатки в зависимости от содержания асфальтенов и природы среды могут приобретать свойства дисперсных систем. При избыточном содержании асфальтенов и малой растворимости дисперсионной среды асфальтены и смолы составляют дисперсную фазу, что оказывает существенное влияние на процессы переработки нефти и качество получаемых нефтепродуктов. Особую роль процессы структурирования смол и асфальтенов играют в производственных процессах деасфальтизации, коксования, сажеобразования, производства битумов, а также при химических превращениях.

Целью исследования ставили: изучение процессов растворения и осаждения асфальтенов под действием органических растворителей на примере нефти Лянторского месторождения.

Экспериментальная часть. Объектом исследования данной работы являлась нефть Лянторского месторождения, добытая на глубине 1800 метров (куст № 600). Для измерений приготовили 10%-ые растворы нефти в бензоле с разными количествами добавленного гексана. В работе использованы бензол, н-гексан марки ХЧ для спектроскопии.

Исследование проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии (ФКС). Дисперсные системы являются сложными объектами для исследования и предъявляют особые требования к методам измерения размеров частиц дисперсной фазы. Диапазон размеров частиц, встречающихся в дисперсных средах, может изменяться от малых долей длины волны возбуждающего излучения до величин бесконечно больших по сравнению с ней, поэтому характеристики частиц и методы исследования для разных объектов будут существенно отличаться. Для анализа таких объектов широкое распространение получили методы, основанные на явлении рассеяния света [3, 4]. Метод ФКС не оказывает воздействия на исследуемый объект, что позволяет работать с реальными коллоидными системами; не требует специальной подготовки пробы; для измерений достаточно небольшого объема образца (от 1 см³); время измерения относительно мало (от 1 с до нескольких минут); аппаратура позволяет непосредственно определять размеры коллоидных частиц в диапазоне от 1 до 5000 нм и исследовать любые прозрачные и непрозрачные среды; процесс измерения и обработки результатов полностью автоматизирован.

В работе был использован фотонный корреляционный спектрометр UNICOR-SP в режиме гомодинного детектирования: монохроматическое излучение He-Ne лазера (ЛГ-38, мощность излучения ~ 50 мВт, $\lambda = 655$ нм), проходя через кювету с образцом, рассеивалось частицами дисперсной фазы и фиксировалось фотодетектором, работающим в системе счета фотонов (ФЭУ-136, $f_{\max} = 35$ МГц, уровень шума 10-40 имп/с), сигнал с которого поступал на многоканальный цифровой коррелятор PhotoCor-SP, встроенный в один из разъемов материнской платы компьютера. Информация о рассеянном излучении обрабатывалась с помощью специальной компьютерной программы PhotoCor [5].

Результаты. В таблице 1 представлены результаты исследования растворов, полученных в процессе растворения нефти Лянторского месторождения в бензоле, с последующим добавлением в них разных количеств гексана при температуре 25 °С. Размер частиц в растворе составляет от 2 до 256 нм. Размер структур смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) зависит от концентрации нефти в бензоле. Рост надмолекулярных структур продолжается по мере увеличения содержания гексана в растворе.

Начиная с соотношения объемов растворителей бензола и гексана равного 5,00/0,80 не наблюдалось образования частиц с течением времени, что свидетельствует о полном осаждении САВ, входящих в состав данной нефти (табл. 2).

Таблица 1

Размер частиц САВ

№	V(C ₆ H ₆) : V(C ₆ H ₁₄), мл	г, нм		
		Время, дн		
		0	7	14
1	5,00/0,00	256	26	58
2	5,00/0,10	236	224	14
3	5,00/0,20	–	–	222
4	5,00/0,30	22	26	–
5	5,00/0,40	2	–	–
6	5,00/0,50	–	91	224
7	5,00/0,60	–	–	–
8	5,00/0,70	–	97	14
9	5,00/0,80	–	–	–
10	5,00/0,90	–	–	–

Таблица 2

Массовое содержание САВ, полученное в зависимости от соотношения растворителей

№	V(C ₆ H ₆) : V(C ₆ H ₁₄), мл	ω, %
1	5,00/0,00	3
2	5,00/0,10	3
3	5,00/0,20	5
4	5,00/0,30	5
5	5,00/0,40	6
6	5,00/0,50	5
7	5,00/0,60	2
8	5,00/0,70	2
9	5,00/0,80	5
10	5,00/0,90	5

Таким образом, полученные результаты однозначно свидетельствуют о зависимости размеров частиц в растворе от количества растворителей в системе.

Заключение. Метод ФКС позволил нам оценить поведение системы в процессе варьирования соотношений растворителей. Установлено, что размер частиц в системах, состоящих из Лянторской нефти и растворителей, зависит от их количественного соотношения. В растворе нефти в бензоле асфальтены находятся в коллоидно-диспергированном состоянии, с ростом концентрации гексана происходит формирование надмолекулярных структур асфальтенов, которые выпадают из растворов в виде осадка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко С.Р. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти : смолы и асфальтены / С.Р. Сергиенко, Б.А. Таимова, Е.И. Талалаев. – М.: Наука, 1979. – 269 с.
2. Химия нефти / Под ред. З.И. Сюняева. – Л.: Химия, 1984. – 360 с.
3. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М.: Наука, 1965. – 512 с.
4. Вукс М.Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. – 320 с.
5. Multifunctional Correlator UNICOR – SP. User's Manual. – 41 с.

**ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЦ TiB_2 НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СПЛАВА АМГ5**

М.Г. Хмелева, А.П. Хрусталёв, А.Е. Матвеев

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: khmelmg@gmail.com

**INFLUENCE OF TiB_2 PARTICLES ON THE STRUCTURE AND
MECHANICAL PROPERTIES OF AMG5 ALLOY**

M.G. Khmeleva, A.P. Krustalev, A.E. Matveev

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov

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

E-mail: khmelmg@gmail.com

Abstract. *The results of the experiments for obtaining composite alloys modified by master alloys of the Al-TiB₂ system are presented in the paper. The dependence of the effect of ultrasonic melt treatment and modifying particles on the structure of the AMG5 aluminum alloy is obtained. The dependence of hardness samples on various modifier concentrations is obtained.*

Введение. Алюминиевые сплавы широко применяются в качестве конструкционных материалов в различных отраслях промышленности (транспортной, авиакосмической, строительной и др.). При этом вопрос повышения механических свойств алюминиевых сплавов остается актуальным на сегодняшний день. На механические свойства существенный эффект оказывает зернограничное упрочнение – измельчение зерна слитка и дисперсное упрочнение за счет равномерно распределенных интерметаллических или неметаллических соединений в структуре сплава [1-3]. Для модифицирования и упрочнения алюминия широко применяется лигатура системы Al-Ti-B, в этом случае в расплаве при введении лигатур *in situ* образуются частицы диборида титана, которые являются центрами кристаллизации и измельчают зерно получаемых слитков [4]. Интерес представляет введение частиц *ex situ* диборида титана заданной дисперсности в алюминиевый сплав. В этом случае возможно оптимальное сочетание эффекта модифицирования и дисперсного упрочнения, что обеспечит заданное повышение механических свойств сплава.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния лигатур Al-TiB₂ на структуру и свойства сплава системы Al-Mg.

Экспериментальная часть. В качестве объекта для исследований был выбран сплав марки АМГ5 (химический состав: Al-5%, Mg-основа, Mn-0.6%). В качестве лигатуры для модификации структуры сплава АМГ5 использовались порошковые металлокерамические композиционные материалы (образцы №1 и №2), полученные с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошковых систем Al-Ti-B. Фазовый состав СВС-материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Фазовый состав СВС-материалов №1 и №2

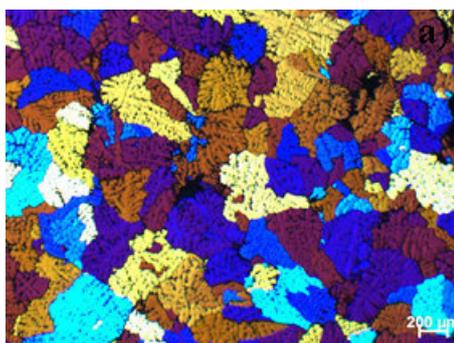
Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	$\Delta d/d \cdot 10^{-3}$
№ 1	TiB ₂	30	a = 3.0296 c = 3.2260	67	1.0
	TiAl ₃	26	a = 4.0123	57	2.7
	Ti ₃ Al	9	a = 5.6683 c = 4.5854	30	2.1
	TiAl	35	a = 4.0115	11	2.2
№ 2	TiB ₂	30	a = 3.0293 c = 3.2257	69	0.9
	TiAl ₃	22	a = 3.9484	28	0.6
	Ti ₃ Al	14	a = 5.6640 c = 4.6344	34	2.2
	TiAl	16	a = 4.0278	18	2.4
	Al ₃ Ti	18	a = 3.8800 c = 8.4989	35	1.1

Средний размер частиц TiB₂ СВС-материала № 1 равен 0.7 мкм, средний размер частиц TiB₂ СВС-материала № 2 равен 2 мкм.

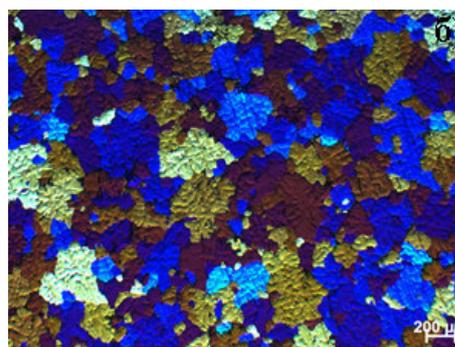
Методика эксперимента по ультразвуковой обработке и введению лигатур в расплав сплава АМг5 заключалась в следующем. 1 кг сплава АМг5 помещали в тигель, находящийся в печи закрытого типа (температура в печи составила 780 °С) и выдерживали не менее 2-х часов. Затем тигель с помощью захвата извлекли из печи и вводили лигатуру № 1. Для равномерного распределения лигатуры в объеме расплава включили генерацию ультразвуковой установки и проводили обработку расплава в течение 2 минут. Расплав металла выливали при температуре 725 °С в предварительно нагретый кристаллизатор с размером полости толщиной 10 мм, шириной 80 мм и длиной 150 мм. Частота генерации составила 17.6 кГц. Для проведения сравнительной оценки были отлиты образцы без введения лигатуры и применения ультразвука.

Исследование структуры полученных материалов осуществлялось с использованием оптической микроскопии на микроскопе Olympus GX-71. Образцы подвергались предварительной механической полировке и электролитическому травлению. Твердость по Бринеллю измеряли внедрением стального сферического индентора диаметром 5 мм с усилием 250 кг и выдержкой 30 сек [5].

Результаты. Проведено исследование микроструктуры композитных сплавов АМг5 с различным содержанием частиц диборида титана до/после ультразвуковой обработки с использованием методов оптической микроскопии. Результаты представлены на рисунке 1.



$\langle d \rangle = 272$ мкм



$\langle d \rangle = 193$ мкм

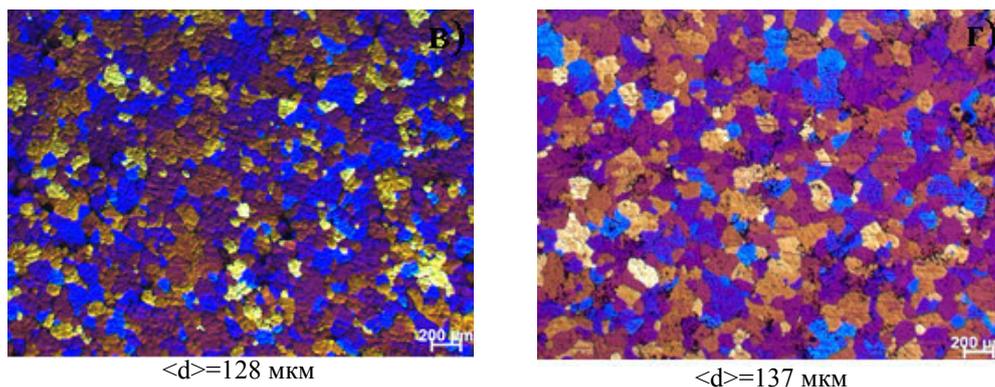


Рис. 1 – Микроструктура сплава АМг5

а) исходный сплав АМг5; б) сплав АМг5 после УЗ; в,г) АМг5 после УЗ + лигатура № 1, 2

На представленных микроструктурах образцов исследуемых сплавов АМг5 видно, что в процессе ультразвуковой обработки произошли значительные структурные изменения, выраженные в уменьшении среднего размера зерен до 193 мкм по сравнению с исходным сплавом АМг5 (272 мкм). Однако комплексное воздействие частиц TiB_2 и ультразвуковой обработки расплава значительно влияет на размер и структуру зерна. Наблюдается снижение среднего размера зерна с 272 мкм (исходный сплав) до 128 и 137 мкм (АМг5 после УЗ + лигатура № 1, 2), соответственно.

Результаты измерения твердости образцов по Бринеллю с различной концентрацией диборида титана до/после ультразвуковой обработки: показали, что введение частиц диборида титана не приводит к увеличению твердости исходного сплава АМг5: 64.34 НВ (исходный сплав АМг5), 58.78 НВ (сплав АМг5 после УЗ), 64.96 и 59 НВ (АМг5 после УЗ + лигатура № 1,2).

Заключение. Установлено, что введение СВС-лигатур с частицами диборида титана со средним размером частиц $0.7 \mu\text{m}$ приводит к снижению среднего размера зерна алюминиевого сплава АМг5 с 272 до 128. Введение частиц диборида титана со средним размером частиц $2 \mu\text{m}$ способствует уменьшению среднего размера зерна сплава до 137 мкм. Установлено, что введение частиц диборида титана не приводит к увеличению твердости исходного сплава АМг5.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 11.10533.2018/11.12.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li C. L. et al. Hall-Petch relations and strengthening of Al-ZnO composites in view of grain size relative to interparticle spacing // Scripta Materialia. – 2018. – Т. 153. – С. 27–30.
2. Vorozhtsov S.A., Minkov L.L., Dammer V.Kh., Khrustalyov A.P., Zhukov I.A., Promakhov V.V., Vorozhtsov A.B., Khmeleva M.G. Ex Situ Introduction and Distribution of Nonmetallic Particles in Aluminum Melt: Modeling and Experiment // JOM. – 2017. – Т. 69., № 12. – С. 2653–2657.
3. Vorozhtsov S., Zhukov I., Promakhov V., Naydenkin E., Khrustalyov A., Vorozhtsov A. The influence of ScF_3 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.
4. Fan Z. et al. Grain refining mechanism in the Al/Al–Ti–B system // Acta Materialia. – 2015. – Т. 84. – С. 292–304.
5. ASTM E10:2017 Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials.

