МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

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

26–29 апреля 2022 г.

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Volume 2. Chemistry

Abstracts
XIX International Conference of students, graduate students
and young scientists

April 26–29, 2022

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

FIRMITAS · UTILITAS · VENUSTAS ТГАСУ

ТУСУР TUSUR UNIVERSITY
Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ТОМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Томск 2022

УДК 501:004(063)
ББК 72:32.81л0
П27

П27 **Перспективы развития фундаментальных наук** : сборник трудов XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 26–29 апреля 2022 г.) : в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2022. – 275 с.

ISBN 978-5-4387-1083-7 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1081-3

Сборник содержит труды участников XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Перспективы развития фундаментальных наук», представленные на секции «Химия».

Предназначен для студентов, аспирантов, молодых ученых и преподавателей, специализирующихся 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 978-5-4387-1083-7 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1081-3

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2022

Tomsk International Science Program (TISP)
«Molecular engineering»





The program is related to biological systems engineering. With the application of the concepts and methods of biology (and, secondly, physics, chemistry, mathematics and computer science) to solve actual problems related to the sciences of living organisms or their applications, using analytical and synthetic methodologies of engineering. Biological engineering mainly uses the rapidly developing field of molecular biology and chemoinformatics to study and develop the applications of living organisms.

Studying under this educational program is carried out in the form of full-time studying, including online studying and distance learning technologies. The program is based on problem-based learning (PBL) approach, which is more effective than traditional way of education. Students will actively acquire knowledge and skills needed for your career prospects, your future. With PBL, students are solving complex, interdisciplinary and real-life academic problems.

Full-time form of education

Duration of study - 4 years

Areas of professional activity: healthcare, food industry, chemical, chemical-technological production, cross-cutting professional activities in industry

Study language - English

Tuition fees: 289,510 rubles a year

Admission exams: 2 exams, of which mathematics (mandatory) and a choice of chemistry, physics or computer science. Taking exams online from January to August 2022

Program Application Deadlines: January 10 - August 20, 2022. Application Link https://admissions.tsu.ru/

Objective of the program: Training of a specialist in the field of molecular engineering, capable of conducting applied research focused on development for a specific task of the enterprise. The program is aimed at training specialists with good mathematical, chemical, biological and IT fundamental background.

Basic disciplines: chemistry, biology, bioinformatics, biochemistry, mathematics, computer science and basic programming, metabolomics, organic synthesis, biomaterials science, applied medical biotechnology, large workshop on medical biotechnology.

The objects of professional activity of graduates are: microorganisms, cellular structures of animals and plants, viruses, enzymes, biologically active chemicals; devices and equipment for studying the properties of used microorganisms, cellular structures and substances obtained with their help in laboratory and industrial conditions; plants and equipment for biotechnological processes; means of quality control of raw materials, semi-finished products and finished products. The field of activity of graduates extends from the creation of artificial organs using technical means or the search for ways to grow organs and tissues using regenerative medicine methods to compensate for reduced or lost physiological functions (biomedical engineering) and to the development of genetically modified organisms, for example, agricultural plants and animals (genetic engineering), as well as molecular design of compounds with desired properties (chemoinformatics, protein engineering, engineering enzymology).

Places for internships for students and subsequent employment of graduates:

Pharmaceutical companies, biotechnology companies, Research Medical Centers, scientific laboratories. Graduates of the undergraduate program can continue their studies at the master's program at TSU or other universities. From the 4th year there is a selection for the double degree program (TSU-France, ParisTech University) «Translational chemical and biomedical technologies» of the master's level.

tisp.tsu.ru/apply/

tisp_tsu

tisp.tsu

tsuTISP

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Химический факультет

САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

АВТОНОМНАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИОМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Направление подготовки	Химия
Факультет	Химический факультет
Форма обучения	Смешанный формат обучения
Продолжительность программы	2 года
Язык обучения	Русский
Бюджетные места	20

Условия приёма

Приём на первый курс магистратуры проводится на конкурсной основе по заявлениям лиц, имеющих высшее образование. Победители и призеры олимпиад «Магистр ТГУ», «Химия биотехнологий», «Я - профессионал» имеют возможность получить максимальный балл за вступительный экзамен.

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

Магистерская программа включает возможность обучения по программе двойного диплома совместно с университетом Chimie ParisTech (Франция). За период обучения по одной программе магистратуры можно получить дипломы двух Университетов, углублено освоить курсы химической технологии и инженерии материалов.

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММЫ

- Обучение на базе научных центров ТГУ и Томского НИЦМ, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)
- Ведущие зарубежные и российские специалисты
- Индивидуальная образовательная траектория
- Более 30% учебных дисциплин составляют курсы по выбору
- Виртуальные лаборатории Labster (Технический университет Дании)
- Востребованность специалистов по трансляционным химическим и биомедицинским технологиям

КЛЮЧЕВЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ ПРОГРАММЫ

- **Основы общей иммунологии**
- **Введение в медицинскую биологическую химию**
- **Молекулярные методы в биомедицинских исследованиях**
- **Основы клеточной биологии и диагностики клеточных систем**
- **Химические технологии в медицине**
- **Основы биоинформатики**
- **Биоматериаловедение**
- **Прикладная биоинформатика**
- **Физико-химические методы анализа органических соединений и фармацевтических субстанций**
- **Молекулярная онкология**

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, egshapovalova@yandex.ru**
Заявки оставляйте на сайте: **chembiomed.ru или через telegram-бота @smti_tsu_bot**

chembiomed.ru **chembiomed**





ВЕДУЩИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛИ



Курзина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы;
д.ф-м.н., доцент, заведующая базовой кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.



Кжышковска 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 Иммунитета 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, и. о. руководителя отделения неотложной кардиологии, профессор кафедры кардиологии ФПК и ППС СибГМУ, в. н. с. 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 Wilhlems University, Muenster Руководитель блока инновационных материалов для регенеративной медицины, Мюнстер, Германия

Westfälische Wilhelms-Universität Münster · Universität Heidelberg · Universiteit Leiden · Chimie ParisTech · Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук · ИФАР · АЛФАРМ ООО «АЛФАРМ» (г. Москва)

Solagift · Арт-Лайф · Фармконтракт группа компаний · ОРГАНИКА · ЛПиКМ · Лаборатория трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины · Лаборатория физико-химических методов анализа · BIOCAD Biopharmaceutical Company

Инженер-технолог

Инженер-разработчик

Инженер-исследователь



СОРБЕНТЫ • ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА • НАНОСТРУКТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ • НОВЫЕ ТИПЫ МАТЕРИАЛОВ
ЭЛЕКТРОННЫЙ УЧЕБНЫЙ КУРС • ВИРТУАЛЬНЫЕ ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Дополнительная профессиональная образовательная программа профессиональной переподготовки по теме

«МЕТОДЫ РАЗРАБОТКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ ДЛЯ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА»

- Основана на компетентностном подходе
- Использует вариативно-модульный принцип построения образовательного процесса
- Выбор модуля обеспечивает формирование требуемых профессиональных компетенций
- Содержание программы разработано в соответствии с потребностями предприятий-производителей катализаторов и сорбентов.

Руководитель программы:
Курзина Ирина Александровна
Kurzina99@mail.ru
Томский государственный университет
САЕ Институт «Умные материалы и технологии»
г. Томск, пр. Ленина, 36

National Research Tomsk State University

SM&T САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

ФОНД ИНФРАСТРУКТУРНЫХ И ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫХ ПРОГРАММ
Группа РОСНАНО

г. Томск

СОДЕРЖАНИЕ

ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
С.И. Решетников 12

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АПТАМЕРОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TINI
С.Г. Аникеев, А.В. Шабалина, В.В. Столяров 13

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АМГ5-AL_3ER
А.А. Ахмадиева, Н.И. Кахидзе, А.П. Хрусталев 16

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С P- И D-ЭЛЕМЕНТАМИ
М.В. Ашмарина 19

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ
О.А. Баженова 22

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ
К.А. Безухов, А.А. Клопотов, Г.Г. Волокитин 25

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА: АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ КАТАЛИЗАТОРА
Н.В. Бессонова 28

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛБЕНЗОТИАЗОЛ-2-ТИОНА
Д.А. Бирюков, И. Ameличкин, В.С. Соловьев 31

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЛИ Al_2O_3 В АЛЮМИНАТНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ СОСТАВА $CaOxAl_2O_3$, АКТИВИРОВАННЫХ Eu^{3+}, НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
Т.М. Ботвина 34

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ 3D БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ИМПЛАНТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИДРОКСИАПАТИТОМ
В.С. Бочаров, Г.Е. Дубиненко 37