ОПТИМАЛЬНАЯ ЧАСТОТА ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ РАСПЛАВА МЕТАЛЛА

М.Г. Хмелева

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: khmelmg@gmail.com

OPTIMAL VIBRATION TREATMENT FREQUENCY OF MOLTEN METAL

M.G. Khmeleva

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: khmelmg@gmail.com

***Abstract.** The process of metal crystallization in the particular case of a cylindrical chill mold in the presence of vibration by solving the Stefan problem is considered. The integral value of mechanical stresses acting in the melt during crystallization is proposed as a criterion of processing efficiency. The dependence of this value on the vibration frequency and amplitude can be obtained by numerical solution of the problem. The solution of this problem allows to obtain the optimal value of the frequency and amplitude of vibration processing. Experimental data on the vibration processing of aluminum melt under various conditions are obtained. Optimal processing conditions close to the theoretical ones are found experimentally.*

Введение. Снижение качества получаемых отливок из алюминиевых сплавов по причине возникновения дефектов (пористость, трещины, усадочные раковины, химическая неоднородность) в процессе литья, вызывает необходимость повышения физико-механических и эксплуатационных свойств литых изделий, что является актуальной задачей металлургического производства [1-3]. Одним из путей решения этой задачи является модернизация технологии литейных процессов, в частности, применение внешнего физического метода воздействия на структуру и свойства расплава металла. Вибрационная обработка является экономически выгодным способом управления процессом кристаллизации с целью получения отливок с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками [4].

В настоящее время вопрос об обработке вибрацией алюминиевых сплавов изучен не в полной мере. В частности нет ясной картины о влиянии на затвердевание микротечений, возникающих при воздействии на расплавленный металл вибрации. Этими соображениями определяется актуальность настоящей работы.

Целью настоящей работы – выявить особенности и закономерности поведения расплава металла при заливке в кокиль под воздействием вибрации.

Постановка задачи. В физической постановке задачи рассматривается кокиль цилиндрической формы (с диаметром 135 мм, толщиной стенки 50 мм, высотой 200 мм), закрепленный на вибрационном столе. За основу описания физического процесса принята модель Стефана [5] для определения оптимальных условий воздействия при отсутствии кавитации и турбулентности. Смещение частиц жидкости в среде определяем, решая систему волновых уравнений.

Предлагается интегральная характеристика действующих в расплаве напряжений в течение

времени кристаллизации: $Z_{\sigma} = \frac{1}{r_0} \int_{t_{col}}^{t_{froz}} |\sigma_1| dt$, где t_{col} и t_{froz} – время начала и окончания затвердевания, r_0 –

характерный размер кокиля.

Величина Z_{σ} имеет размерность акустического сопротивления. Ее можно рассматривать как интеграл напряжений за время кристаллизации, отнесенный к единице пути фронта кристаллизации от стенки к оси кокиля – r_0 , или суммарную величину напряжений вибрационного поля, направленную на преодоление акустического сопротивления среды за время кристаллизации.

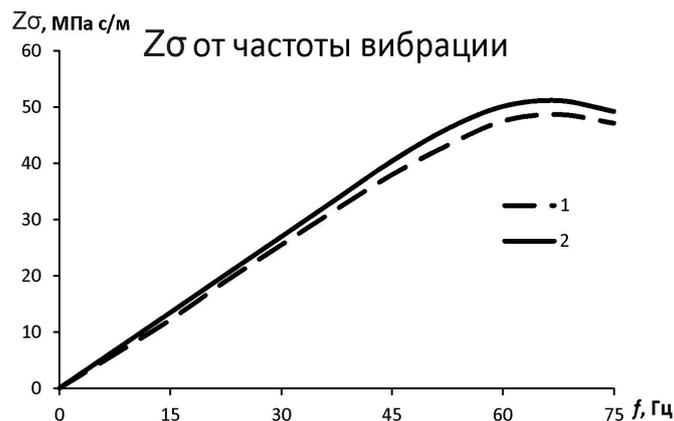


Рис. 1. Зависимость интеграла механических напряжений по времени от частоты вибрации для двух тепловых режимов: 1 – $T_s=630$ К, $T_0=900$ К; 2 – $T_s=430$ К, $T_0=1050$ К; $A=0.5$ мм

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала для исследований был выбран сплав марки АК7. Эксперименты проводились при частоте вибрации 50, 60, 80 Гц. Амплитуда колебаний изменялась в диапазоне от 0.5 до 5 мм. 1 кг сплава расплавили в муфельной печи закрытого типа. Температура расплава в печи составила 730 °С. Тигель с помощью захвата извлекли из печи, расплав металла вылили в кокиль. Расплав подвергался вибрационному воздействию до полной кристаллизации. Для проведения сравнительной оценки были также отлиты образцы алюминиевого сплава без применения вибрации. Кроме того, из полученных слитков были вырезаны образцы для определения плотности методом гидростатического взвешивания [6].

Результаты. При частоте колебаний 60 Гц, амплитуда 0.5 мм, наблюдается увеличение плотности (2.72 ± 0.03) образцов, вырезанных из нижней части отливки, по сравнению со значениями плотности (2.70 ± 0.02) при 50 Гц. Увеличение плотности образцов, вырезанных из слитков, возможно, связано с улучшением выделения растворенных газов во время вибрации расплава, устранением газовой и усадочной пористости [7, 8]. Дальнейшее увеличение частоты колебаний до 80 Гц приводит к уменьшению плотности литого сплава до 2.69 ± 0.03 . Аналогичная ситуация наблюдается при частоте колебаний 60 Гц, амплитуда колебаний 0.3 мм. Увеличение частоты колебаний до 80 Гц незначительно снижает плотность образцов (2.69 ± 0.02).

Данный результат коррелирует с расчетами в соответствии с предложенной математической моделью (рисунок 1): интеграл механических напряжений растет с ростом частоты вибрации вплоть до ~60 Гц, а затем слегка снижается к 80 Гц. Это объясняется сокращением времени кристаллизации при

увеличении частоты воздействия из-за интенсификации тепловых процессов в расплаве, а значит, сокращается время полезного действия вибрации.

Изучение структуры полученных сплавов (с и без применения вибрации) после литья показало, что вибрационная обработка приводит к значительному измельчению структуры. Проведенные механические испытания на растяжение показали увеличение предела текучести, при неизменной прочности сплава в литом состоянии.

Заключение. Проведены сравнения экспериментальных результатов с результатами моделирования. Определены оптимальные режимы низкочастотной и малоинтенсивной вибрационной обработки расплава в цилиндрическом кокиле: частота вибраций около 60 Гц и амплитуда около 0.5 мм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-13-01252).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ефимов В.А., Эльдарханов А.С. Физические методы воздействия на процессы затвердевания сплавов. – М.: Металлургия, 1995. – 272 с.
2. Vorozhtsov S.A., Minkov L.L., Dammer V.Kh., Khrustalyov A.P., Zhukov I.A., Promakhov V.V., Vorozhtsov A.B., Khmeleva M.G. Ex Situ Introduction and Distribution of Nonmetallic Particles in Aluminum Melt: Modeling and Experiment // JOM. – 2017. – Т. 69., № 12. – С. 2653–2657.
3. Khmeleva M.G., Khrustalev A.P., Vorozhtsov A.B. Structure and mechanical properties of A356-C alloys // MATEC Web of conferences. – 2018. – Т. 243. – С. 00024-1–00024-4.
4. Promakhov V.V., Khmeleva M.G., Zhukov I.A., Platov V.V., Khrustalev A.P., Vorozhtsov A.B. Influence of Vibration Treatment and Modification of A356 Aluminum Alloy on Its Structure and Mechanical Properties // Metals. – 2019. – Т. 9., № 1. – С. 87-1–87-9.
5. Meirmanov A.M. The Stefan Problem. Walter de Gruyter, 1992.
6. ГОСТ 25281–82. Метод определения плотности формовок.
7. Campbell J. Effects of vibration during solidification // International Metals Reviews. – 1981. – Т. 26, № 1. – С. 71–108.
8. Kocatepe K. Effect of low frequency vibration on porosity of LM25 and LM6 alloys // Materials & design. – 2007. – Т. 28., №. 6. – С. 1767–1775.

АГРЕГАТИВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТА

Сюй Цзэлинь

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: 952892522@qq.com**AGGREGATION PROPERTIES OF NANOPARTICLES IN ELECTROLYTE SOLUTION**

Xu Zelin

Scientific Supervisor: Dr. Anna Godymchuk

National Research Tomsk Polytechnic University, 30 Lenina street, Russia, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: 952892522@qq.com

Abstract. *It has been shown that aggregation of nanoparticles in water suspensions is strongly influenced by . In this work, the we demonstrated strong effect of NaCl concentration (0...50 mM) on the sedimentation and dispersive stability of engineered plasmachemical ZnO nanoparticles. It has been shown that aggregation of nanoparticles in water suspensions is strongly influenced by electrolyte concentration and size of initial powders. The sedimentation and aggregation were estimated, respectively, by changing the the transmittance coefficient change ($\Delta T, \%$ spectrophotometry at 430 nm) and stability by changing the the size of the aggregates in ZnO suspensions (laser diffraction) was evaluated (D_s, nm).*

Введение. Исследование седиментационных и дисперсионных свойств суспензий наночастиц является неотъемлемой задачей при разработке методов «мокрого» анализа свойств промышленных наночастиц[1]. Добавление электролита может быстро и эффективно изменить свойства суспензии, что играет важную роль в практических применениях[2]. Целью работы являлось показать влияние концентрации электролита на агрегативные свойства наночастиц оксида цинка.

Экспериментальная часть. В работе готовили водные суспензии плазмохимических наночастиц ZnO (Plasmachem,Германия) со средним размером 14 и 25 нм (ZnO-14 и ZnO-25) с концентрацией частиц >99 и >99 мас.%, соответственно, на основе водного раствора NaCl с концентрацией 0, 0,5, 5 и 50 мМ. Суспензии обрабатывались ультразвуком в ванне SALD-7101 (Shimadzu, Япония, 50 Вт) в течение 30

минут. Приготовленные суспензии в течение 15 минут брали для исследования седиментационной устойчивости (по изменению коэффициента светопропускания ($\Delta T, \%$) при 430 нм в течение 60 минут на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония), а также дисперсионных свойств по среднему размеру агрегатов (d_{cp} , нм), рассчитанному из распределения частиц по размерам, полученном с помощью метода лазерной дифракции на лазерном дифрактометре SALD-7101 при 200 нм.

Результаты и их обсуждение. В работе экспериментально показано, что при увеличении концентрации хлорида натрия до определенного значения седиментационная устойчивость суспензий увеличивается для обоих порошков, т.к. величина ΔT уменьшается (рис.1). Однако, на седиментационные свойства в области низких концентраций электролита влияет размер наночастиц: показано, что при увеличении концентрации от 0 до 5 мМ величина ΔT уменьшается в 1,1 и 1,2 раз, соответственно, для ZnO-14 и ZnO-25. При этом видно, что средний размер агрегатов в этом диапазоне концентраций хлорида натрия не изменяется и составляет в среднем $209 \pm 14,4$ нм для обоих образцов (рис. 2). Очевидно, что при выбранных условиях сдерживать седиментацию может именно концентрация анионов, притягивающихся к поверхности и способствующих отталкиванию одноименно-заряженных частиц друг от друга.

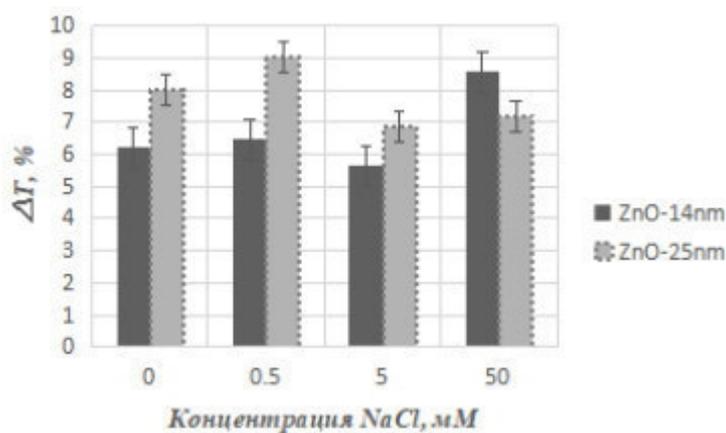


Рис.1. Изменение коэффициента светопропускания (ΔT) суспензий наночастиц при разной концентрации NaCl.

Далее, при добавлении NaCl в суспензию (до 50 мМ) частицы начинают очень быстро осаждаться в течение часа (рис.1), и независимо от исходного размера частиц ΔT в обеих суспензиях составляет $7,9 \pm 1\%$. В то же время метод лазерной дифракции показал, что средний размер агрегатов уменьшается в 2,3 раз – в суспензии ZnO-14 и уменьшается в 1,6 раза – в суспензии ZnO-25 (рис.2).

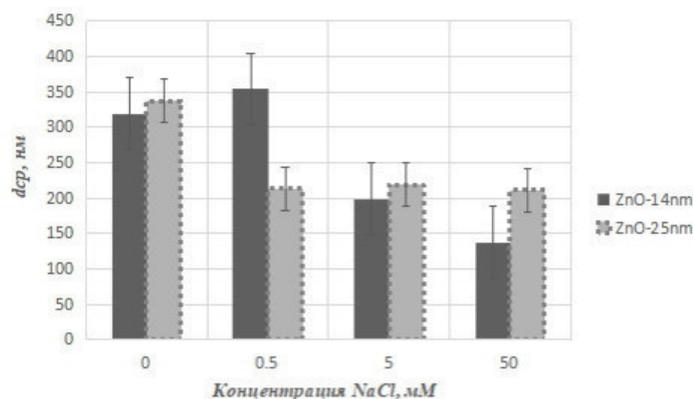


Рис.2. Изменение среднего размера агрегатов (d_{cp}) суспензий при разной концентрации NaCl

Минимальной скоростью осаждения обе суспензии характеризуется при содержании NaCl 5 мМ: ΔT составляет $5,65 \pm 5,3\%$ и $6,85 \pm 1,4\%$ для ZnO-14 и ZnO-25, соответственно. Минимальным размером агрегатов суспензии характеризуется при содержании NaCl 50 мМ: d_{cp} равен $199 \pm 47,4$ и $219 \pm 11,3$ для ZnO-14 и ZnO-25, соответственно.

Заключение. Концентрация электролита оказывает значительное влияние на агрегативные свойства наночастиц оксида цинка размером до 100 нм, при этом максимальной седиментационная устойчивость определена в 5 мМ растворе NaCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Abdullah M., Malik S.R., Iqbal M.H., Sajid M.M., Shad N.A., Hussain S.Z., Razzaq W., Javed Y.. Sedimentation and stabilization of nano-fluids with dispersant // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018 – Т. 554 – С. 86-92ю.
2. Tombacz E., Toth I.Y., Nesztor D., Nesztor, Illes E., Szekeres M., Vekas L.. Adsorption of organic acids on magnetite nanoparticles, pH-dependent colloidal stability and salt tolerance // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013 – Т. 435 – С. 91-96.

НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И МАГНИЯ

Черемнов А.М., А.Ж. Айтмагамбетова

Научный руководитель: А.Э. Илела

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

E-mail: assemaitmagambetova04@gmail.com

DRUG CARRIERS BASED ON Al₂O₃- MgO

Cheremnov A.M., A.Zh. Aitmagambetova

Scientific Supervisor: A.E. Ilela

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

E-mail: assemaitmagambetova04@gmail.com

Abstract. *This study is about the possibility of using nanopowders based on aluminum and magnesium oxides [Al³⁺]: [Mg²⁺] = 0.25: 0.75; 0.5: 0.5; 0.75: 0.25. Nanopowders of these materials contain mainly two phases: magnesium oxide (MgO) and aluminum-magnesium spinel (MgAl₂O₄). It has found that with an increase in the content of the magnesium oxide phase in the system, the porosity decreases but the increase in the spinel phase, the porosity increases significantly.*

Введение. Одним из перспективных и стремительно развивающихся направлений современной фармакологии является адресная доставка лекарственных препаратов [1–3]. При этом желательна локализация лекарств на инертных наноносителях, что позволяет увеличить доступность, снизить токсичность и обеспечить адресную доставку.

В настоящее время среди биологически инертных материалов наибольшее распространение благодаря относительно высокой химической стабильности, механической прочности и возможности использовать частицы с различной морфологией и химическим составом поверхности получили керамические материалы: оксиды алюминия, кремния, титана и др.

В нашей работе предложено изучить возможность использования в качестве носителя порошки на основе оксидов алюминия и магния [4]. Это обусловлено тем фактом, что образование шпинели в присутствии двух этих оксидов значительно расширяет возможности создания новых морфологий порошков. В частности, с увеличением содержания оксида магния в системе Al₂O₃ – MgO увеличивается и объем порового пространства в керамике.

Цель работы: получение композитных порошков Al₂O₃–MgO различного состава из суспензий методом нано распылительной сушки (Nano Spray Dryer B-90).

Экспериментальная часть. Композитный нанопорошок Al₂O₃ – MgO получали из суспензий методом нанораспылительной сушки с помощью установки Nano Spray Dryer B-90. Метод распылительной сушки разработан для получения частиц диапазоном размеров от 300 до 10 мкм из суспензий и растворов, путем высушивания.

Для получения композитного нанопорошка Al₂O₃ – MgO на установке Nano Spray Dryer B-90 были использованы следующие параметры сушки: скорость газового потока 140 л/мин, относительная интенсивность распыления –43 - 64%, T = 60 - 80°C, P = 120 Па, время работы установки – 20-60 минут.

На первом этапе получали 1М растворы солей алюминия и магния в дистиллированной воде с разными концентрациями $[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,25:0,75; 0,5:0,5; 0,75:0,25$. Полученные растворы добавлялись в раствор аммиака для выделения частиц в виде осадка (обратное осаждение). Затем осадок промывали дистиллированной водой до полного удаления аммиака и выделяли из суспензии методом распылительной сушки. Для установления фазового состава частиц порошки исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА). Образцы перед исследованием измельчали в ступке и помещали в алюминиевую кювету диаметром 25 мм и высотой 2 мм. При исследовании использовали пошаговое сканирование с накоплением в точке 2,5 секунды. Обработку дифрактограмм – определение фазового состава порошков – проводили с использованием компьютерных программ “Search – Match” и “PowderCell”. Для эксперимента был использован рентгеновский 113 дифрактометр Shimadzu Maxima-X XRD-7000.

Результаты и обсуждение. По полученным ПЭМ-изображениям образцов было установлено, что полученные частицы порошков обладают сферической формой и близким диапазоном размеров вне зависимости от состава. При этом сложно сделать вывод о морфологии и пористости частиц. Согласно EDS-анализу показано, что составляющие элементы распределены в частицах равномерно. Кроме того, элементный состав (табл. 1) подтверждает сохранение соотношения алюминия и магния в полученных образцах, что говорит об отсутствии потерь, которые могут встречаться при получении композиционных порошков химическим методом.

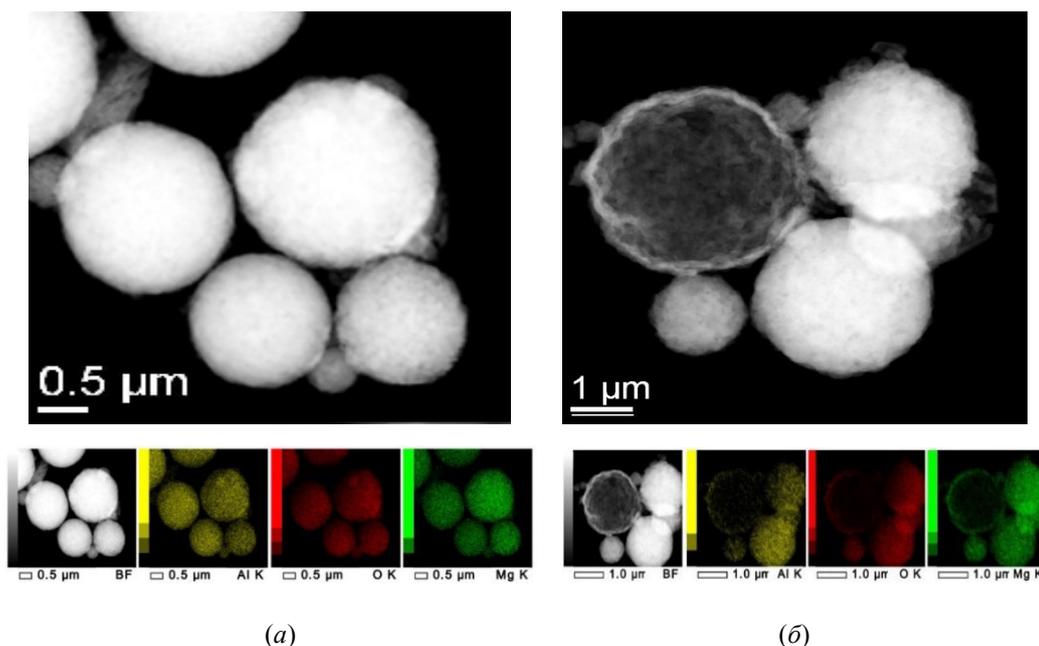


Рис.1. ПЭМ-изображения порошков состава $[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,5:0,5$ (а); $0,25:0,75$ (б)

Согласно результатам рентгенофазового анализа, в порошках содержится преимущественно две фазы, оксид магния и алюмомагниева шпинель. Из таблицы видно, что уменьшение магния в системе приводит к уменьшению фазы с-MgO и увеличению фазы с-MgAl₂O₄. Таким образом, для изделий, где необходимы свойства алюмомагниева шпинели, больше подойдет порошок с равным содержанием алюминия и магния.

Таблица 1

Состав порошков Al_2O_3 – MgO после отжига при 1200 °С

Образец	Элементный состав полученных порошков, % масс.			Фазовый состав порошков	
	Al	Mg	O	c-MgO	c-MgAl ₂ O ₄
$[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,5:0,5$	24,00	17,77	58,23	26,1%	73,9%
$[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,25:0,75$	11,36	30,95	57,69	68,6%	31,4%

По данным БЭТ анализа порошков (табл. 2.) можно заметить, что удельная поверхность частиц не изменяется прямо пропорционально с изменением содержания магния. Наибольшая удельная поверхность замечена у порошка состава $[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,5:0,5$; наименьшая – для образца состава $[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,25:0,75$. Таким образом, можно выявить закономерность: при увеличении содержания фазы оксида магния в системе пористость уменьшается, при увеличении фазы шпинели пористость значительно возрастает.

Таблица 2

Результаты БЭТ анализа порошков Al_2O_3 – MgO (отжиг 1200 °С)

Состав	$S_{уд. сн.}, м^2/г$
$[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,25:0,75$	1.65 ± 0.13
$[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,5:0,5$	11.37 ± 0.06
$[Al^{3+}]:[Mg^{2+}] = 0,75:0,25$	5.73 ± 0.06

При этом надо отметить, что исследования проведены для порошков после высокотемпературного отжига. Для реального применения в качестве носителей лекарственных препаратов можно значительно снизить температуры обработки и увеличить пористость на несколько порядков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Постнов В.Н., Наумышева Е.Б., Королев Д.В., Галагудза М.М. Наноразмерные носители для доставки лекарственных препаратов // Биоэлектроника и биосенсорика. – 2013. № 6(30). – С. 16 – 17.
2. Третьякова Ю.Д., Лукашин А.В., Елисеев А.А. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов. // Успехи химии. – 2004. №73(9). — С. 975-990.
3. Э. С. Маркарян. Динамика системы электролит — пористый оксид алюминия при анодировании в водном растворе щавелевой кислоты. – 2014. Т.16., № 1. – С. 55 – 59.
4. Буйкова С.П., Гербер А.А. // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении: сборник трудов. Международной конференции с элементами научной школы для молодежи –Томск, 2015. – С. 263-268.

ПОИСК ХИМИЧЕСКИХ ОСНОВ УТИЛИЗАЦИИ ЭНДОГЕННОГО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА
ПРИ ОКСИДАТИВНОМ ДИСТРЕССЕА.А.Чумаков

Научный руководитель: декан, доцент, кандидат химических наук Ю.Г.Слизов

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Россия, город Томск, проспект Ленина 36, 634050

E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ruSEARCHING FOR CHEMICAL FOUNDATIONS OF ENDOGENOUS HYDROGEN PEROXIDE
SCAVENGING DURING OXIDATIVE DISTRESSA.A.Chumakov

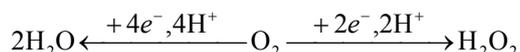
Scientific Supervisor: Dean, Docent, Ph.D. Yu.G.Slzhov

National Research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin avenue 36, 634050

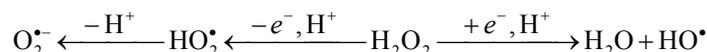
E-mail: anton.doktor.tomsk@mail.ru

Abstract. *The traditional antioxidant conception is a free radical scavenging. However, there are controversy for nature of oxidative distress intermediates and possibility of non-radical oxywater-¹D-oxene mechanism of pathological biochemical reactions. The updated concept is a hydrogen peroxide scavenging (HPS). The author presents own results of HPS-activity modeling in vitro. The ferric complexes with oxidizable ligands and compounds containing sulfur atoms in reduced oxidation degree are promising hydrogen peroxide scavengers.*

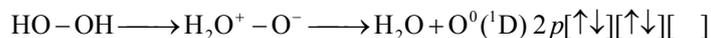
Введение. Молекулярный кислород O₂ в организме подвергается полному восстановлению до воды (аэробное дыхание) и неполному восстановлению до эндогенного пула пероксида водорода [1]:



Для протекания ряда нормальных окислительных процессов клетки поддерживают концентрацию пероксида водорода до 10 нмоль/л (физиологический окислительный стресс – *эустресс*), удаляя избыток данного метаболита ферментами каталаза-пероксидазной группы [1]. По невыясненным до настоящего времени причинам внутриклеточная концентрация пероксида водорода может достигать 100 нмоль/л и более, провоцируя патологический оксидативный стресс – *дистресс* [1], который сопровождается вредными окислительными модификациями клеточных нуклеиновых кислот, белков и липидов, нарушающими их строение и функции и приводящими к болезням окислительного стресса [2]. Лечение базируется на традиционной концепции антиоксидантов как утилизаторов свободных радикалов, англ. *free radical scavengers* [3]. Генерация радикалов гидроксила, гидропероксила и супероксида из молекул пероксида водорода возможна в реакциях акцепции или отдачи одного электрона:



Чумаковым А.А. с соавторами [4] аргументирована нерадикальная оксидовно-¹D-оксеноидная трактовка окислительной реактивности пероксида водорода через генерирование синглетных ¹D-атомов кислорода в условиях, способствующих цвиттерионизации молекулы H₂O₂ в биполярный ион оксиводе:



Дискуссионность природы интермедиатов дистресса, допустимость нерадикальных механизмов патобиохимических реакций требуют обновления фармакотерапевтической стратегии. Поскольку достоверно известна природа предшественника промежуточных частиц – эндогенного пула пероксида водорода, – то ингибирование оксидативного дистресса следует ориентировать на утилизацию патологических концентраций данного метаболита, обозначив соответствующие лекарственные средства утилизаторами пероксида водорода, англ. *hydrogen peroxide scavengers* (HPS).

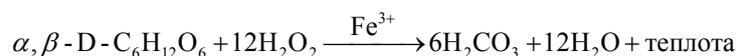
Целью работы является поиск тех элементов химического строения и вариантов реакционной способности, которые должны стать основой фармакологической HPS-активности.

Исследовательская часть. На химическом факультете Томского государственного университета в 2016–2018 годах Чумаковым А.А. проводились первичные исследования по моделированию *in vitro* химической утилизации водорастворённого пероксида водорода.

Индикатор ксиленоловый оранжевый образует с ионами железа (III) специфические хелатные комплексы, окрашивающие водный раствор в фиолетовый цвет, $\lambda_{\max} = 575$ нм [5]. Добавление пероксида водорода сопровождается окислительной активацией молекул H_2O_2 хелатированными ионами Fe^{3+} и генерированием, предположительно, комплексов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^0(^1\text{D})]^{3+}$ [5]. Интермедиаты окисляют молекулы индикатора (N-окисление с элиминированием по Коупу), что проявляется деколорацией раствора. Данные ЯМР-спектроскопии и аргументирование структуры продуктов представлены в работе [5].

Пиридоксин (витамин B₆) образует с ионами железа (III) специфические хелаты, окрашивающие водный раствор в красный цвет, $\lambda_{\max} = 449$ нм [6]. Добавление пероксида водорода сопровождается окислительной активацией молекул H_2O_2 хелатированными ионами Fe^{3+} и генерированием, предположительно, комплексов $[\text{Fe}^{3+}\text{O}^0(^1\text{D})]^{3+}$ [6]. Интермедиаты окисляют первичноспиртовые группы и пиридиновые атомы азота молекул пиридоксина, что проявляется обесцвечиванием раствора. Данные ЯМР-спектроскопии и аргументирование структуры продуктов представлены в работе [6].