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛОРИМЕТРИИ ЦИФРОВОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ
С.К. Брагина 40

ВОЗДУШНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА НАНЕСЕННОГО ОКСИДА МАГНИЯ
А.С. Брайко 43

ВОЗДУШНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ЛИНЕЙНЫХ СКОРОСТЕЙ ПОДАЧИ РЕАГЕНТОВ 0,73 -2,28 М/С
А.С. Брайко 46

ВЛИЯНИЕ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА
А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть 49

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРООБРАЗУЕЩЕЙ ДОБАВКИ НА КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mo-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ
Ж.Б. Будаев, А.А. Степанов 52

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЁННОГО ВОЛОКНАМИ БАЗАЛЬТА
В.Д. Валихов, А.П. Хрусталёв 55

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ ИЗ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ КОЛЛАГЕНОМ 1 ТИПА И ПРОТЕИНАТОМ СЕРЕБРА
А.В. Владимирова 58

PULSED E-BEAM IRRADIATION TO MODULATE DRUG RELEASE FROM POLYMERIC FIBERS
A.A. Volokhova 61

ИЗМЕНЕНИЕ ОБРАЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИГНАЛОВ С РОСТОМ ЧИСЛА ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В SP-ICP-MS
О.А. Галицкая 64

ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ НА КАТАЛИЗАТОРЕ 5Pd-2Bi/Al_2O_3 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ
С.А. Гулевич, М.А. Ковтунов 67

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАРБИДОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ
А.А. Гумовская, А.И. Кокорина, П.Н. Кононенко 70

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ
А.А. Прач, Д.С.Дабаева, А.А. Волов 73

ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В СОКОВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ CUPRAC (CU (II) – NC – ПММ)
А.А. Дамзина, Я.Е. Ермолаев 76

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТРУЫ СПЕКАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКА СИСТЕМЫ Y_2O_3-$A1_2O_3$, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ
Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин 79

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СМЕСИ HF-TI-C-N-B
Н.С. Евсеев, А.Е. Матвеев, П.Ю. Никитин 82

СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ AL+ALN В СПУТНОМ ТЕЧЕНИИ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА
Н.С. Евсеев, А.Е. Матвеев, П.Ю. Никитин1 85

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ ИЗ ДИАТОМИТА И ДРУГИХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
А.В. Зубков, Е.В. Евдокимова, А.С. Савельева 88

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИНЖЕКЦИИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА В РАЗЛИЧНЫЕ ОБЛАСТИ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА
Д.А. Зуза 91

ИССЛЕДОВАНИЕ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ ПОСРЕДСТВУ КАЛЬЦИЕВЫХ КАНАЛОВ
П.И. Зырянова, У.В. Носкова, А.О. Пивень, С.А. Уласевич 94

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД ZN И AL, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II)-ИОНАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД
Н.П. Иванов, Э.С. Колодезников, Е.К. Папынов 97

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ
К.И. Казанцева, В.М. Макарова 100

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ С ГЛИОКСАЛЕМ
Л.Е. Каличкина, Д. В. Новиков 103

ВЛИЯНИЕ КРУПНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ AL-ER НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ AL-MG
Н.И. Кахидзе, И.Л. Синкина, М.А. Ефремов 106

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
Е.С. Ковальская, Д.Е. Воткина 109

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В КОСТНОЙ ТКАНИ
С.И. Коннова 112

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ТОНКОГО СЛОЯ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ ПРИМЕСЕЙ
В.Д. Курбатова 115

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $MgAl_2O_4$, АКТИВИРОВАННАЯ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
Линь Чаолу, В.Д. Пайгин 118

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4-МЕТИЛ-2,6-ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС
А.П. Лакеев 121

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЛИСТОВЫХ СТРУКТУР AlOOH-Fe
Н.С. Лаптева, Е.А. Ворнакова 124

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА
О.А. Лапуть, С.В. Кудряшов, Ю.Х. Ахмадеев, И.А. Курзина 127

КОМПЛЕКСНАЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ
А.А. Леонов, Ю.А. Денисова, В.В. Денисов, М.В. Савчук, В.Н. Тищенко 130

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ВОЗДУХОМ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА
А.В. Лещик 133

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НАПОЛНЕНЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОМ
Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев 136

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al, ПОЛУЧЕННОГО ЕВМ
Лю Юаньсюнь, Ху Чжэньфэн 139

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОДУКТОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТИТАН-ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ
А.Е. Матвеев 142

КОМПОЗИТ MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА
П.А. Мацкан, Е.В. Евдокимова 145

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ
А.Е. Мудрикова, Н.В. Понарин 148

ВЛИЯНИЕ РАССТОЯНИЯ ДО ПОДЛОЖКИ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ
А. Насырбаев 151

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА АСФАЛЬТЕНЫ НЕФТИ НУРЛАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
А.Л. Нейфельд 154

ГИБКАЯ БИОСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЧЕЛОВЕКА
У.В. Носкова, П.И. Зырянова, А.О. Пивень 157

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ, ОБЛАДАЮЩЕЙ АНТИМИКРОБНЫМ ДЕЙСТВИЕМ
В.О. Окладникова, О.С. Очиров, М.Н. Григорьева, С.А. Стельмах 160

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ УГЛЕЙ КАРАГАНДИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА
А.Т. Ордабаева, З.М. Мулдахметов, Ж.С. Шайкенова 163

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ МАРГАНЦА
А.Ю. Осипова, Д.Т. Валиев 166

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Y_2O_3-Al_2O_3
В.Д. Пайгин, Д.Е. Деулина 169

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ СОСТАВА: ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/АЛЬГИНАТ НАТРИЯ
П.П. Пастух, Д.Н. Лыткина 172

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РАДИОЛЮМИНОФОРА ZNS:Cu
В.Д Пахомова, В.С. Вайсблат, В.И. Куулар 175

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА BCZT/MFO
А.А. Прач, А.Ю. Рыбаченко, А.А. Волов 178

КООРДИНИРОВАНИЕ 2,4-N-ДИМЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА НИТРАТАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Ю.Д. Разгуляева, А.Н. Гусляков 181

РОЛЬ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР ALOOH В ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ
А.О. Речкунова 184

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВА ZIF-8/НОВОКАИН И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО КОМПОНЕНТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH
О.В. Савельева, А.А. Красников 187

OBTAINING A PROTEIN-VITAMIN CONCENTRATE BASED ON PLEUROTUS OSTREATUS BIOMASS WITH SUBSEQUENT UTILIZATION OF WHEY
S.N. Savelyev 191

СИНТЕЗ И ИСЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев, Д.Н. Лыткина 194

REGULARITIES OF THE FORMATION OF PD-BI NANOPARTICLES OBTAINED BY SUPPORT OF ORGANOMETALLIC PRECURSORS ON Al_2O_3
M.P. Sandu, D.A. Zuza 197

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛМАЗА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ MG-CA-ZN
М.А. Селиховкин, А.П. Хрусталев, И.Л. Синкина 200

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ОСТЕОЗАМЕЩЕНИЯ
Е.И. Сенькина 203

ПРОИЗВОДСТВО И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
С.Д. Соколов, В.Д. Мирошкина, И.Л. Синкина 206

INFLUENCE OF FRICTION MIXING TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF L63 BRASS
A.V. Sudarikov, A.M. Cheremnov, A.V. Chumaevsky 209

ФРАКЦИЙ НА ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИИ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ
В.Е. Тарасов, К.Б. Кривцова 212

INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CUCURBIT[5]URIL USING IR SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS
F.F.Tarikhov, A.N. Guslyakov 215

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ УФ И ВИДИМОГО СВЕТА
Т.В. Татаринова, И.А. Артюх 218

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiO_2–SiO_2–P_2O_5/MxOy (M - Ca, Mg) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
В.А. Ткачук, Е.С. Лютова 221

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА
С.Г. Туякова, О.А. Лапуть, А.А. Волохова 224

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
Х.Х. Уразов, Н.Н. Свириденко 227

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ 4-ЦИАНОФЕНОЛА С ПОМОЩЬЮ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИЛАМП
А.А. Федорова 230

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Pt НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕМНОГО TiO_2, ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ
Ж.П. Федорович, Е.Д. Фахрутдинова, О.А. Реутова 233

ЭЛЕМЕНТНЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ БЕРЕЗОВОЙ ЧАГИ
В.В. Филипенко, И.В. Новиков 236

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
У.В. Хомутова, О.А. Лапуть, Л.В Домрачева 239

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА
Ху Чжэньфэн, В.Д. Пайгин, Лю Юаньсюнь 242

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РОСТА ИГОЛЬЧАТЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА К-208
Ху Чуаньнин, Г.А. Воронова 245