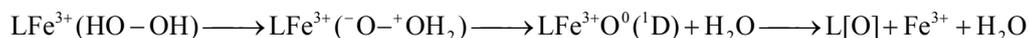
Моносахарид D-глюкоза не образует в водном растворе с ионами железа (III) специфических окрашенных комплексов, но, предположительно, координирует ионы Fe^{3+} гидроксильными группами. Добавление пероксида водорода сопровождается нагреванием раствора до 40–45 °С. Водный раствор моносахарида, не содержащий ионов железа и молекул окислителя, даёт 12 ^{13}C -ЯМР-сигналов (в скобках указан знак интенсивности по DEPT-135): 60,62(–); 60,76(–); 69,56(+); 69,62(+); 71,32(+); 71,46(+); 72,79(+); 74,14(+); 75,75(+); 75,79(+); 92,03(+); 95,84(+) ppm. Удвоение сигналов 6 атомов углерода обусловлено присутствием в растворе двух аномеров D-глюкопиранозы (α и β). Добавление H_2O_2 в возрастающих количествах к раствору с ионами Fe^{3+} сопровождалось равномерным снижением интенсивности 12 исходных сигналов без изменений их сдвигов с пропорциональным нарастанием интенсивности единственного нового сигнала со сдвигом 166,05 ppm, не проявлявшегося в спектрах DEPT-135 – сигнала четвертичного углеродного атома неорганической угольной кислоты. Таким образом, протекает экзотермическая реакция полного окисления D-глюкопиранозы:



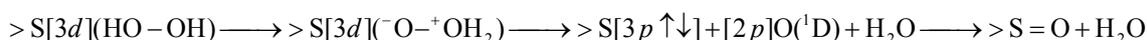
Антибиотик бензилпенициллин в форме натриевой соли самопроизвольно окисляется пероксидом водорода в водном растворе. Данные ЯМР-спектроскопии свидетельствовали в пользу S-окисления сульфидного фрагмента в сульфоксид или сульфон [4]. Предполагается оксидно- ^1D -оксеноидный механизм оксигенирования сульфидного атома серы [4].

Неорганический тиосульфат (гипосульфит) $S_2O_3^{2-}$ самопроизвольно окисляется пероксидом водорода в водном растворе со значительным тепловым эффектом, генерируя гидросульфат, сульфат и раствор Вакенродера – смесь политионатов [7]. Термодинамически аргументируется нерадикальная кинетика процесса, протекающего, предположительно, по окислительно- 1D -оксеноидному механизму [7].

Заключение. Результаты с индикатором, витамином и глюкозой обосновывают, что комплексы ионов железа (III) с окисляемыми лигандами обладают HPS-активностью. При этом ионы Fe^{3+} активируют молекулы H_2O_2 , а лиганды (L) утилизируют интермедиаты, предположительно, атомы $O(^1D)$:



Результаты с антибиотиком и тиосульфатом показывают, что входящие в молекулярный состав атомы серы в восстановленной степени окисления ответственны за HPS-активность, предположительно, через поляризацию H_2O_2 при участии вакантных $3d$ -орбиталей атомов S и S-окисгенирование сочетанием вакантных $2p$ -орбиталей атомов $O(^1D)$ и неподеленных электронных пар на $3p$ -орбиталях атомов S:



Можно обосновать наиболее общую структурно-функциональную основу HPS-активности: одновременное наличие в молекуле участков, активирующих H_2O_2 (генерирующих интермедиаты), и участков, окисляемых образующимися частицами. В этом случае вещество при взаимодействии с метаболическим пулом пероксида водорода генерирует и тут же утилизирует промежуточные формы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sies H. Hydrogen Peroxide as a Central Redox Signaling Molecule in Physiological Oxidative Stress: Oxidative Eustress // *Redox Biology*. – 2017. – Vol. 11. – P. 613–619.
2. Jomova K., Valko M. Advances in Metal-Induced Oxidative Stress and Human Disease // *Toxicology*. – 2011. – Vol. 283, N 2–3. – P. 65–87.
3. Lü J.M., Lin P.H., Yao Q., Chen C. Chemical and Molecular Mechanisms of Antioxidants: Experimental Approaches and Model Systems // *Journal of Cellular and Molecular Medicine*. – 2010. – Vol. 14, N 4. – P. 840–860.
4. Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G., Minakova T.S. Substantiation for Oxywater Zwitterions and Singlet Oxygen Atoms Generation from Hydrogen Peroxide Molecules in Aqueous Solutions // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Химия*. – 2018. – Т. 10, № 4. – С. 44–59.
5. Chumakov A.A., Kotelnikov O.A., Slizhov Yu.G. Oxidation of Ferric Xylenol Orange Chelates by Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution: Conception of Oxygen Singlet Atoms Generation from Hydrogen Peroxide // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2018. – Т. 61, № 2. – С. 15–22.
6. Чумаков А.А., Котельников О.А., Слизов Ю.Г. Исследование селективности гидропероксидного окисления комплекса железа (III)-пиридоксина в водном растворе // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2018. – Т. 8, № 1. – С. 9–18.
7. Чумаков А.А., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г. Термодинамическое обоснование нерадикального механизма окисления тиосульфата (гипосульфита) пероксидом водорода в водном растворе // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. – 2019. – Т. 62, № 3. – С. 22–29.

**СКОРОСТИ ВЫГОРАНИЯ ОРГАНОВОДОУГОЛЬНЫХ ТОПЛИВ ИЗ УГЛЕЙ
И ОТХОДОВ ИХ ОБОГАЩЕНИЯ**

Д.П. Шабардин

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. П.А. Стрижак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

E-mail: dpshabardin@mail.ru

**BURNOUT RATES OF FUEL SLURRIES CONTAINING PETROCHEMICALS, COALS AND COAL
PROCESSING WASTE**

D.P. Shabardin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Dr. P.A. Strizhak

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

E-mail: dpshabardin@mail.ru

***Abstract.** In this paper, we determined the conditions and characteristics of the nucleation of the combustion front and its spread over the surface of droplets of suspension fuels, their prepared coal and coal enrichment waste. Studies have been conducted on the example of single droplets of fuel suspensions placed in a model combustion chamber using a robotic mechanism. The main variable parameters: initial diameter of drops is 1–2 mm; component composition of the fuel. The influence of these parameters on main characteristic is established: burnout front propagation velocity (corresponds to the burnout rate of the fuel). It is shown that under the conditions studied, these characteristics may change several times. This result is very important, as it illustrates the wide possibilities of adapting fuel combustion systems to the required conditions and the fuel compositions used. The experiments made it possible to distinguish the dominant influence of the liquid combustible component on the burnout rate of the fuel slurry droplets. This characteristic of the process can change 2-3 times with the addition of even 15–25% of waste oil. From the dependencies obtained in the experiments performed, it was concluded that the burning rates of fuel suspensions prepared on the basis of different grades of coal and coal preparation and processing wastes are almost identical in adequate conditions. This result illustrates the feasibility of involving coal preparation wastes in the fuel and energy cycle.*

Введение. В настоящее время актуальной задачей является развитие топливных технологий, использующих вместо дорогих традиционных энергоресурсов (угля, мазута, газа) доступные для многих регионов мира топливные композиции на основе отходов угле- и нефтепереработки. Известны результаты экспериментальных и теоретических исследований основных энергетических, экологических и технико-экономических индикаторов сжигания топливных суспензий (ВУТ и ОВУТ) из отходов углеобогащения [1]. В качестве неисследованных до настоящего времени остались условия и характеристики процессов зарождения и распространения фронта выгорания по поверхности капли топливной суспензии. Цель работы – экспериментальное определение скоростей выгорания капель органоводоугольных топлив на основе углей и отходов их переработки и обогащения [2].

Материалы и методы исследования. Подготавливались суспензии ВУТ и ОВУТ (табл. 1) на основе коксующегося угля и отхода его обогащения (фильтр-кека). Такие отходы формируются на

обогащительных комбинатах в больших объемах (по минимальным оценкам 10–15% обогащаемого угля переходит в отход) и, как правило, складываются в отвалы или бункеры для хранения. Для углеобогащительных фабрик фильтр-кеки являются некондиционным продуктом, однако их можно использовать вторично для выработки энергии, поскольку они содержат значительную долю углерода. Фильтр-кеки имеют влажность 40–60%, гранулометрический состав 80–100 мкм. Такие технологические свойства позволяют считать фильтр-кеки готовым ВУТ. Используемые в данном исследовании угольные компоненты получены с фабрик «Северная» и «Черниговская-Коксовая» Кемеровской области. В качестве жидкого горючего компонента выбрано отработанное турбинное масло, как типичный отход производственной деятельности энергопредприятий.

Таблица 1

Исследованные суспензии

ВУТ		ОВУТ	
CWS 1	55% уголь коксующийся, 45% вода	CWSP 1	50% уголь коксующийся, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло
CWS 2	100% влажный фильтр-кек коксующегося угля	CWSP 2	90% влажный фильтр-кек коксующегося угля, 10% отработанное турбинное масло
CWS 3	55% уголь слабоспекающийся, 45% вода	CWSP 3	50% уголь слабоспекающийся, 40% вода, 10% отработанное турбинное масло
CWS 4	100% влажный фильтр-кек слабоспекающегося угля	CWSP 4	90% влажный фильтр-кек слабоспекающегося угля, 10% отработанное турбинное масло

Для определения скорости выгорания использовался экспериментальный стенд (рис. 1а). Схема процесса приведена на рис. 1б. При обработке результатов экспериментов использовалось выражение [3]: $V_b = D_d^2 / \tau_b$, где V_b – скорость выгорания, мм²/с; D_d – диаметр капли, мм; τ_b – время полного выгорания, с.

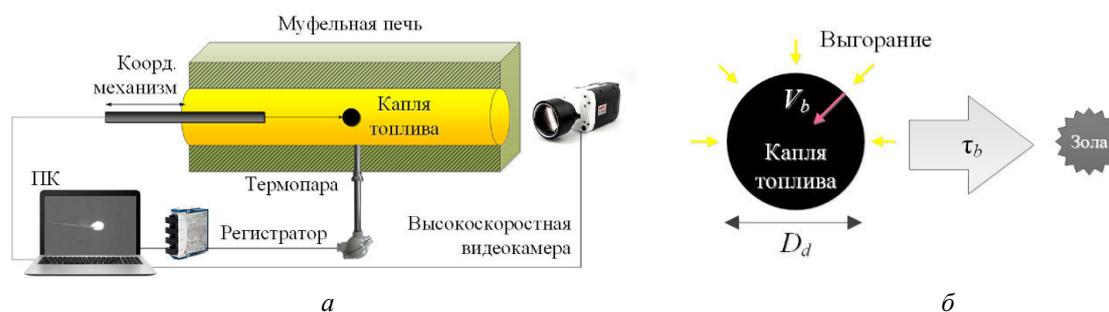


Рис. 1. Схема вычисления скорости выгорания капли топливной суспензии

Исследование скоростей выгорания. Зависимости скорости выгорания капель ВУТ и ОВУТ от их размеров приведены на рис. 2. Также показаны аналогичные зависимости для капель суспензии, полученных в [3]. Скорость выгорания исследованных в [3] суспензий практически не зависела от размера капель и контролировалась, в основном, диффузией кислорода к топливу. В настоящей работе скорости выгорания ОВУТ зависят от размеров капель (рис. 2б), а скорости выгорания ВУТ зависят от размеров капель в меньшей степени (рис. 2а). Этот результат обусловлен влиянием скоростей испарения жидкого горючего компонента на условия формирования горючей парогазовой смеси вблизи поверхности капли топлива. Зависимости скоростей выгорания топливных суспензий от температуры являются экспоненциальными. Их можно объяснить Аррениусовскими зависимостями скоростей

газофазного и гетерогенного выгорания компонентов топлив. В среднем, скорость сгорания капли ОБУТ увеличивалась на 30–55% при возрастании размера капли в диапазоне 1–2 мм.

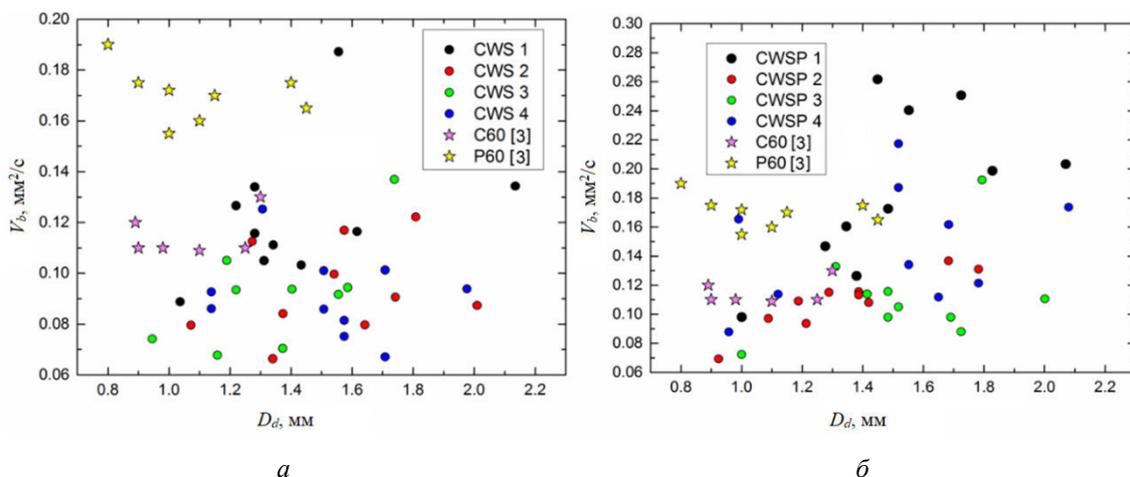


Рис. 2. Типичные скорости выгорания капель исследованных композиций ВУТ (а) и ОБУТ (б) при варьировании размеров капель и температуре в камере сгорания $T_g \approx 750$ °С

Заключение. По результатам проведенных экспериментальных исследований можно сформулировать несколько рекомендаций для снижения инерционности зажигания и увеличения скорости выгорания суспензионных топлив:

- добавление масла в суспензию приводит к дроблению капли (интенсификация эффекта «микровзрывов»). Как следствие, снижаются инерционность зажигания и длительность выгорания;
- увеличение доли нефтепродукта ведет к увеличению скорости выгорания;
- для уменьшения времени задержки зажигания и длительности выгорания целесообразно уменьшать размеры капель;
- увеличивать температуру в камере сгорания целесообразно для уменьшения времени задержки зажигания, но не для увеличения скорости выгорания;
- увеличить скорость выгорания капель ВУТ можно за счет использования в качестве добавки угольного компонента высокого качества (в частности, низкозольного угля). Аналогичный результат достигается и при добавлении в суспензию жидкого горючего компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Glushkov, D.O., Shabardin, D.P., Strizhak, P.A., Vershinina, K.Yu. Influence of organic coal-water fuel composition on the characteristics of sustainable droplet ignition // Fuel Processing Technology. – 2016. – Т. 143. – С. 60–68.
2. Vershinina, K.Yu., Shabardin, D.P., Strizhak, P.A. Burnout rates of fuel slurries containing petrochemicals, coals and coal processing waste // Powder Technology. – 2019. – Т. 343. – С. 204–214.
3. Zhu, M., Zhang, Z., Zhang, Y., Liu, P., Zhang, D. An experimental investigation into the ignition and combustion characteristics of single droplets of biochar water slurry fuels in air // Appl Energy. – 2017. – Т. 185. – С. 2160–2167.