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ АНОДИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ
Хуан Цзинжуй 248

ХИМИЧЕСКАЯ ПРЕДОБРАБОТКА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ОТХОДА ШЕЛУХИ ОВСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ «PLATFORM MOLECULES»
К.С. Черепанова, Т.Б. Медведева, Н.В. Громов 251

РАЗРАБОТКА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА
М.В. Черных, А.С. Савельева 254

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА НА ФОТОХИМИЧЕСКУЮ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ZnO-Ag
В.Р. Чжоу, К.В. Сулиз 257

ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ГБК
Е.А. Шалева, М.Р. Шолидодов 260

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ
К.Д. Шалыгина, Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев 263

КИНЕТИКА САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ZrB_2-TaB_2-SiC
В.В. Шмаков, М.Р. Сухова, А.С. Буяков 266

НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ГЭР
М.Р. Шолидодов, В.В. Козлов 269

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФОРМИРУЮЩИЕСЯ ПОСРЕДСТВОМ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ
М. К. Шуриков 272

УДК 66.011

ПОДХОДЫ К ОПТИМИЗАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

С.И.Решетников

Институт катализа им. Г.К. Борескова,

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

E-mail: reshet@catalysis.ru

APPROACHES TO OPTIMIZATION OF CATALYTIC PROCESSES

S.I. Reshetnikov

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

E-mail: reshet@catalysis.ru

Abstract. *In the lecture on the example of the process of gas-phase hydrofluorination of perchlorethylene in pentafluoroethane (ozone-friendly refrigerants-125) will be discussed approaches to the developing of the kinetic model and process optimization. Special attention will be paid to the definition of the conditions for the kinetic experiment in a laboratory set up. Will be considered criteria to establish reaction conditions where external or internal (pore) diffusion does not effects on the plug-flow fixed bed reactor performance.*

В лекции рассмотрены традиционные этапы, которые предшествуют успешному внедрению катализаторов в промышленность. Это касается как новых, более эффективных катализаторов предназначенных для интенсификации существующих технологий, так и катализаторов для вновь разрабатываемых процессов. Замена катализатора на более активный/селективный при сохранении технологического режима позволит увеличить производительность реактора, однако, при этом возникает вопрос о том, является ли этот режим оптимальным для «нового» катализатора. Следовательно, необходимо определить размер зерна катализатора и технологические параметры процесса: скорость (время контакта) и температуру газовой смеси на входе в реактор, концентрацию реагентов и др. Расчет оптимальных величин этих параметров проводится с помощью применения методов математического моделирования. Для этого необходимы кинетические уравнения, адекватно отражающие скорость протекания реакции при изменении концентрации реагентов и температуры.

Рассмотрены основные механизмы протекания гетерогенных реакций (Лэнгмюра-Хиншельвуда, Эли-Ридила, окислительно-восстановительный и др.). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке, включающей газо-жидкостные реактора гидроочистки. Рассмотрены критерии, позволяющие сделать оценку параметров и определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

УДК 539.2

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АПТАМЕРОВ ДЛЯ УВЕЛИЧЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TINI

С.Г. Аникеев[1], А.В. Шабалина[1], В.В. Столяров[2]
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.Э. Гюнтер, к.ф.-м.н. В.Н. Ходоренко
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]Сургутский государственный университет,
Россия, г. Сургут, пр. Ленина 1, 628412
E-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

APPLICATION OF APTAMERS TO INCREASE THE BIOSCOMPATIBILITY PARAMETERS OF POROUS MATERIALS BASED ON TINI

S.G. Anikeev[1], A.V. Shabalina[1], V.V. Stolyarov[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.E. Gunther, Ph.D. Khodorenko
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Surgut State University, Russia, Surgut, Lenin Ave. 1, 628412
E-mail: Anikeev_Sergey@mail.ru

Abstract. *The present work is aimed at determining the types of aptamers compatible with porous alloys based on titanium nickelide, which can be used to increase biocompatibility parameters. As a result of the analysis of the literature data, it was found that there are a number of problems that limit the introduction of aptamers into practice. There is a known technique using a PEG solution, to which an aqueous or buffer solution of one or more aptamers (5 mg/ml) with an activating effect on the $\alpha_v\beta_3$ integrin receptor was added at room temperature.*

Введение. Пористые сплавы на основе никелида титана (TiNi) используются для создания имплантируемых конструкций, которые успешно применяются при решении сложнейших задач в медицинской практике [1]. Разработаны медицинские технологии с использованием монолитных, пористых, пористо-монолитных материалов на основе TiNi. Порошковые пористые сплавы выгодно отличаются от других за счет наличия развитой объемной структуры, которая имеет сходное строение с анатомической структурой костной ткани. Порошковые сплавы на основе никелида титана получают методом горячего изостатического прессования (HIP), литьем под давлением (MIM), электроимпульсным плазменным спеканием (ЭИПС) и селективным лазерным спеканием. Однако создание пористых материалов на основе TiNi сложно реализуемо вышеперечисленными методами. Наиболее эффективно получают пористые материалы биомедицинского назначения методами порошковой металлургии – спеканием и самораспространяющимся высокотемпературным синтезом (СВС).

Одним из актуальных направлений исследований в обозначенной предметной области является разработка способов увеличения параметров биосовместимости с целью сокращения сроков интеграции пористых материалов в организм человека. Разработаны пористые сплавы на основе TiNi методом диффузионного спекания с увеличенной удельной поверхностью стенок пор на 35 %. Существует ряд

работ, которые предлагают методы усовершенствования поверхности материалов путем нанесения различных покрытий – ионно-лучевая и плазменная модификация поверхности, а также методы лазерного, ионного и электронного легирования поверхности [2], где в качестве легирующих материалов используют кремний, молибден, тантал и другие. Для модифицированных материалов были проведены исследования взаимодействия поверхностей с клеточными культурами и выявлен положительный эффект от предложенной обработки. Однако применение этих методов модификации поверхности в случае пористо-проницаемых материалов невозможно. Решить данную проблему для пористых материалов попытались в, используя другой подход. Проводили модификацию поровой поверхности путем смачивания образцов в фибронектине из плазмы человека и последующим высушиванием в электрической печи. Полученное биоактивное покрытие имеет высокое сродство с тканями организма и положительно влияет на интеграцию клеток в имплантате.

Одним из наиболее перспективных способов увеличения параметров биосовместимости пористых сплавов на основе TiNi является использование аптамеров. Аптамеры – это короткие одноцепочечные олигонуклеотиды, способные с высокой аффинностью и специфичностью связываться с молекулами различной природы [3]. К настоящему моменту получено большое количество аптамеров к самым разным мишеням, начиная от простых неорганических молекул и заканчивая сложными белковыми комплексами и целыми клетками. Аптамеры не обладают иммуногенностью и токсичностью [4]. Все это делает аптамеры идеальными кандидатами для применения в терапии, диагностике, очистке молекул-мишеней из сложных смесей, создании биосенсоров и др. [5]. Области применения аптамеров весьма обширны и разнообразны. Однако работ посвященных применению аптамеров для оптимизации параметров биосовместимости материалов на основе TiNi не найдено.

Настоящая работа направлена на определение типов аптамеров совместимых с пористыми сплавами на основе никелида титана, которые могут быть использованы для увеличения параметров биосовместимости.

Результаты. В результате выполненного анализа литературных данных установлено, что существует ряд проблем, которые ограничивают внедрение аптамеров в практику [3]:

– Быстрая деградация нуклеазами в биологических средах, в частности в сыворотке крови. Устойчивостью к нуклеазному расщеплению обладают замкнутые в кольцо аптамеры. Оригинальным подходом к решению проблемы нуклеазной деградации аптамеров стало получение зеркально отображенных аптамеров – шпигельмеров (Spiegelmer), в которых олигонуклеотидный остов полностью состоит из L-рибозы (РНК-шпигельмеры) или L-дезоксирибозы (ДНК-шпигельмеры) [6]. Избежать проблем с деградацией аптамеров позволяет и недавно разработанный метод «aptamer displacement screening», заключающийся в скрининге низкомолекулярных соединений, способных вытеснять аптамер из места его связывания с белкоммишенью;

– Удаление из кровотока в ходе почечной фильтрации. Самым распространенным решением данной проблемы является конъюгирование аптамеров с полиэтиленгликолем (PEG) [7]. Альтернативный вариант решения проблемы почечной фильтрации – конъюгирование аптамеров с молекулами холестерина, что также значительно увеличивает время их циркуляции в кровотоке [8].

– Контроль времени действия аптамеров. В некоторых случаях необходимо ограничить время действия аптамеров в организме. Для этого используют гибридизацию аптамеров с помощью антидота, таким образом, происходит нарушение конформационной структуры аптамера, что обуславливает

полную потерю его способности взаимодействовать с молекулой-мишенью. Другой способ контроля работы аптамеров – их активация в необходимый момент, т.е. перевод аптамера из неактивной формы в активную. Так, неактивный аптамер, содержащий нуклеотиды с определенными фоточувствительными модификациями, не обладает способностью связываться с молекулой-мишенью [9].

Пористые сплавы на основе никелида титана, полученные методами порошковой металлургии имеют высокий потенциал для применения технологии аптамерной оптимизации за счет высокой удельной поверхности материала. Известна методика получения композиции из полиэтиленгликоля (PEG) с молекулярной массой 12000-30000 г/моль [10], который растворяли при комнатной температуре в дистиллированной воде. К этому раствору при комнатной температуре добавляли водный или буферный раствор одного или нескольких аптамеров (5 мг/мл), обладающих активирующим действием на рецептор интегрина $\alpha_v\beta_3$. После приготовления гомогенного раствора полученный таким образом раствор охлаждали до -25°, полученное замороженное вещество механически измельчали, а затем проводили лиофилизацию при пониженном давлении ($3 \cdot 10^{-6}$ бар) в течение 24 ч.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Медицинские материалы и имплантаты с памятью формы / Под ред. Гюнтер В.Э. – Томск.: Издательство МИЦ, 2011. – 534 с.
2. Аникеев С.Г., Артюхова Н.В., Ходоренко В.Н., Кафтаранова М.И., Яковлев Е.В., Гюнтер В.Э. Структура поверхности порошкового сплава на основе никелида титана, полученного методом диффузионного спекания // Известия высших учебных заведений: Физика. – 2020. – Т.63 – №3. – С. 124-130.
3. Лахин А.В., Тарантул В.З., Генинг Л.В. Аптамеры: проблемы, пути их решения и перспективы // Acta naturae. – 2013. – Т. 5 – № 4 (19). – С. 37-48.
4. Bouchard P.R., Hutabarat R.M., Thompson K.M. Discovery and development of therapeutic aptamers // Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. – 2010. – V. 50. – P. 237–257.
5. Cibiel A., Pestourie C., Ducongé F. In vivo uses of aptamers selected against cell surface biomarkers for therapy and molecular imaging // Biochimie. – 2012. – V. 94. – P. 1595–1606.
6. Eulberg D., Klussmann S. Spiegelmers: biostable aptamers // ChemBioChem. – 2003. – V. 4. – P. 979–983.
7. Boomer R.M., Lewis S.D., Healy J.M., Kurz M., Wilson C., McCauley T.G. Conjugation to polyethylene glycol polymer promotes aptamer biodistribution to healthy and inflamed tissues // Oligonucleotides. – 2005. – V. 15. – P. 183–195.
8. Rusconi C.P., Roberts J.D., Pitoc G.A., Nimjee S.M., White R.R., Quick G.Jr., Scardino E., Fay W.P., Sullenger B.A. Antidote-mediated control of an anticoagulant aptamer in vivo // Nat. Biotechnol. – 2004. – V. 22. – P. 1423–1428.
9. Brieke C., Rohrbach F., Gottschalk A., Mayer G., Heckel A. Light-Controlled Tools // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 2012. – V. 51. – P. 8446–8476
10. Пат. 20110150964A1 US. A6F 2/00. Aptamer-coated implant, process of production, and uses / Alexander Borck. Заявлено 21.12.2009; Опубл. 23.06.2011. – 11 с.

УДК 669.71

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АМГ5-AL_3ER

А.А. Ахмадиева, Н.И. Кахидзе, А.П. Хрусталев
Научный руководитель: к.т.н. И.А. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nas99.9@yandex.ru

INFLUENCE OF DEFORMATION TREATMENT ON THE MECHANICAL BEHAVIOR OF AA5056-AL_3ER ALLOY

A.A. Akhmadieva, N.I. Kakhidze, A.P. Khrustalyov
Scientific Supervisor: Ph.D. I.A. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nas99.9@yandex.ru

Abstract. *This article investigates the effect of deformation processing on the mechanical behavior of the AA5056 alloy with the addition of erbium. Due to the difference in melting temperatures, erbium was introduced into the aluminum melt as part of the master alloy obtained by shock-wave compaction. According to the results of uniaxial tension at room temperature, a positive effect of rolling on the strength properties of the AA5056+Al_3Er alloy was noted.*

Введение. В настоящее время авиационная, космическая и автомобильная промышленности заинтересованы в использовании сплавов с повышенными физико-механическими характеристиками, имеющими низкую себестоимость. Алюминиевые сплавы, сочетающие в себе высокие технологические показатели и низкую плотность, позволяют снизить общий вес конструкций с сохранением необходимых эксплуатационных свойств. Повышения физико-механических характеристик алюминиевых сплавов возможно достичь путем введения в матричный расплав наноразмерных тугоплавких частиц. В качестве легирующей добавки отлично выступает скандий [1], однако введение скандия приводит к значительному увеличению себестоимости готовых изделий. Эрбий по аналогии со скандием образует интерметаллические соединения Al_3Er, приводящие к увеличению механических свойств алюминиевого сплава [2]. Целью данной работы является исследование влияния деформационной обработки на механические свойства алюминиевого сплава АМг5 с добавкой эрбия.

Экспериментальная часть. Исходным материалом в данной работе был выбран алюминиевый сплав АМг5 (91,9–94,68 % Al, 4,8–5,8 % Mg, 0,3–0,8 % Mn и др.). Исходный сплав АМг5 и сплав АМг5-Al_3Er получали путем литья в цилиндрический стальной кокиль диаметром 40 мм. 1400 г сплава помещали в графитово-шамотный тигель и расплавляли в муфельной печи при температуре 780 °С. Для введения эрбия в расплав была подготовлена лигатура Al-Er методом гидридной технологии. Предварительно нагретую до 200 °С лигатуру Al-Er массой 67,5 г вводили в расплав при одновременном перемешивании механическим смесителем [3] в течение 2-х минут. Разливка расплава в разогретый до

170 °С кокиль проводилась при температуре расплава 710 °С. Отливки полученных сплавов были подвержены отжигу с 14-ти часовой выдержкой при 200 °С и постепенным охлаждением. Исходный сплав без эрбия был получен аналогичным образом. Образцы полученных сплавов размерами 11×17×40 мм, нагретые до 300 °С, были подвержены прокату на лабораторном прокатном стане с валками диаметром 80 мм. В результате нескольких подходов проката были получены образцы толщиной 2 мм.

Испытания на растяжение лопаток из исходных и деформированных сплавов проводили на испытательном стенде Instron 3369 (ТРЦКП) со скоростью движения подвижной траверсы 0,2 мм/мин при температуре 24 °С.

Результаты. На рисунке 1 изображены полученные в результате испытаний на растяжение кривые нагружения сплавов АМг5 и АМг5-Al_3Er до и после деформационной обработки. В результате анализа полученных графиков замечено, что деформационное поведение сплава АМг5-Al_3Er аналогично поведению сплава АМг5: область пластической деформации преобладает над упругой областью, а зона локализации деформаций практически отсутствует. Деформационное поведение сплавов после проката аналогично литым, при этом наблюдается существенное повышение пределов прочности и текучести, а также максимальных деформаций.

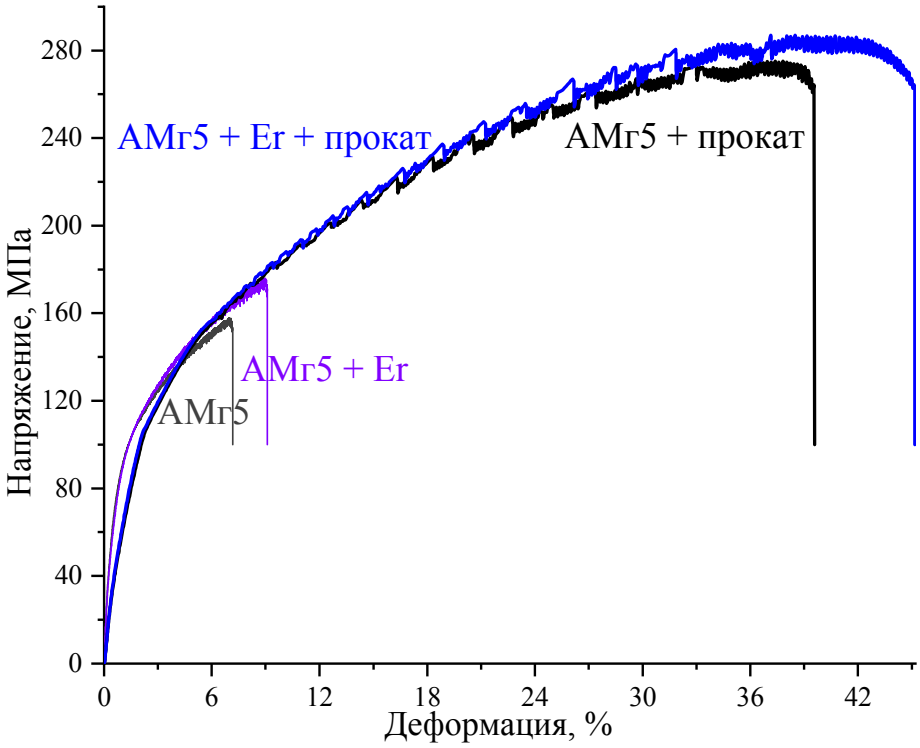


Рис. 1. Деформационные кривые полученных сплавов до и после деформационной обработки