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ДНК-АПТАМЕРОМ, СПЕЦИФИЧНЫМ К БЕЛКУ-ОНКОМАРКЕРУ**

Д.О. Шарко, Е.Ю. Готовцева, Д.М. Ежов

Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. А.В. Шабалина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail:lorindell.29@yandex.ru

**STUDY OF ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF A GOLD ELECTRODE MODIFIED BY A DNA-
APTAMER SPECIFIC TO A TUMOR MARKER**

D.O. Sharko, E.Yu. Gotovtseva, D.M. Ezhov

Scientific Supervisor: Dr. A.V. Shabalina

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

E-mail:lorindell.29@yandex.ru

***Abstract.** Golden disc electrode was modified with an aptamer LC-29 specific to a lung cancer tumor marker. Mercaptoethanol was used as an additional blocking agent. The electrochemical behavior of bare and modified electrodes (Au/MET, Au/LC-29, and Au/LC-29/MET) was investigated. It was found that aptamer and MET alone block the electrode surface, but decreased the electron transfer resistance. Electrode modification with both LC-29 and MET led to a low repeatability of the results. Thus, an optimization of the immobilization procedure is required.*

Введение. Электрохимические сенсоры биологических объектов, в том числе – онкомаркеров, на основе ДНК-аптамеров достаточно интенсивно развиваются в настоящее время [1]. ДНК-аптамеры, специфичные к разным онкомаркерам, имеют различную структуру, форму, свойства и рабочую конформацию. В данной работе изучался аптамер LC-29, специфичный к онкомаркеру рака легкого, разработанный научной группой А.С. Кичкайло из КрасГМУ, г. Красноярск. Ранее нами было показано, что данный аптамер присутствует на поверхности планарных золотых электродов не в виде монослойного покрытия, а островковыми структурами. В данной работе для исключения фактора влияния особенностей субстрата, было предложено использовать золотые дисковые электроды. Целью данной работы являлось изучение электрохимического поведения золотого электрода, покрытого аптамером, специфичным к белку онкомаркеру рака легкого и определение направления дальнейшей работы по созданию электрохимического аптасенсора на основе LC-29.

Экспериментальная часть. Электрохимические измерения проводились на электрохимической станции СН-600 (СН Instruments, США). Индикаторный золотой дисковый электрод ($d=2$ мм), хлоридсеребряный электрод сравнения и платиновая пластина помещались в дегазированный аргоном раствор фонового электролита (фосфатная буферная смесь, pH=7,4) или 0,025 М эквимольный раствор $K_{3,4}[Fe(CN)_6]$. Использовались методы циклической вольтамперометрии (ЦВА) со скоростью изменения потенциала 50 мВ/с и спектроскопия электрохимического импеданса при изменении частоты в диапазоне 1-100000 Гц. Чистый золотой электрод шлифовался и обрабатывался смесью серной кислоты и

пероксида водорода. Далее проводилась иммобилизация дополнительного блокирующего агента – меркаптоэтанола (МЭТ, электрод Au/MET) или аптамера (Au/LC-29) выдерживанием электрода под каплей соответствующего раствора (1 мМ и 1 мкМ, соответственно) в течение 20 часов при 4°C и 100% влажности. Для приготовления электрода Au/LC-29/MET электрод последовательно выдерживался под раствором аптамера, а затем МЭТ по 20 часов.

Результаты и обсуждение. На рис. 1а приведены ЦВА, полученные для чистого и модифицированных электродов в растворе редокс-медиатора. На всех вольтамперограммах наблюдаются пики окисления и восстановления. Самые низкие величины пиков наблюдаются для электрода, покрытого аптамером. Для Au disc и Au/LC-29/MET пики окисления близки по величине, а пик восстановления для модифицированного электрода выше (то же для слоя МЭТ). Более высокие токи восстановления могут объясняться дополнительной адсорбцией окисленного редокс-медиатора в присутствии слоев МЭТ или LC-29/МЭТ.

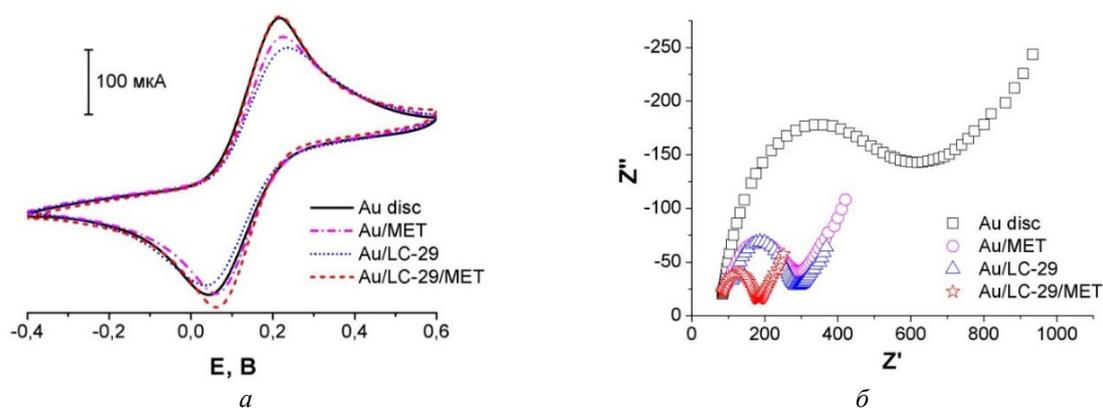


Рис. 1. (а) ЦВА и (б) годографы импеданса, полученные в эквимольном растворе гексацианоферратов (II) и (III) калия в фосфатном буфере (рН 7,4) для электродов Au disc, Au/MET, Au/LC-29, LC-29/MET.

Величины электроактивной поверхности, рассчитанные по пику окисления (уравнение Рэндлса-Шевчика) приведены в Таблице 1. Можно отметить падение $S_{эл-акт}$ при покрытии электрода МЭТ или аптамером, однако в случае совместного применения, величина электроактивной поверхности близка к таковой для чистого электрода. То есть, присутствие МЭТ или LC-29 блокирует поверхность электрода, а совместное присутствие – нет. Возможно, выдерживание модифицированного аптамером электрода под раствором МЭТ в течение 20 часов приводит к реструктуризации слоя аптамера, снижению его блокирующей способности и падению воспроизводимости структуры слоя (высокая ошибка определения $S_{эл-акт}$). На рис. 1б приведены годографы импеданса электродов, полученные в растворе редокс-медиатора. Можно заметить, что сопротивление переноса электронов через границу раздела электрод/раствор (диаметр полукруглой части годографа) уменьшается при введении модифицирующих слоев. Присутствие органических молекул на поверхности электрода сказывается на его емкостных характеристиках. По ЦВА в фоновом электролите были рассчитаны величины общей емкости $C_{общ}$ электродов (таблица 1). Обращают на себя внимание высокие величины погрешностей определения общей емкости. Для определения емкости двойного электрического слоя (ДЭС), были получены годографы импеданса в отсутствие редокс-медиатора (рис.2). Графический расчет $C_{ДЭС}$ для изучаемых электродов [2] позволил получить данные, приведенные в таблице 1. На рис. 3 приведена гистограмма

величин емкостей; $C_{ДЭС}$ увеличена десятикратно. Видно, что несмотря на значительную разницу в величинах $C_{общ.}$ и $C_{ДЭС}$, тенденция сохраняется – максимальное значение наблюдается для электрода Au/LC-29/MET, затем Au/MET, Au/LC-29 и Au disc.

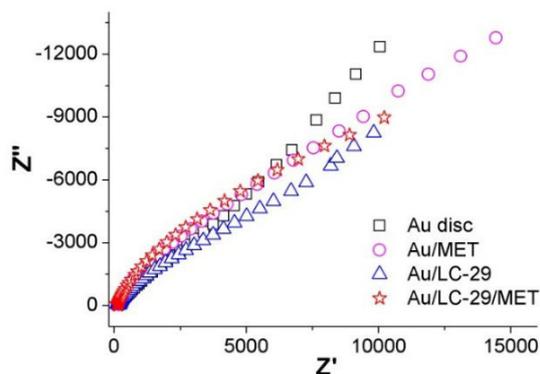


Рис. 2. Годографы импеданса, полученные в фоновом электролите (фосфатный буфер, pH 7,4) для электродов Au disc, Au/MET, Au/LC-29, LC-29/MET.

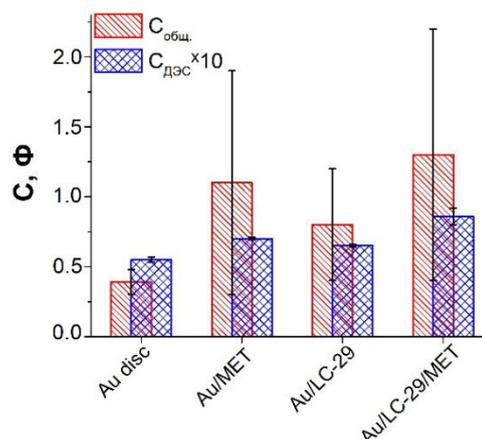


Рис. 3. Гистограммы распределения величин общей емкости и емкости ДЭС для электродов Au disc, Au/MET, Au/LC-29, LC-29/MET.

Таблица 1

Величины электроактивной поверхности и емкости для чистого и модифицированного электродов.

Образец	$S_{эл-акт}, \text{см}^2$	$C_{общ}, \text{Ф}$	$C_{ДЭС}, \text{Ф}$
Au	$(4,9 \pm 0,4) \times 10^{-2}$	$(3,9 \pm 0,9) \times 10^{-5}$	$(5,5 \pm 0,2) \times 10^{-6}$
Au/MET	$(3,8 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(1,1 \pm 0,8) \times 10^{-4}$	$(7,0 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
Au/LC-29	$(3,6 \pm 0,3) \times 10^{-2}$	$(8 \pm 4) \times 10^{-5}$	$(6,5 \pm 0,1) \times 10^{-6}$
Au/LC-29/MET	$(4,6 \pm 0,9) \times 10^{-2}$	$(1,3 \pm 0,9) \times 10^{-4}$	$(8,6 \pm 0,6) \times 10^{-6}$

Выводы. Таким образом, обнаружено, что присутствие аптамера или МЭТ на поверхности электрода ведет к частичной блокировке поверхности, однако снижает сопротивление переноса электрона через границу раздела электрод/раствор. В то же время, модифицирование электрода последовательно аптамером и МЭТ приводит к плохо воспроизводимым результатам по определению электроактивной поверхности и общей емкости, однако дает самое высокое значение емкости ДЭС. Следовательно, для продолжения работ по созданию электрохимического аптасенсора на основе данного аптамера процедура модифицирования электрода аптамером LC-29 и МЭТ должна быть оптимизирована.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации (МК-5284.2018.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Li F., Yu Z., Han X., Lai R.Y. Electrochemical aptamer-based sensors for food and water analysis: A review // *Analytica Chimica Acta*. – 2019. – V. 1051. – P. 1–23.
- Formisano N., Bhalla N., Wong L.C.C., Di Lorenzo M., Pula G., Estrela P. Multimodal electrochemical and nanoplasmonic biosensors using ferrocene-crowned nanoparticles for kinase drug discovery applications // *Electrochemistry Communications*. – 2015. – V. 57. – P. 70–73.

**ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА
НА БИОДЕГРАДАЦИЮ ПОЛИМЕРА В СОСТАВЕ КОМПОЗИТА**

А.С. Шляхтун¹, Е. Шаповалова¹

Научный руководитель: профессор, д.м.н. Е.Г. Чурина^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

²Сибирский государственный медицинский университет,

Россия, Томск, Московский тракт, 2, 634055

e-mail: lonelynw59@gmail.com

**THE EFFECT OF SURFACE'S PROPERTIES ON BIODEGRADATION OF POLYMER-
COMPOSITE MATERIAL'S POLYMER MATRIX**

A.S. Shlyahatun¹, Ye. Shapovalova¹

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Ye.G. Churina^{1,2}

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

²Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky trakt, 2, 634055

e-mail: lonelynw59@gmail.com

Abstract. *Polymer composite materials are nowadays well-known as outstanding constructive materials and widely used both for industrial processing and daily needs. Fields of their application are growing extremely fast. But in some cases, strictly specific properties are required, and that's the case of medical stuff, especially made for in vivo use. Not so many polymers are suitable to operate inside the living organism, e.g., polylactic acid(PL), for which different types of fillers are possible in sight of what medical goal exactly is set. PL filled with inorganic biocompatible calcium phosphate(hydroxiapatite, HA) is perspective for bone regeneration but composites with different components' ratio would behave different. According to some sources [1], cells' interactions with the material's surface is determined by its energetic potential and charges. In this study, we provide the investigation of surfacial and biochemical properties of pure PL and composites consisting of: 90 % PL, 10 % HA(K1); 70 % PL, 30 % HA(K3) – and reveal possible correlations in these properties.*

Введение. За последние несколько десятилетий полимерные композиционные материалы(ПКМ) благодаря своим уникальным свойствам зарекомендовали себя наилучшим образом как конструкционные материалы и получили широкое применение как в производственно-технологических процессах, так и в быту, и сферы их использования расширяются стремительно. Однако в случае биомедицины возникает необходимость в строго определенном комплексе свойств, особенно в аспектах, связанных с внедрением в живой организм (*in vivo*). В числе полимеров, применимых в подобных условиях — полимолочная кислота, или полилактид(ПЛ), для которого возможны различные типы наполнителей в зависимости от преследуемых целей. ПЛ, наполненный неорганическим фосфатом кальция(гидроксиапатитом ГА), является перспективным материалом для регенерации костных тканей, но композиты различных составов будут с высокой долей вероятности действовать отлично друг от друга и вызывать различный отклик. Согласно литературным данным [1], взаимодействие клеток с поверхностью материалов определяется ее

энергией и локальными зарядами (количеством и силой активных центров). Целью данной работы является исследование поверхностных и биомедицинских свойств чистого ПЛ и ПКМ состава 90 % ПЛ, 10 % ГА(К1) и 70 % ПЛ, 30 % ГА(К3) и выявление возможных корреляций между этими свойствами.

Материалы и методы. Получение ПКМ и подготовку образцов проводили по методике [2]. Использовали ГА в виде мелкодисперсного порошка и ПЛ (исходная молекулярная масса (ММ) 130000) в виде волокон в соотношении 90% мас. ПЛ и 10% мас. ГА(К1) и 70% мас. ПЛ и 30% мас. ГА(К3).

Исследовали кислотно-основные центры поверхности, отражающие реакционную способность поверхности в донорно-акцепторных взаимодействиях, при помощи индикаторного метода Гаммета [3].

Моноцитарные макрофаги выделяли из тромболейкоцитарной массы условно здорового донора по методике, описанной Грачевым А.Н., Кжышковской Ю.Г. и др., с применением двойного центрифугирования и магнитной сепарации для выделения CD14⁺ клеток [4]. Полученные клетки культивировали на предварительно стерилизованных в этиловом спирте образцах материалов при различных видах стимуляции: NS (отсутствие стимуляции), IL4 (противовоспалительная стимуляция), IFN (провоспалительная стимуляция) — в течение 24 дней в среде углекислого газа при 37 °С.

Результаты. На поверхности ПКМ присутствуют 4 основных типа активных центров, которые можно отнести как к кислотам (группы OH⁻), так и к основаниям Бренстеда (-Ö, -PO₄³⁻) [5]. Кислоты Льюиса в ПКМ представлены в основном компонентами ГА и в виде ионов Ca²⁺, C⁴⁺, P⁴⁺. Концентрации активных центров на поверхности ПКМ и поверхностная энергия закономерно снижаются по мере увеличения доли полимерной компоненты, что замедляет процесс формирования нового кальций-фосфатного слоя, отвечающего восстановлению костной ткани.