В таблице 1 приведены прочностные характеристики исследуемых сплавов до и после проката. Установлено, что добавление эрбия в сплав АМг5 не приводит к изменению предела текучести, который составил 64 МПа, однако приводит к повышению предела прочности со 151 до 187 МПа и максимальных деформаций с 6,4 до 9,6 %. Выявлено, что значения предела текучести, предела прочности и максимальных деформаций сплава АМг5-Al_3Er после проката увеличились с 64 до 107 МПа, со 187 до 281 МПа и с 9,6 до 45,2 % соответственно. После обработки прокатом сплава АМг5 также наблюдается

улучшение механических свойств: значения предела текучести, предела прочности и максимальных деформаций увеличились с 65 до 100 МПа, со 151 до 271 МПа и с 6,4 до 39,6 %.

Таблица 1

Механические характеристики полученных сплавов

Сплав	$\sigma_{0.2}$, МПа	$\sigma_{в}$, МПа	ε_{max}, %
АМг5	65 ± 6	151 ± 11	6,4 ± 0,8
АМг5-Al3Er	64 ± 7	187 ± 13	9,6 ± 0,6
АМг5 + прокат	100 ± 8	271 ± 14	39,6 ± 1,2
АМг5-Al3Er + прокат	107 ± 6	281 ± 14	45,2 ± 0,9

Заключение. Выявлено, что предел текучести сплава АМг5 составил 65 МПа, предел прочности – 151 МПа, максимальные деформаций – 6,4 %. Введение 0,3 мас. % эрбия не повлияло на значение предела текучести и привело к повышению предела прочности со 151 до 187 МПа и максимальных деформаций с 6,4 до 9,6 %. Обработка продольным прокатом исходного сплава АМг5 привела к увеличению предела текучести с 65 до 100 МПа, предела прочности со 151 до 271 МПа и максимальных деформаций с 6,4 до 39,6 %. Обработка продольным прокатом сплава АМг5-Al_3Er привела к увеличению предела текучести с 64 до 107 МПа, предела прочности со 187 до 281 МПа и максимальных деформаций с 9,6 до 45,2 %.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фона (проект № 20-79-00060).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang Y., Gao K., Wen S. et al. Determination of Er and Yb solvuses and trialuminide nucleation in Al–Er and Al–Yb alloys // Journal of alloys and compounds. – 2014. – Vol. 590. – P. 526-534.
2. Nie Z. R., Li B. L., Wang W. et al. Study on the erbium strengthened aluminum alloy // Materials science forum. Trans Tech Publications Ltd. – 2007. – Vol. 546. – P. 623–628.
3. Vorozhtsov S., Minkov L., Dammer V. et al. Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment // JOM. – 2017. – Vol. 69. – № 12. – P. 2653–2657.

УДК 535.37; 539.19

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОНИКИ ДИПИРРОМЕТЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ С P- И D-ЭЛЕМЕНТАМИ

М.В. Ашмарина

Научный руководитель: к.х.н. Ю.В. Аксенова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: mariaashmarina6@gmail.com

SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF PHOTONICS OF DIPYRROMETHENE COMPLEXES WITH P- AND D-BLOCK ELEMENTS

M.V. Ashmarina

Scientific Supervisor: PhD Iu.V. Aksenova

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

E-mail: mariaashmarina6@gmail.com

***Abstract**. An experimental study of the spectral and luminescent characteristics of a series of halogenated zinc(II) and boron(III) dipyrromethene complexes with ligands of the same structure has been carried out. The replacement of the complexing agent boron(III) by zinc(II) entails not only a twofold increase in the number of coordinated chromophore ligands and extinction, but also an increase in the proportion of nonradiative processes in the deactivation of excitation energy, which leads to a decrease in fluorescence. The introduction of halogen atoms as substituents into the dipyrromethene ligand leads to an increase in phosphorescence in frozen ethanol due to an increase in the yield of intersystem crossing by the "heavy atom" mechanism when compared with complexes without halogens in the ligand. The results obtained allow us to speak about the possibility of using such complexes for sensory media and media that photosensitize singlet oxygen.*

Введение. Исследование фотоники новых органических люминофоров, в частности координационных комплексов дипиррометенов, является одним из самых актуальных направлений в наши дни. Повышенный интерес к данным соединениям объясняется их уникальными оптическими свойствами. Ковалентные дипиррометеновые комплексы с катионами p-, d- и f-элементов обладают высокой хромофорной активностью в видимой области электромагнитного спектра. Известно, что комплексы дипиррометенов с дифторборатом (BODIPY) имеют высокий выход флуоресценции и хорошую фотостабильность [1].

В сравнении с BODIPY, преимуществом комплексов d-металлов с дипиррометенами (dpm), в частности, дипиррометенатов цинка ($[Zn(dpm)_2]$), является легкая «самосборка» в «мягких» условиях на ионах комплексообразователей в растворах и биосистемах, а также высокая чувствительность спектрально-люминесцентных характеристик к изменениям структуры лиганда и свойств среды, что делает их весьма перспективными флуоресцентными зондами и требует глубокого изучения для дальнейшего целенаправленного практического использования. Подобного рода комплексы d-элементов с двумя дипиррометеновыми лигандами синтезированы сравнительно недавно. Поэтому на данном этапе

актуален поиск и изучение связи свойств со структурой новых, более эффективных соединений этого ряда для создания на их основе материалов для флуоресцентных зондов, оптических сенсоров, фотосенсибилизаторов для генерации синглетного кислорода.

Таким образом, целью данной работы является изучение спектрально-люминесцентных характеристик излучения галогензамещенных дипиррометеновых комплексов Zn(II) в сравнении с ранее изученными BF_2 комплексами дипиррометенов, имеющими аналогичные по строению лиганды, в зависимости от параметров возбуждения, температуры и фазового состояния растворителя.

Экспериментальная часть. На рис. 1 приведены структурные формулы и обозначения изученных соединений – цинковых комплексов дипиррометенов с заместителями различного строения. Синтез данных комплексов проведен в Институте химии растворов РАН с соблюдением контроля чистоты соединений методами тонкослойной хроматографии, ИК спектроскопии [2].

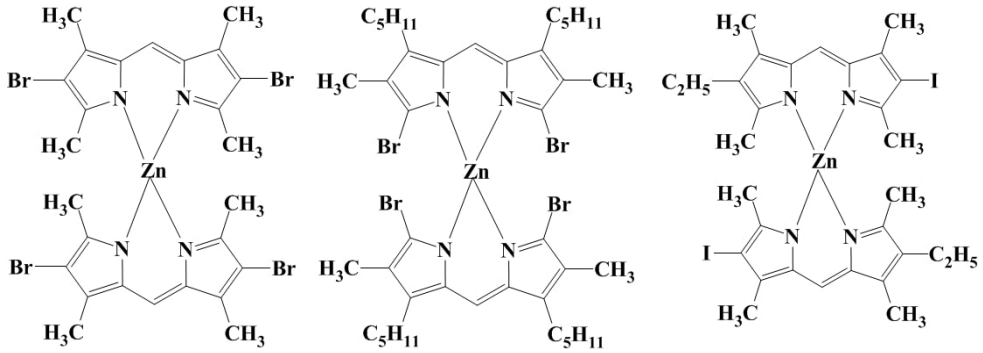


Рис. 1. Структурные формулы и обозначения изученных соединений

Спектры поглощения этанольных растворов исследуемых соединений зарегистрированы на спектрометре Cary5000 (Varian). Спектры флуоресценции, фосфоресценции, возбуждения люминесценции измерены при комнатной температуре (298К) и при замораживании жидким азотом (77К) в этаноле с помощью спектрометра Cary Eclipse (Varian) и криостата Cryostat DN (Oxford Instruments). Все эксперименты проводились в стандартных кварцевых кюветах с длиной оптического пути 1 см.

Квантовые выходы люминесценции растворов соединений измерены относительным методом с погрешностью 10%. В качестве стандарта для измерения квантового выхода флуоресценции использован хорошо изученных комплекс $(CH_3)_4$BODIPY ($\lambda^{фл}$ = 514 нм, $\gamma^{фл}$ = 0,8). В качестве стандарта для измерения квантового выхода фосфоресценции использован комплекс ZnTPP ($\lambda^{фосф}$ = 780 нм, $\gamma^{фосф}$ = 0,015).

Результаты. Сравнительное изучение дипиррометеновых комплексов показывает, что спектрально-люминесцентные свойства изученных соединений определяются как структурой лигандов, так и комплексообразователем. При замене комплексообразователя – бора на цинк – происходит повышение неплоскостности комплексов и доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения.

Ранее нами уже было показано, что эффективность интеркомбинационной конверсии в дипиррометенах цинка(II) по сравнению с соответствующим комплексом BODIPY увеличивается, в результате чего в замороженных растворах появляется фосфоресценция. Введение в дипиррометеновый лиганд атомов галогенов в качестве заместителей вместо водорода или алкильных групп также

уменьшает эффективность флуоресценции и увеличивает выход интеркомбинационной конверсии по сравнению с комплексами цинка без галогенов.

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные свойства комплексов Zn[Hal-dpm]$_2$ в этаноле

Соединение	λ_{max} погл, нм	$\lambda_{max}^{фл}$, нм ($\lambda_{возб}$, нм)	$\gamma_{фл}$±10%	$\lambda_{max}^{фосф}$, нм ($\lambda_{возб}$, нм)	$\gamma_{фосф}$±10%
$Br_2(CH_3)_4$BODIPY	376, 528	545 (470)	0,4	795 (470)	0,006
$Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2$BODIPY	381, 537	551 (480)	0,4	802 (480)	0,18
$I(CH_3)_4(C_2H_5)$BODIPY	380, 528	547 (470)	0,2	787 (470)	0,52
$I_2(CH_3)_4$BODIPY	385, 535	550 (500)	0,04	792 (520)	0,6
$Zn[Br_2(CH_3)_4dpm]_2$	366, 504	512 (480)	0,007	742 (470)	0,68
$Zn[Br_2(CH_3)_2(C_5H_{11})_2dpm]_2$	373, 511	518 (480)	0,005	744 (470)	0,93
$Zn[I(CH_3)_4(C_2H_5)dpm]_2$	370, 501	513 (470)	0,0012	744 (470)	0,48

Спектры поглощения и люминесценции галогензамещенных комплексов цинка смещены относительно соответствующих комплексов BODIPY на 25–35 нм в коротковолновую сторону. Квантовые выходы флуоресценции этанольных растворов уменьшаются на 2 порядка, а выходы фосфоресценции увеличиваются в 2–5 раз по сравнению с комплексами BODIPY аналогичной структуры лиганда (табл. 1). Такие свойства обеспечиваются как эффектом «тяжелого атома», так и неплоской структурой цинковых комплексов дипиррометенов.

Приведенные данные указывают на возникновение более интенсивной фосфоресценции в районе 742-744 нм при возбуждении на 470 нм в замороженных растворах дипиррометенатов цинка по сравнению с соответствующими BODIPY вследствие повышения доли безызлучательных процессов в дезактивации энергии возбуждения и увеличения эффективности интеркомбинационной конверсии.

Заключение. Полученные результаты являются основой для дальнейшего изучения фосфоресцентных характеристик рассмотренных комплексов и их взаимодействия с молекулярным кислородом для создания новых материалов для сенсорики и фотодинамической терапии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-73-00073.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsova, R.T., Aksenova, Iu.V., Prokopenko, A.A., Pomogaev, V.A., Antina, E.V., Berezin, M.B., Antina, L.A., Bumagina, N.A. Photonics of boron(III) and zinc(II) dipyrromethenates as active media for modern optical devices. Journal of Molecular Liquids, 2019, no. 278, pp. 5-11.
2. Дудина Н.А. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и фотоустойчивость комплексов Zn с дипирринами, модифицированными по периферии и мезо-спейсеру // Химия гетероциклических соединений. – 2013. – № 12. – С. 1878–1886.

УДК 543.42.062

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

О.А. Баженова

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: BAZHENOVA2108@mail.ru

OPTICAL PROPERTIES OF SILVER NANOPARTICLES IN POLIMETHACRYLATE MATRIX

O.A. Bazhenova

Scientific Supervisor: Assistant Professor, PhD N.A. Gavrilenko

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

E-mail: BAZHENOVA2108@mail.ru

Abstract. *Currently, one of the actively developing areas of analytical chemistry is the creation of sensors based on nanomaterials. Polymethacrylate plates were chosen as a solid carrier for stabilization and formation of silver nanoparticles. Synthesis of silver nanoparticles in polymethacrylate was carried out by immobilization of silver ions from an aqueous solution of $AgNO_3$. The information about the methods of obtaining silver nanoparticles and their optical properties was provided.*

Введение. В настоящее время одним из активно развиваемых направлений аналитической химии является исследования в области наноструктрурированных металлосодержащих систем, которые находят все более широкое применение во многих областях науки и техники благодаря удачному сочетанию необычных физических, химических и биологических свойств. Особый интерес представляет применение наночастиц серебра. Наночастицы серебра входят в состав покрытий для поглощения солнечной энергии, используются в качестве катализаторов химических реакций и применяются при создании сенсоров. Уникальные оптические свойства наночастиц серебра основаны на эффекте поверхностного плазмонного резонанса, который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра. Этот эффект все чаще используют для спектрофотометрического и визуально-колориметрического определения различных соединений и ионов.

В данной работе в качестве твердого носителя для формирования наночастиц серебра были выбраны пластины полиметакрилата, оптические свойства которого хорошо сочетаются с его технологичными свойствами, что способствует получению из полиметакрилата оптически прозрачных тонких пластин с высоким пропусканием.

В связи с этим целью данной работы является исследование оптических свойств наночастиц серебра в зависимости от способа восстановления ионов серебра в полиметакрилатной матрице (ПММ).

Экспериментальная часть. Синтез ПММ осуществляли в лабораторных условиях радикальной блочной полимеризацией метакриловых мономеров в виде пластин толщиной 0,5-0,6 мм, из которых в последующем вырезали образцы необходимого размера.

Получение наночастиц в ПММ проводили путем иммобилизации Ag^+ из водного раствора $AgNO_3$ за счет координации ионов серебра сложноэфирными группами, приводящими к образованию структур ROC=O···Ag^+···O=COR [1], с последующим их восстановлением в ПММ. Для этого в водный раствор нитрата серебра опускали пластины ПММ и перемешивали в течение 2-4 минут, затем доставали и подсушивали между листами фильтровальной бумаги. Далее проводили восстановление серебра в ПММ тремя способами: химическим, термическим и фотовосстановлением. Химическое восстановление ионов серебра в ПММ проводили путем опускания пластин в раствор аскорбиновой кислоты. Для получения наночастиц серебра термическим восстановлением после иммобилизации нитрата серебра пластины просушивали на воздухе и помещали в сушильный шкаф на 5-20 мин при температуре 140 ^{0}C. При фотохимическом восстановлении серебра в ПММ пластины просушивали на воздухе и помещали под ультрафиолетовую лампу на различное время. Спектры поглощения наночастиц серебра в ПММ измеряли на спектофотометре SHIMADZU UV-1800.

Результаты. На рисунке 1 представлены спектры поглощения частиц серебра, полученные восстановлением раствором аскорбиновой кислоты. После 0,5 минут восстановления наблюдается широкая область поглощения с максимумом при λ=420 - 440 нм. Это говорит о наличии агрегатов серебра сферической формы, но различного размера. При более длительном контакте оптическая плотность падает и формируется максимум при 390 нм, что обусловлено формированием сфероидальнах частиц серебра.

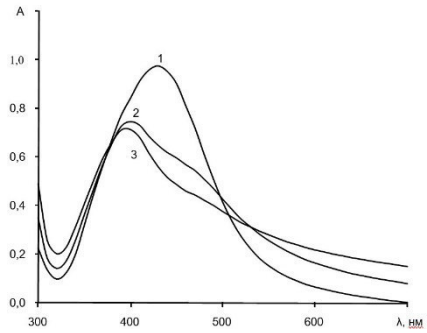


Рис. 1. Спектры поглощения частиц серебра в полиметакрилатной матрице полученные восстановлением аскорбиновой кислотой (1%). Время контакта ПММ-Ag^+ с раствором аскорбиновой кислоты: 0,5 мин (1); 3,5 мин (2); 7 мин (3)

Спектры поглощения наночастиц серебра, полученные фотохимическим облучением, представлены на рисунке 2.