В ходе исследования поверхностной энергии установили, что максимум ее соответствует ГА (рис. 1.). Поверхностная энергия ПЛ минимальна; поверхностная энергия композитов возрастает с увеличением доли ГА. Повышение поверхностной энергии может позитивно сказаться на биосовместимости и возможности практического использования материалов в качестве имплантатов [1], соответственно, большими перспективами обладает композит состава К3.

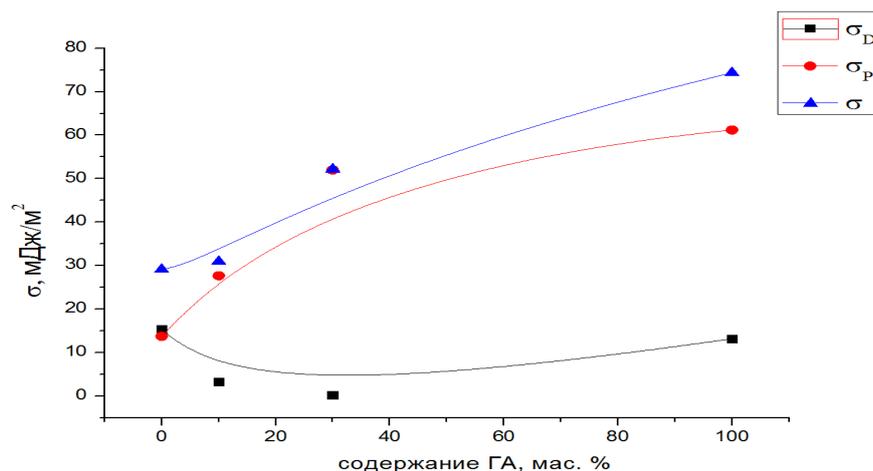


Рис. 1. Зависимость дисперсионной (σ_D), полярной (σ_P) и полной (σ) поверхностной энергии изучаемых материалов от содержания ГА

Исследование биодegradации показало, что чистый ПЛ в отсутствие стимуляций разлагается с наибольшей скоростью. Также у всех материалов наблюдается тенденция заметно более медленного

разложения нестимулированных образцов по сравнению со стимулированными как про-, так и противовоспалительно (рис. 2.). К3 демонстрирует аномальный характер относительных изменений ММ при различных стимуляциях, что может быть связано с максимальными показателями его поверхностных свойств по сравнению с прочими исследуемыми материалами.

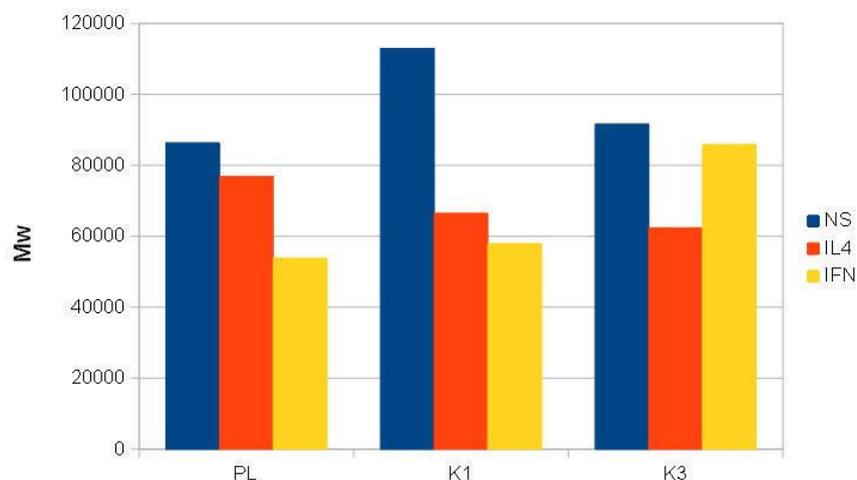


Рис. 2. Изменение молекулярной массы ПЛ и композитов под действием стимулированных моноцитов

Заключение. Согласно полученным данным, наибольшей поверхностной энергией и концентрацией поверхностных активных центров в линейке композиционных материалов обладает композит состава К3, что отражается на процессе его биodeградации. К3 характеризуется наименьшей скоростью разложения при провоспалительной стимуляции, а также демонстрирует характер изменения ММ в пределах одного типа образца, отличный от образцов другого состава, что коррелирует с его пиковым положением на кривой поверхностной энергии.

Исследование выполнено в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ: проект № 8.1.23.2018, мероприятие 8.1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Треушников В.М. Основы создания биосовместимых и биостойких полимерных имплантатов (обзор) // СТМ. – 2015. – Т. 7., № 3. – С. 149–171.
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. – С. 114-120.
3. Сычев М.М. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. – СПб: Химиздат, 2016. – 276 с.
4. Грачев А.Н. Выделение моноцитов из крови человека для изучения влияния факторов внешней среды на иммунитет // Бюллетень Московского общества испытателей природы. – 2009. – Т. 114., № 3. – С. 291–296.
5. Иконникова К.В. Теория и практика рН-метрического определения кислотноосновных свойств поверхности твердых тел: учебное пособие. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 85 с.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ $Fe@SiO_2$ И $Fe_xO_y@SiO_2$ С.В. Юнакова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Т.И. Изаак

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: sophia_yunakova@mail.ru**SOL-GEL METHOD FOR THE PREPARATION OF NANOPARTICLES OF $Fe@SiO_2$ AND $Fe_xO_y@SiO_2$** S.V. Yunakova

Scientific Supervisor: Docent, Ph.D., T.I. Izaak

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

E-mail: sophia_yunakova@mail.ru

***Abstract.** This work is devoted to the preparation of magnetic nanoparticles of Fe and Fe_xO_y , coated with silica by the Stober method. The were investigated of the composition, surface, particle size of the obtained materials.*

Введение. В настоящее время для разработки лекарственных препаратов с таргетным действием начинают использовать аптамеры – фрагменты однонитевой РНК или ДНК, которые могут образовывать уникальные трехмерные структуры, позволяющие им связываться только с определенными мишенями, что создает основу для разработки эффективных диагностических и терапевтических препаратов. Также растет интерес к созданию комплексов клетка-аптамер-магнитная наночастица, которыми можно будет управлять посредством направленного воздействия магнитного поля. В качестве магнитных наночастиц могут использоваться частицы железа, либо его оксидов. Но, к сожалению, возникают проблемы с токсичностью и способностью присоединяться аптамерам к поверхности магнитного носителя. Поэтому актуальной задачей является получение магнитных частиц с функциональными покрытиями для биосовместимости и присоединения биологических агентов. Потенциально, одним из таковых является диоксид кремния.

Цель работы состояла в получении магнитных частиц железа и его оксида, покрытых оболочкой диоксида кремния, а также в исследовании структуры и морфологии полученных материалов.

Материалы и методы исследования. Для получения магнитных наночастиц, покрытых диоксидом кремния, использовали процесс, предложенный Stober [1]. Для этого брали навески Fe_xO_y (средний размер частиц 140 нм) и Fe (средний размер частиц 120 нм) массой 0,015 г добавляли 3 мл дистиллированной воды и помещали образцы на 15 минут в ультразвуковую ванну для диспергирования. Затем добавляли этанол и воду в соотношении 4:1, 5 мл аммиака и снова помещали образцы в ультразвуковую ванну на 15 минут. После добавляли 1 мл тетраэтоксисилана (ТЭОС). Полученный раствор постоянно перемешивали в течении 5 часов при температуре 40°C. После этого конечный продукт магнитно отделяли и промывали с помощью этанола.

Состав полученных материалов исследовали с помощью ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием в области спектра от 400 до 4500 cm^{-1} на приборе Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Образцы исследовали методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Морфология поверхности полученных частиц оценивалась с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) на приборе VEGA3 SBH TECKAN.

Результаты. Согласно данным ИК-спектроскопии в спектре исходного нанопорошка Fe_xO_y наблюдается характерный пик (рис. 1а), соответствующий фазе магнетита, Fe_3O_4 (610 см^{-1}), а также сигналы, соответствующие фазе $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ ($516, 430\text{ см}^{-1}$). Таким образом, исходный порошок является смесью двух фаз Fe_3O_4 и $\alpha\text{-}Fe_2O_3$, последняя из которых преобладает. При нанесении диоксида кремния сигналы, соответствующие фазе $\alpha\text{-}Fe_2O_3$ ($524, 432\text{ см}^{-1}$) сохраняются. Также наблюдается образование плеча в области 572 см^{-1} , и пика в области 470 см^{-1} , которые соответствуют фазе Fe_3O_4 , то есть после обработки количество фазы Fe_3O_4 увеличивается. В спектре появляются полосы валентных колебаний силоксановых мостиков и немостиковых силанольных групп, характерные для SiO_2 ($1197, 1070, 950\text{ см}^{-1}$, соответственно).

Что касается материалов на основе Fe, после нанесения диоксида кремния, в ИК-спектре появляются полосы, характерные для SiO_2 ($1180, 1088, 944\text{ см}^{-1}$), а также пики, характерные для Fe_3O_4 ($563, 466\text{ см}^{-1}$) (рис. 1б). То есть при нанесении диоксида кремния в щелочной среде в обоих случаях образуется фаза магнетита, Fe_3O_4 . Данная фаза не сказывается отрицательно на качестве конечного продукта, так как обладает хорошими магнитными свойствами.

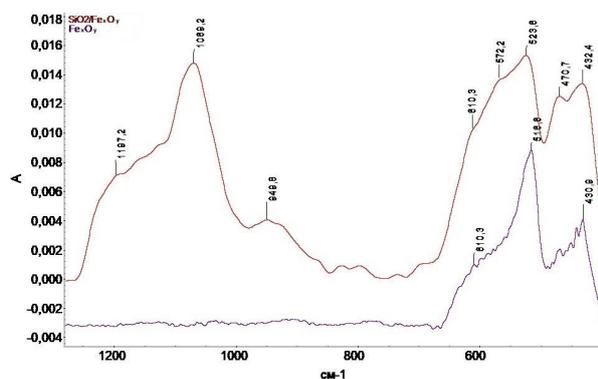


Рис. 1а. ИК-спектры полученных магнитных частиц на основе Fe_xO_y и исходного материала

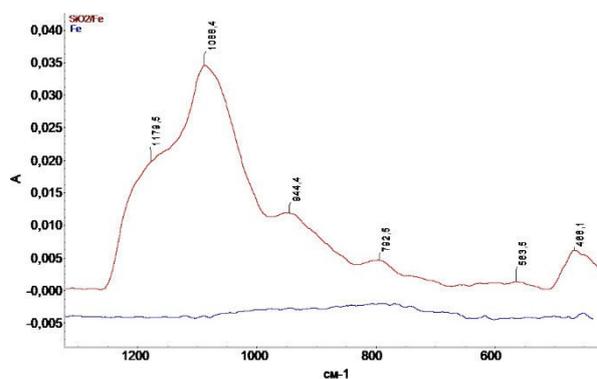


Рис. 1б. ИК-спектры полученных магнитных частиц на основе Fe и исходного материала

На рисунках 2а, 2б, 2в, 2г представлены СЭМ изображения оксида железа, оксида железа покрытого оболочкой диоксида кремния, железа и железа покрытого оболочкой диоксида кремния соответственно. Согласно данным СЭМ образцы представляют собой рыхлый порошок, представленный структурными сферическими единицами. У исходных нанопорошков железа и оксида железа средний размер частиц составил 120 и 140 нм соответственно. Средний размер частиц железа покрытых оболочкой диоксида кремния составил 125 нм, а частиц оксида железа, покрытых оболочкой диоксида железа 160 нм.

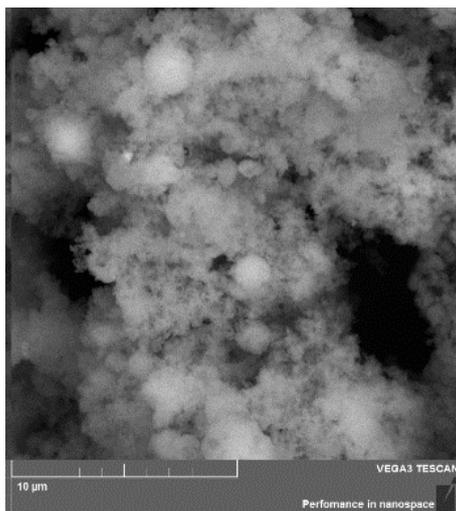


Рис. 2а. СЭМ изображение Fe_xO_y

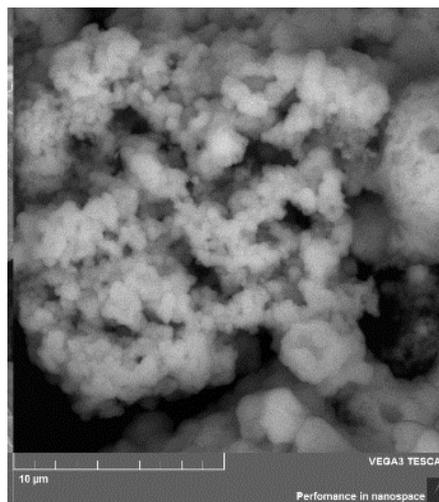


Рис. 2б. СЭМ изображение Fe_xO_y/SiO_2

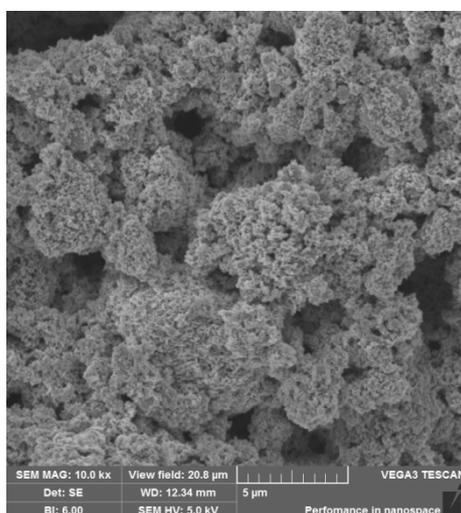


Рис. 2в. СЭМ изображение Fe

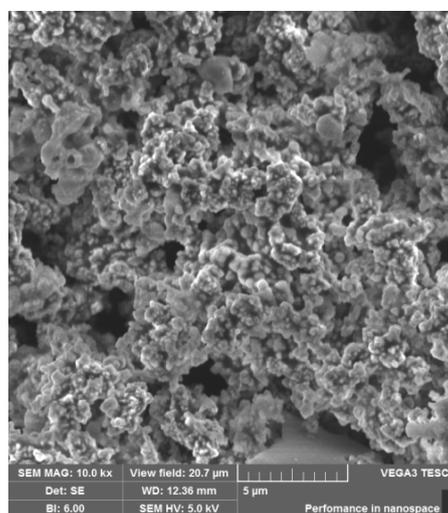


Рис. 2г. СЭМ изображение Fe/SiO_2

Заключение. Метод Stober а является подходящим для покрытия поверхности железа и оксида железа диоксидом кремния. В процессе нанесения агрегаты средний размер частиц увеличивается незначительно. Благодаря магнитному отделению полученных наночастиц от золя и последующего их промывания, методом ИК-спектроскопии доказано, что полученные наночастицы покрыты оболочкой диоксида кремния. При нанесении оболочки диоксида кремния в обоих случаях образуется фаза магнетита, Fe_3O_4 . Интенсивность сигналов характерных для SiO_2 выше у полученных образцов на основе железа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lavanya Khanna, Garima Gupta, S.K. Tripathi. Effect of size and silica coating on structural, magnetic as well as cytotoxicity properties of copper ferrite nanoparticles // Materials Science & Engineering C. -2019. – No 97. - pp. 552-566.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕЗОННЫХ УСЛОВИЙ НА КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ ВО МХЕ-ТРАНСПЛАНТАТЕ PYLAISIA POLYANTHA**