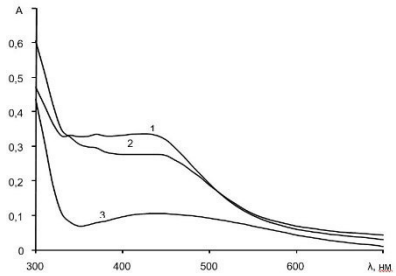


Рис. 2. Спектры поглощения частиц серебра в полиметакрилатной матрице полученные фотохимическим восстановлением. Время фотооблучения ПММ-Ag^+: 0,5 мин (1); 3,5 мин (2); 7 мин (3)

После облучения в течение 1 минуты присутствует широкая полоса поглощения в области от 340 до 450 нм со слаборазрешенными максимумами. Это свидетельствует о наличии дисперсий, содержащих агрегаты или несферические наночастицы серебра. При дальнейшем экспонировании интенсивность этой полосы падает и через 7 минут экспонирования наблюдается появление широкой полосы поглощения с максимумом при λ=430-460 нм.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения наночастиц серебра, полученных термическим восстановлением. После 5 мин термического восстановления наблюдается широкая полоса поглощения (λ=300 – 480 нм). Как и в случае фотохимического восстановления это связано с образованием сфероидальных наночастиц или агрегатов различного размера и структуры. При дальнейшем восстановлении наблюдается исчезновение этой полосы и появление максимума поглощения при длине волны 420 нм.

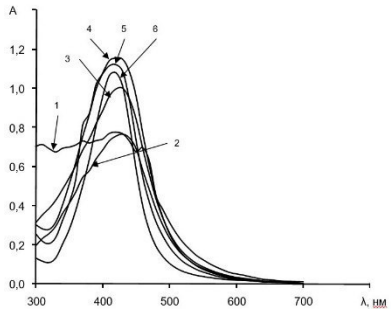


Рис. 3. Спектры поглощения частиц серебра в полиметакрилатной матрице полученные термическим восстановлением. T=140-150 ℃, 5 мин (1), 10 мин (2), 15 мин (3), 20 мин (4), 25 мин (5), 30 мин (6)

Из приведенных спектров поглощения можно заключить, что для аналитического применения наилучше всего подходят наночастицы серебра, полученные термическим восстановлением.

Способность окисления наночастиц серебра была исследована на примере взаимодействия с пероксидом водорода. Пероксид водорода окисляет наночастицы серебра до ионов, что сопровождается уменьшением интенсивности поверхностного плазмонного резонанса.

Заключение. В результате проведенных исследований был предложен самый простой и легко воспроизводимый способ получения наночастиц серебра в полиметакрилатной матрице - метод термического восстановления. Показано, что наночастицы серебра в ПММ сохраняют способность к поверхностному плазмонному резонансу, проявляющимся в видимой области в виде полосы поглощения при λ=420 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 22-23-00590).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстов А.Л., Лебедев Е.В. Особенности стабилизации наночастиц серебра карбонилсодержащими полимерами // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т. 48. – № 4. – С. 199-211.

УДК 54.055;54-135;54-161

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ

К.А. Безухов, А.А. Клопотов, Г.Г. Волокитин

Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. В.А. Власов

Томский государственный архитектурно-строительный университет,

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

E-mail:bezuhov_k@mail.ru

PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF SIALON CERAMICS

K.A. Bezukhov, A.A. Klopotov, G.G. Volokitin

Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.A.Vlasov

Tomsk State University of Architecture and Building; Russia, Tomsk, Solyanaya Square2, 634003

E-mail:bezuhov_k@mail.ru

Abstract. *The paper presents the data of an X-ray diffraction study of a SiAlON-based ceramic material obtained by a plasma-chemical method using the energy of a low-temperature arc plasma.It was found that the plasma chemical method obtained SiAlON of the composition Si_5AlON_7.Microscopic examination revealed the formation of needle fibers after high-temperature exposure to the plasma flow. This phenomenon indicates the formation of not only SiAlON composition Si_5AlON_7, but also other phases of SiAlON-based material.*

Введение. Материалы на основе керамической составляющей классифицируются по прочности и по назначению. SiAlON – один из перспективных классов конструкционных материалов, представляющий собой твердые растворы оксидов металлов, таких как Al_2O_3 в нитриде кремния [1]. SiAlON обладает уникальным комплексом физико–механических свойств [2]. Таких как: стабильностью при температурах в диапазоне от 20 до 2000 °C, высокими показателями коррозионной, жаро- и износостойкости, значительной твердостью и прочностью. Это позволяет достаточно успешно использовать сиалоновую керамику в промышленности, при создании строительного инструмента, и в износостойких, абразивно-устойчивых конструкционных изделиях [3]. Основная формула SiAlON имеет вид $Si_6Al_zOzN_{8-z}$ ($0 <z<4,2$). Установлено существование основных политипов (8H, 15R, 12H, 21R, 2H) SiAlON [4], полученных в результате применения различных методов, разных температурных интервалах, и разных соотношениях исходных реагентов. Существуют различные способы для получения керамики на основе SIAlON с заданными свойствами и характеристиками. В литературе известно большое количество способов получения SiAlON [5]. Согласно анализу литературных данных, работы по синтезу SiAlON при помощи энергии низкотемпературной плазмы практически не встречаются.

Целью данного исследование являлось изучение структурно-фазового состояния керамики на основе SiAlON, полученного при помощи плазмохимического синтеза.

Материалы и методики. Для эксперимента были применены следующие компоненты:β-Si_3N_4, AlN, H_4N_2CO (раствор мочевины) и Na_2SiO_3 (жидкое стекло) в качестве связующего. Компоненты, состав и их концентрация (весовая, процентная) представлены в таблице 1.

Таблица 1

Количественный состав исходных компонентов

Компоненты	Количество, гр.	Массовая доля, ω %
β-Si_3N_4	25	38,5
AlN	25	11,3
H_4N_2CO	25	16,5
Na_2SiO_3	25	33,6
Примеси		0,1

Исходные порошки предварительно просеивались через сито с фракцией 0.315 мм и равномерно засыпались в пресс-форму. При давлении 50 кгс были сформированы брикеты параллелепипедной формы с размерами 45×15×45. На основе низкотемпературного плазменного генератора [6] был проведен эксперимент с воздействием тепловых потоков плазмы на образцы. Плазменный нагрев длился в течение 90 сек. Для рентгеноструктурного исследования, образец на рис. 1, был механически раздроблен. Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $Co_{K\alpha}$ излучения. Микроскопическое исследование проводили на оптическом микроскопе Carl Zeiss Axiovert 40 MAT, с системой отображения объекта Axiocam MRC5.

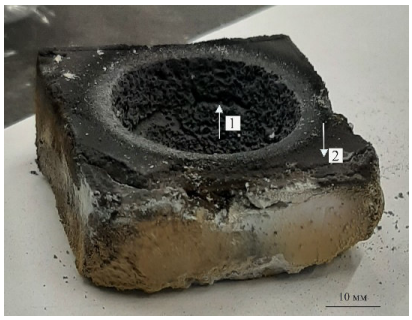


Рис. 1 Образец, с выделенными областями температурного воздействия после использования потоков низкотемпературной плазмы

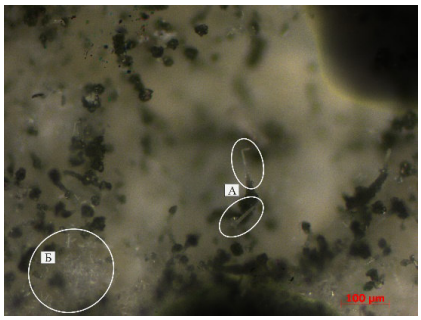


Рис. 2. Микрофотография участка образца с области 1 на рис.1., увеличенная в 50 раз

Результаты и обсуждение. Данные рентгеноструктурного исследования порошков исследуемого материла приведены на рисунке 3. Дифрактограмма имеет сложный спектр. В результате проведенного анализа можно сделать вывод, что дифрактогрмамма имеет кристаллические и аморфные фазы. Было обнаружено, что основной фазой является β-SiAlON состава AlN_7OSi_5 ($Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ с x=1) с гексагональной сингонией (символ Пирсона *hP*14, пространственная группа $P6_3/m$) [7]. В свою очередь, на дифрактограмме обнаружены дополнительные структурные линии. Вероятно, они относятся к другим SiAlON фазам, которые сформировались при температурах превышающих 2000 °C. Это предположение основано на том, что фазовый переход между двумя типами SiAlON удовлетворяет условиям: α–SiAlON+O_2→β-SiAlON и β–SiAlON+N_2→α–SiAlON [8]. На дифрактограмме кроме острых структурных рефлексов, отражающих наличие кристаллических фаз, в области малых углов обнаружен диффузный максимум. Наличие размытого диффузного максимума свидетельствует об образовании аморфной фазы. Применение оптической микроскопии, позволило обнаружить мелкие кристаллы игольчатой формы, которые расположены в областях А и Б на микрофотографии на рис.2. В области А наблюдаются отдельные крупные кристаллы игольчатой формы. В области Б – скопления мелких

кристаллов игольчатой формы. Наличие кристаллов муллита также находит подтверждение из данных, полученных при помощи рентгенофазового анализа. На дифрактограммах присутствуют слабые структурные рефлексы, принадлежащие кристаллам муллита (рис. 3 в). Согласно литературным данным, наличие игольчатых кристаллов возможно связано с образованием вторичного муллита, обладающего большой стабильностью [9].