Ю.А. Яковлева, К.М. Гусвицкий, Н.С. Рогова

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Н.К. Рыжакова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: kair220597@gmail.com

**STUDY OF SEASONAL IMPACT ON ACCUMULATION OF CHEMICAL ELEMENTS IN MOSS-
TRANSPLANT PYLAISIA POLYANTHA**

J.A. Yakovleva, K.M. Gusvitskii, N.S. Rogova

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph. D. in Physics and Mathematics N.K. Ryzhakova

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

E-mail: kair220597@gmail.com

***Abstract.** The current study presents the results of an investigation on the effect of seasonal conditions on the concentrations of chemical elements in samples of epiphytic moss *Pylaisia Polyantha* transplanted into the urban area. The study was conducted in the summer and winter periods at two sites that differ in the level of anthropogenic stress. The concentration of 23 chemical elements were determined using neutron activation analysis. It is shown that seasonal conditions do not affect the metabolic processes in the epiphytic moss-transplant *Pylaisia Polyantha*. Seasonal dependence of the content of chemical elements, which concentrations exceed the background values, was observed.*

Введение. Биомониторинг с помощью мхов – метод, при котором мхи используются как индикаторы загрязнения атмосферного воздуха. Существует пассивный и активный биомониторинг. При активном биомониторинге мхи трансплантируют с чистых территорий на исследуемую. Несмотря на большое количество публикаций и продолжительное использование метода трансплантации, до сих пор существует ряд нерешенных вопросов, в том числе в достаточной степени не изучено влияние сезонных условий на концентрации химических элементов в трансплантированных мхах [1, 2]. Целью данного исследования является изучение влияния сезонных условий на концентрации химических элементов в образцах-трансплантатах эпифитного мха *Pylaisia Polyantha*.

Экспериментальная часть. Исследование проведено в летний и зимний периоды на территории города Томска. Отбор мхов *Pylaisia Polyantha* проведен в мае и октябре на экологически чистом участке, расположенным на расстоянии 50 км и более от населенных пунктов; образцы мха отбирали с коры тополей на высоте 1 м.

Для исследования влияния сезонных условий на концентрации химических элементов в образцах-трансплантатах на территории г. Томск были выбраны 2 участка, отличающиеся уровнем техногенной нагрузки. Один участок (участок А) расположен в городском микрорайоне. С одной стороны этого участка находится автомагистраль с интенсивным движением, с другой стороны - частные дома с печным отоплением. Другой участок (участок Б) располагается в лесопарковой зоне вдали от автодорог и

предприятий. Планшеты со мхом крепили с помощью металлических скоб к коре тополей и берез на высоте 1,5 м. На первом этапе исследования планшеты в количестве 29 штук разместили в июне; время экспозиции в летний период составило 19 недель. На втором этапе исследования планшеты в количестве 18 штук разместили в октябре; период экспозиции в зимний период составил 30 недель. В исследуемых образцах мха определены концентрации 23-ти химических элементов: As, Ba, Br, Ca, Ce, Co, Cr, Cs, Fe, Hf, La, Lu, Mo, Nd, Rb, Sb, Sc, Sm, Sr, Th, U, Yb, Zn.

Концентрации химических элементов во мхах-трансплантатах зависят от трех факторов – метаболизма растений, загрязнения атмосферы и периода экспозиции. Очевидно, при концентрациях, сопоставимых с фоновыми, влияние загрязнения воздуха и период экспозиции отсутствует.

Результаты. Сначала рассмотрим те элементы, концентрации которых в пределах погрешности измерений не превышают верхние границы фонового диапазона: As, Ba, Br, Ca, Ce, Cr, Fe, La, Mo, Nd, Rb, Sm, Sc, Sr, Zn. Концентрации этих элементов для летнего и зимнего периода примерно одинаковы, откуда следует, что процессы жизнедеятельности мхов не зависят от сезонных условий.

Далее рассмотрим элементы, чьи концентрации превышают фоновые, что свидетельствует о влиянии антропогенных факторов и о возможном влиянии периода экспозиции. К их числу относятся следующие элементы: Co, Cs, Hf, Lu, Sb, Th, U, Yb (Рис.1,2). Ранее проведенные нами исследования, показали, что в трансплантированных мхах *Pyloisia Polyantha* накопление происходит в основном в течение первых двух месяцев. В нашем исследовании время экспозиции было значительно больше и составляло примерно от 5 (летний период) до 7,5 (зимний период) месяцев. Поэтому анализ влияния сезонных условий на процесс накопления химических элементов проведены с точки зрения наличия на двух исследуемых участках антропогенных факторов. На участке А концентрации всех выше перечисленных элементов, исключая Hf, для зимнего периода больше, чем для летнего. Этот результат можно объяснить тем, что вблизи этого участка находятся частные дома с печным отоплением. Для Hf наоборот, концентрации для летнего периода оказались выше. Повышенное содержание Hf в летний период обусловлено тем, что этот рассеянный в земной коре элемент содержится в частицах пыли, которая в большом количестве присутствует в атмосферном воздухе вблизи автомагистрали с интенсивным движением.

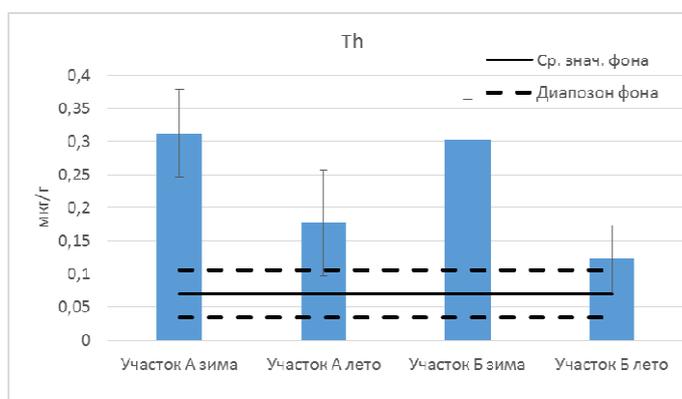


Рис.1 Средние значения и среднеквадратичные отклонения концентраций Th для двух участков и двух периодов наблюдения, мкг/г

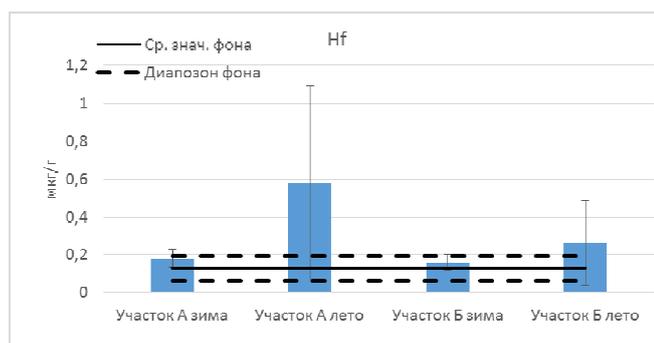


Рис.2 Средние значения и среднеквадратичные отклонения концентраций Hf для двух участков и двух периодов наблюдения, мкг/г

На участке Б обнаружены повышенные концентрации только для Lu, Th и Cs. Содержание Lu в зимний и летний период примерно одинаково и совпадает с содержанием этого элемента на участке А в летний период (Рис.3). Отсюда можно сделать вывод о том, что в зоне влияния Томск-Северской промышленной агломерации, где располагаются выбранные участки, в атмосферном воздухе содержатся повышенные концентрации Lu. Содержание Th и Cs наблюдается больше в зимний период, что скорее всего связано с отопительным сезоном.

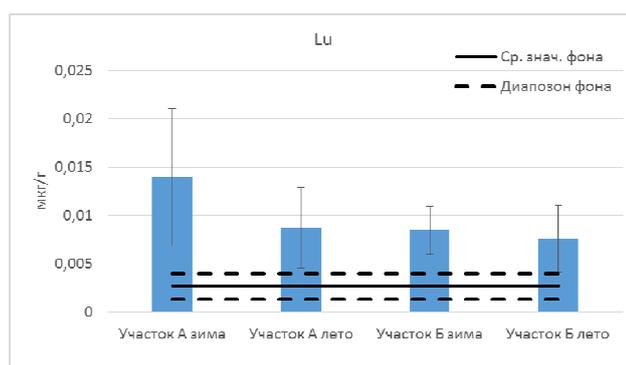


Рис.3 Средние значения и среднеквадратичные отклонения концентраций Lu для двух участков и двух периодов наблюдения, мкг/г

Заключение. В результате проведенных исследований показано что: 1) сезонные условия не влияют на метаболизм эпифитного мха *Pylaisia Polyantha*; 2) с помощью эпифитного мха-трансплантата *Pylaisia Polyantha* можно проводить сезонные оценки уровня загрязнения атмосферного воздуха; 3) выявлен постоянный источник загрязнения Lu в северо-восточной части города Томска.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ares A, Aboal JR, Carballeira A, Giordano S, Adamo P, Fernández J.A. Moss bag biomonitoring: a methodological review // *Sci Total Environ* – 2012. – № 432 – С 143–158.
2. Gailey F.A.Y., Lloyd O.L. Methodological investigations into low technology monitoring of atmospheric metal pollution: Part 1 – The effects of sampler size on metal concentrations // *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*, - 1986. – Т. 12(1). – С 41–59.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ГОРНЫХ ТОРФОВ

О.А. Ялбачева

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

Горно-Алтайский государственный университет,

Россия, Республика Алтай, г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1, 649000

E-mail: Oksano4ka05.96@gmail.com

FEATURES OF THE STRUCTURE OF HUMIC ACIDS OF MOUNTAIN PEAT.

O.A.Yalbatcheva

Scientific Supervisor: associate Professor, c.ch.n., G.V. Larina

Gorno-Altai state University, Russia, Republic of Altai, St. Lenkina, 1, 649000

E-mail: Oksano4ka05.96@gmail.com

Abstract. The article considers the physico-chemical properties of peat mining and peculiarities of composition and structure of humic acids of peat.

Введение. Торфяные ресурсы Горного Алтая привлекают внимание как сырьевой потенциал туристско-рекреационной территории, которая обладает значительным разнообразием растительных ресурсов, однако является практически не изученной относительно запасов регионального торфа.

Приоритетные направления развития Республики Алтай – это сельское хозяйство, рекреация и туризм. Обширная область использования гуминовых препаратов на основе торфа предопределяет изучение физико-химических характеристик торфа и его целевых компонентов, в частности, гуминовых кислот.

Экспериментальная часть. Общее количество кислых функциональных групп определяли баритовым методом, количество карбоксильных групп – ацетатным методом. Степень разложения определяли по ГОСТ 28545-89, зольность - ГОСТ 11305-83, обменную кислотность (pH_{KCl}) - ГОСТ 11623-89, гидролитическую кислотность (H_T) – ГОСТ 27894.1-88, сумму поглощенных оснований (S_0) определяли по методу Каппена-Гильковица.

Результаты. Общетехнические характеристики исследованных торфов Горного Алтая характеризуются разнообразием свойств, что определяется условиями генезиса горных болот и проявлением высотной поясности, орографии, мезо- и микроклиматических характеристик различных физико-географических провинций исследуемого горного региона [1].

Таблица 1

Общетехнические и агрохимические характеристики торфов Республики Алтай

Тип торфа/число проб	R; A	Обменная кислотность pH_{KCl}	Гидролитическая кислотность H_T	Сумма поглощенных оснований S_0
	%			
Алтайская горная область				
Переходный, 18	5-60; 11,9	4,3	30,8	103,0
Алтайская горная область				
Низинный, 47	10-65; 34,0	6,1	21,1	178,2
Европейская часть России [9]				

Верховой	-	2,8-5,9	95	15-80
Низинный	-	2,8-7,4	40	65-200

R – степень разложения торфов; A – зольность торфов

Характерной особенностью состава ГК горных торфов является величина соотношения Н/С, которая больше 1: отношения Н/С изменяются в пределах от 1,05 (осоковый низинный) до 1,46 (древесно-осоковый низинный). Для гуминовых кислот горных торфов отношение О/С достаточно узкое и смещено в сторону меньших значений: 0,2 – 0,6. Основное количество ГК характеризуется атомными отношениями О/С от 0,4 до 0,46. Таким образом, элементный состав фактически всех изучаемых образцов гуминовых кислот Горного Алтая характеризуется более высоким содержанием С и Н относительно ГК торфов Западной Сибири [2]. Закономерности изменения этой характеристики косвенно позволяют предположить снижение степени конденсированности ароматических фрагментов ГК, увеличение в их составе доли гидроароматических структур.

В ГК горных торфов, независимо от типа торфа и его ботанической принадлежности в составе функциональных групп преобладают СООН группы; их содержание находится в пределах 2,7-3,5 мг-экв/г. По данным Дементьевой Т.В. [2] общее содержание кислых функциональных групп в препаратах ГК Западной Сибири составляет 3,93-7,62 мг-экв/г. Содержание –СООН групп в ГК западносибирских торфов изменяется в пределах 1,10-2,86 мг-экв/г, содержание фенольных гидроксидов составляет от 2,83 до 6,50 мг-экв/г.

Таблица 2

Содержание кислых функциональных групп в торфяных гуминовых кислотах, мг-экв/г

Вид торфа; тип торфа; глубина залегания, см	СООН	ОН	Σ	R, %	A, %
Кутюшская торфяная экосистема					
Ангустифолиум-торф ; В; (25-50)	3,1	1,5	4,6	15	17,9
Балтикум-торф; В; (125-150)	2,7	2,0	4,7	10	5,3
Балтикум-торф; В; (100-150)	3,2	1,1	4,3	5-10	
Айгулакская торфяная экосистема					
Осоковый торф, П (125-150)	3,0	2,1	5,1	35	
Турочакская торфяная экосистема					
Древесно-осоковый торф, Н (0-100), ГК не очищенные	3,2	0,1	3,3	20	13,7
Древесно-осоковый торф, Н (0-100), ГК очищенные (НСI)	3,3	2,0	5,3	20	5,2
Древесно-осоковый торф, Н (0-100), ГК очищенные (НСI, HF)	3,5	5,2	8,7	20	2,3

Примечание: Σ - сумма карбоксильных и фенольных групп; В – верховой; П – переходный; Н – низинный; R – степень разложения торфа; A – зольность торфа.

Нашими исследованиями установлено возрастание количества фенольных групп до 5,2 мг-экв/г у очищенных гуминовых кислот. Указанное связано с удалением ионов металлов и освобождением функциональных групп, в результате содержание фенольных –ОН групп преобладает над –СООН группами, аналогично, что было отмечено для ГК Западной Сибири и Центральной части России. Невысокое содержание кислых кислородсодержащих групп в составе гуминовых кислот горных торфов удовлетворительно согласуется с результатами элементного анализа исследуемых ГК. Для большинства ГК характерно повышенное содержание углерода в структуре ГК: 57 % - 62 % и пониженное содержание

кислорода: от 20 до 40 %, что объясняется влиянием различных биогеохимических условий формирования торфов в условиях высотной поясности горного региона.

По данным ИК-спектроскопии содержание общих гидроксильных групп во всех ГК, независимо от типа и вида торфа преобладает над ароматическими фрагментами (табл.3). В ГК низинных торфов ароматические структуры преобладают над карбонильными группами и их функциональными производными (указанные относительные спектральные коэффициенты A_{1720}/A_{1630} и A_{1225}/A_{1630} меньше единицы).

Для ГК переходного балтикум-торфа характерно низкое содержание углеводных и спиртовых фрагментов: спектральные коэффициенты $A_{1030}/A_{1630} - 0,69$ и $A_{1030}/A_{2920} - 0,63$; $-OH$ группы (A_{3400}/A_{1630}) и алкильные фрагменты (A_{2920}/A_{1630}) содержатся в приблизительно равных количествах с ароматическими структурами.

Таблица 3

Соотношение оптических плотностей полос поглощения при определенных длинах волн в гуминовых кислотах торфа по данным ИК-спектроскопии

Торфяное мест-ние; глубина, см	A_{3400}/A_{1630}	A_{1720}/A_{1630}	A_{1225}/A_{1630}	A_{1030}/A_{1630}	A_{2920}/A_{1630}	A_{3400}/A_{2920}	A_{1720}/A_{2920}	A_{1225}/A_{2920}	A_{1030}/A_{2920}
Баланацкое (250-275), осоковый, Н	1,40	0,82	0,60	1,61	0,95	1,47	0,86	0,63	1,69
Кутюшское (100-150), балтикум, П	1,06	0,99	0,85	0,69	1,09	0,97	0,91	0,78	0,63
Чойское (100-125), папорт, Н	1,04	0,89	0,71	0,96	0,95	1,09	0,94	0,75	1,01

Заключение. Получены новые данные о фрагментном составе гуминовых кислот исследуемых торфов Горного Алтая. В результате сравнительной характеристики особенностей элементного органического состава гуминовых кислот и данных ИК-спектроскопии выявлены особенности и отличительные признаки фрагментного состава гуминовых кислот горных торфов. ГК характеризуются наличием развитой алифатической части макромолекул и пониженной степенью ароматизации. Выявленные особенности элементного и фрагментного состава ГК исследуемых торфов имеют непосредственную взаимосвязь с ботаническим составом растений-торфообразователей, а также со степенью разложения торфа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ: Гос. задание № 2016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ларина Г.В., Кайзер М.И., Шурова М.В. Физико-химические свойства горных торфов // Болота и биосфера: материалы Всероссийской с междунар. участием IX школы молодых ученых (14-18 сентября, 2015 г, г. Владимир). Иваново: ПресСто, 2015. - С. 225-230.
2. Дементьева Т.В. Характеристика органического вещества торфа и оценка его биохимической устойчивости как основа рационального использования торфяных почв. Томск, 2000. Автореф. дис.к. с.-х. наук., 2008. – 23 с.

ГЕЛЕОБРАЗНЫЕ ТОПЛИВА НА ОСНОВЕ МАСЛОНАПОЛНЕННЫХ КРИОГЕЛЕЙ

О.С. Яшутина, А.Г. Нига́й

Научный руководитель: к.ф-м.н. Д.О. Глушков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: yashutina1993@mail.ru

GEL FUEL BASED ON OIL-FILLED CRYOGELS

O.S. Yashutina, A.G. Nigay

Scientific Supervisor: PhD D.O. Glushkov

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

E-mail: yashutina1993@mail.ru

***Abstract.** In the present study, the method was developed for the preparation of oil-filled cryogels based on an aqueous solution of polyvinyl alcohol. The manufacture and application of gel fuels in the pellets or briquettes form is a promising direction to solve the problems of fire hazard reduction and waste oils disposal and other combustible liquid petroleum origin waste. In the research process the stress-strain properties, ignition process pattern of gel fuels based on oil-filled cryogel were established.*

Введение. В настоящее время во всем мире охране окружающей среды уделяется пристальное внимание. Среди большого разнообразия источников загрязнения наиболее опасное влияние на экологическую обстановку оказывают промышленные отходы, особенно жидкие, нефтяного происхождения [1]. Помимо негативного влияния на экосистему такие отходы характеризуются высокой пожарной опасностью. Последствиями загрязнения являются токсичное действие на живые организмы, деградация растительных покровов, попадание токсичных элементов нефтепродуктов в водоемы, в том числе в пласты подземных вод питьевого назначения. Загрязнения такого рода носят долговременный характер, а рекультивация и устранение последствий являются дорогостоящими [2]. Одним из перспективных направлений решения этой проблемы является приготовление гелеобразных топлив на основе горючих жидкостей [3, 4]. Такие топлива имеют преимущества по сравнению с исходными горючими жидкостями в аспектах экологической безопасности и охраны окружающей среды: низкая чувствительность к ударам, трению и электростатическим разрядам; низкая вероятность случайного воспламенения, так как процесс зажигания является контролируемым и может быть предотвращен; возможность длительного хранения; в случае утечки или разлива выделяется малый объем горючих паров; гибкая упаковка; простота транспортировки; низкий уровень зольности. Целью данной работы является разработка методики приготовления маслonaполненных криогелей, исследование физико-механических характеристик топливных пеллет разного компонентного состава на основе маслonaполненных криогелей, изучение характеристик зажигания и закономерностей физико-химических процессов, протекающих в течение индукционного периода.

Приготовление маслonaполненных криогелей. Для приготовления образцов топлива использовали распространенные, достаточно типичные компоненты: 1) дисперсионная среда – водные

растворы ПВС Kuraray Poval® 15-99, вязкость 4% (DIN 53015) – 13,4 мПа·с, степень гидролиза – 99,2%, остаточное содержание ацетила – 0,8% (Kuraray Co., Ltd, Япония); 2) дисперсная фаза – масло индустриальное И-40А (ГОСТ 20799-88, Россия); 3) эмульгатор – Tween® 80, полиоксиэтилен (20) сорбитан моноолеат (Вектон, Россия).

Процесс приготовления маслonaполненных криогелей состоял из трех основных этапов. На первом этапе порошок ПВС растворяли в воде с помощью лопастной мешалки с частотой вращения вала 500 об./мин. В результате было получено два образца водного раствора ПВС с массовыми концентрациями последнего 5% и 10% (р-р ПВС-1, р-р ПВС-2). На втором этапе готовили масляную эмульсию. Для повышения стабильности эмульсий, обеспечивающей однородность структуры криогеля, применяли эмульгатор (ПАВ). На третьем этапе для изготовления образцов топливных пеллет полученные эмульсии с разными концентрациями компонентов заливали в цилиндрические формы (диаметр 20 мм, высота 20 мм) и замораживали, размораживали при температурах минус 20 °С, 20°С соответственно в течение 12 часов не менее 15 раз. Составы приготовленных топливных композиций: № 1: 100% р-р ПВС-1; № 2: 78% р-р ПВС-1 + 20% масло + 2% ПАВ; № 3: 58% р-р ПВС-1 + 40% масло + 2% ПАВ; № 4: 48% р-р ПВС-1 + 50% масло + 2% ПАВ; № 5: 38% р-р ПВС-1 + 60% масло + 2% ПАВ; № 6: 18% р-р ПВС-1 + 80% масло + 2% ПАВ; № 7: 100% р-р ПВС-2; № 8: 78% р-р ПВС-2 + 20% масло + 2% ПАВ; № 9: 58% р-р ПВС-2 + 40% масло + 2% ПАВ; № 10: 48% р-р ПВС-2 + 50% масло + 2% ПАВ; № 11: 38% р-р ПВС-2 + 60% масло + 2% ПАВ; № 12: 18% р-р ПВС-2 + 80% масло + 2% ПАВ; № 13: 100% масло.

Характеристики топливных эмульсий и пеллет. В ходе анализа выявлено, что основной причиной нестабильности приготовленных эмульсий является процесс отстаивания, при котором вследствие разницы плотностей жидкостей капли масла всплывают и отделяются от водной фазы. Установлено, чем ниже содержание масла в эмульсии, тем интенсивнее происходит отстаивание. Таким образом, с точки зрения технологии приготовления пеллет гелеобразных топлив на основе маслonaполненных криогелей наиболее предпочтительным является использование эмульсий с содержанием дисперсной фазы не менее 50% или с более высокими концентрациями полимера в дисперсионной среде. В настоящей работе для описания реологического поведения масляных эмульсий использована модель Гершеля-Балкли. Установлено, что водные растворы ПВС ведут себя как типичные ньютоновские жидкости.

Для пеллет гелеобразного топлива выполнены исследования физико-механических характеристик. Чем меньше содержание масла в топливе и выше концентрация ПВС в водном растворе, тем выше упругость пеллет при прочих идентичных условиях. Отличие модулей упругости пеллет на основе 5%-ного и 10%-ного растворов ПВС с разной концентрацией масла составляет 27–71%. Установлено, что введение масла в полимерную матрицу криогеля ведет к уменьшению предела прочности топливного пеллета. Отличие пределов прочности пеллет на основе 5%-ного и 10%-ного растворов ПВС с разной концентрацией масла составляет 85–80% (от 16 до 2,5 кПа – 5% ПВС; от 60 до 11 кПа – 10% ПВС).

Характеристики зажигания и горения гелеобразного топлива. Основные характеристики исследуемого процесса (времена задержки зажигания и предельные температуры окружающей среды, необходимые для зажигания гелеобразного топлива) приведены на рис. 1. Установлено, что для маслonaполненных криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта минимальная температура окружающей среды, необходимая для зажигания образцов массой 10 мг, составляет около 550 °С (рис. 1).

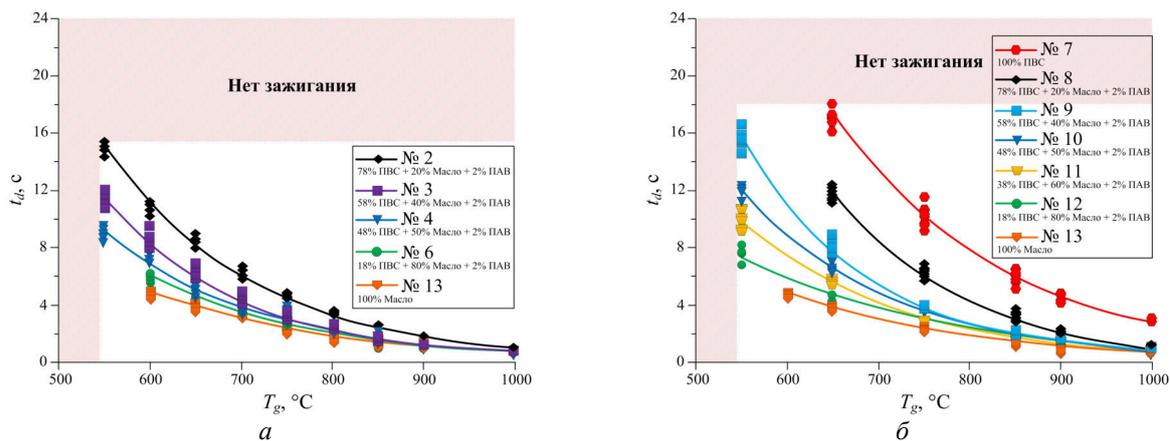


Рис. 1. Времена задержки зажигания капель масла в исходном состоянии и группы образцов гелеобразного топлива: а – криогели на основе 5%-ного раствора ПВС; б – криогели на основе 10%-ного раствора ПВС

Меньшие значения t_d характерны для капель масла в исходном состоянии (рис. 1). Зажигание аналогичных по массе образцов гелеобразного топлива происходит при более длительной задержке по времени. Времена задержки зажигания в зависимости от условий нагрева (температура воздуха 550–1000 °С) и от компонентного состава гелеобразного топлива изменяются в диапазоне 0,5–16 с.

Заключение. В результате выполненного исследования характеристик топливных пеллет, закономерностей и характеристик процесса зажигания показано, что приготовление гелеобразных топлив на основе маслонаполненных криогелей является перспективным направлением утилизации жидких горючих отходов нефтяного происхождения.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда [грант № 18-13-00031].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Z., Adams M., Walker T.R. Are exports of recyclables from developed to developing countries waste pollution transfer or part of the global circular economy? // Resources Conservation and Recycling. – 2018. – Vol. 136. – P. 22–23.
2. Косулина Т.П., Антониади Д.Г., Литвинова Т.А., Цокур О.С. Перспективные направления ликвидации загрязнения окружающей среды нефтесодержащими отходами на объектах нефтедобычи // Нефтяное хозяйство. – 2017. – Т. 11. – С. 149–152.
3. Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Бондалетов В.Г., Дебердеев Р.Я. Маслонаполненные криогели на основе растворов поливинилового спирта // Вестник казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17., № 15. – С. 130–134.
4. Манжай В.Н., Фуфаева М.С., Егорова Л.А. Топливные брикеты на основе мелкодисперсных частиц кокса и криогелей поливинилового спирта // Химия твердого топлива. – 2013. – Т. 1. – С. 44–47.

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

[САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#) Национального исследовательского Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Направление 04.00.00 «Химия», 72 ч.

Модульная структура обучения:

Модуль 1: Новые подходы в получении и исследовании функциональных материалов

Модуль 2: Методы исследования структуры, состава и физико-химических свойств функциональных материалов

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:

- способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты (ПК-1);
- владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2);
- готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований (ПК-3);
- способность участвовать в научных дискуссиях и представлять полученные в исследованиях результаты в виде отчетов и научных публикаций (стендовые доклады, рефераты и статьи в периодической научной печати) (ПК-4).

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ и зарубежья. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Томского регионального центра коллективного пользования и на базе структурных подразделений [САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#).

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Курзина Ирина Александровна, д.ф.-м.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ, директор [САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#), e-mail kurzina99@mail.ru.

Координатор программы: Мицкевич Юлия Сергеевна, менеджер учебного офиса [САЕ «Институт «Умные материалы и технологии»](#), e-mail yanson1@mail.ru.

АДРЕС

Россия, Томская обл., 634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 49 (химический факультет ТГУ). Запись по [ссылке](#).

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

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

Том 2. Химия

Издано в авторской редакции

Компьютерная верстка *С. А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