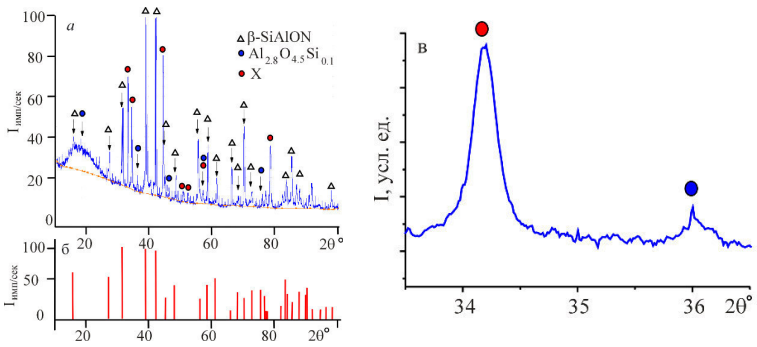


Рис. 3. Дифрактограмма образца, полученного плазмохимическим методом, с использованием $Co_{K\alpha}$ излучения (а), штрих диаграмма β−SiAlON состава Si_5AlON_7(б) из базы данных MatchCrystalImpact и фрагмент рентгенограммы с линией $Si_{0.1}Al_{2.8}O_{4.5}$

Таким образом, использование низкотемпературной плазмы позволило в результате плазмохимического синтеза получить β-SiAlON состава AlN_7OSi_5 ($Si_{6-x}Al_xO_xN_{8-x}$ с x=1).

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FEMN-2020-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jack, K.H. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems // Nature Phys. Sci. – 1972. – V. 238. – № 80. – P. 28.
2. MacKeenzie K.J.D., Meinhold R.H., Brown I.W.M., el al. The formation of mullite from kaolinite under various reaction atmospheres // J.Eur. Ceram. Soc. – 1996. – V16. – P 115-117.
3. Анциферов В.Н. Гилев В.Г. Мембранно-пористые материалы из сиалона // Огнеупоры и техническая керамика. – 2001. – №2. – С. 2-8
4. Parthe E. Crystal Chemistry of Tetrahedral Structures // Gordon and Breach Science Publishers. – 1964. – V.3. – P. 109-111.
5. Валяева М.Е. Кондратьева Л. А. Обзор методов получения сиалона // Современные материалы, техника и технологии. – 2021. – №4 (37). – С.10-16
6. Власов В.А., Волокитин Г.Г., Скрипникова Н.К., Волокитин О.Г. Плазменные технологии создания и обработки строительных материалов. – Томск: НТЛ, 2018. – 512 с
7. Gillott L., Cowlam N., Bacon G.E. A neutron diffraction investigation of some β′-sialons // J. Materials Science. – 1981. – V.16. – P.2263-2268.
8. Lewis M.H., Bhatti A.R., Lumby R.J. North B.J. The microstructure of sintered Si-Al-ON ceramics // Mater Sci. – 1980. – V.15. – P.103-113.
9. Шеховцов В.В., Гафаров Р.Е., Бакшанский Р.Ю., Волокитин О.Г. // Физическая мезомеханика: Сборник тезисов международной конференции. – 2021. – С.333-334.

УДК 66.011: 665.658.26

МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА: АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДЕЗАКТИВАЦИЮ КАТАЛИЗАТОРА

Н.В. Бессонова

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

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,

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

E-mail: bessonovanatala42@gmail.com

MODELING OF DIESEL FUEL HYDRODESULFURIZATION: ANALYSIS OF THE EFFECT OF TEMPERATURE ON CATALYST DEACTIVATION

N.V. Bessonova

Scientific Supervisor: Dr. S.I. Reshetnikov

Boreskov Institute of Catalysis, Russia, Novosibirsk, lavrentiev str., 5, 630090

E-mail: bessonovanatala42@gmail.com

Abstract. *In the present study, on the basis of the literature data we have developed a mathematical model of diesel fuel hydrodesulfurization process. Based on this model, we analyzed the temperature profile of an industrial reactor taken from the literature. As a result, we obtained a curve of the residual activity of the catalyst during its operation, and our goal is to describe the experimental data using a certain deactivation function in order to be able to further predict the process, as well as to analyze the effect of temperature on the deactivation of the catalyst over time.*

Введение. Процесс гидроочистки имеет большое значение для нефтяной промышленности, так как все дизельное топливо (ДТ), получаемое в результате фракционирования нефти, подвергается гидроочистке. Данный процесс предназначен для удаления из состава ДТ, главным образом, серосодержащих соединений. В последние несколько лет требования к составу дизельного топлива ужесточились и, согласно стандарту Евро-5, предполагают получение ультранизкосернистых продуктов с остаточным содержанием серы менее 10 *ppm*, что и определяет актуальность данной темы [1].

Однако процесс сероочистки дизельного топлива сопровождается дезактивацией катализатора, которая в основном возникает в результате отложений углеродсодержащих соединений (кокса) в катализаторе. Типичный вид изменения активности катализатора в результате его дезактивации в течение его пробега представлен на рисунке 1 [2].

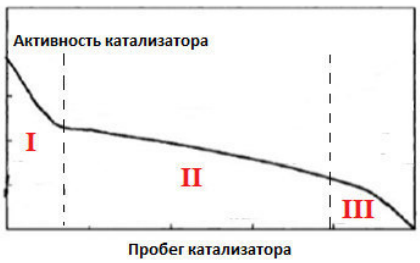


Рис. 1. Типичный вид динамики дезактивации катализатора

Согласно данным статьи [2], кривая дезактивации катализатора включает в себя три участка:

I. Быстрое снижение активности катализатора и накопление кокса, вследствие чего происходит блокировка активных комплексов;
II. Медленная дезактивация в результате уплотнения кокса;
III. Ускорение дезактивации, что приводит к блокировке устьев пор коксом.

Как известно, одним из ключевых факторов, оказывающих влияние на дезактивацию катализатора в процессе его эксплуатации, является температура, при повышении которой активность катализатора начинает быстро снижаться. Поэтому для корректного осуществления прогноза остаточного ресурса работы катализатора при изменении температуры, а также условий эксплуатации катализатора, используется такой инструмент, как математическое моделирование.

Целью данной работы являлось на основе разработанной модели проанализировать данные температурного профиля промышленного реактора, подобрать функцию дезактивации, которая бы наиболее точно описывала экспериментальные данные и оценить влияние температуры на падение активности катализатора в течение его пробега.

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала для анализа из статьи [3] нами был взят температурный профиль промышленного реактора. Условия, при которых проводился процесс, представлены в таблице 1 [3].

Таблица 1

Условия работы промышленной установки

Параметр	Значение
Давление (*P*)	82 атм
Объемная скорость подачи сырья (*LHSV*)	1 $ч^{-1}$
Соотношение водорода к сырью (H_2/*oil*)	700 $Нм^3/м^3$
Концентрация серы на входе в реактор ($C_{s\ нач}$)	5466 *ppm*
Концентрация серы на выходе из реактора ($C_{s\ кон}$)	8 *ppm*

Результаты. Динамика изменения общей скорости (R_S) превращения серы (C_S) может быть описана скоростью ее превращения на свежем катализаторе (r_S) и функцией $a(t)$, учитывающей изменение активности катализатора в течение его пробега *t*:

$$R_S(C_S, T) = r_S(C_S, T) \cdot a(t) \quad (1)$$

Часто в качестве функции дезактивации используется экспоненциальная зависимость активности катализатора *a(t)* от времени *t*:

$$a(t) = \exp(-k_d t), \quad (2)$$

где k_d – константа дезактивации; t – пробег катализатора.

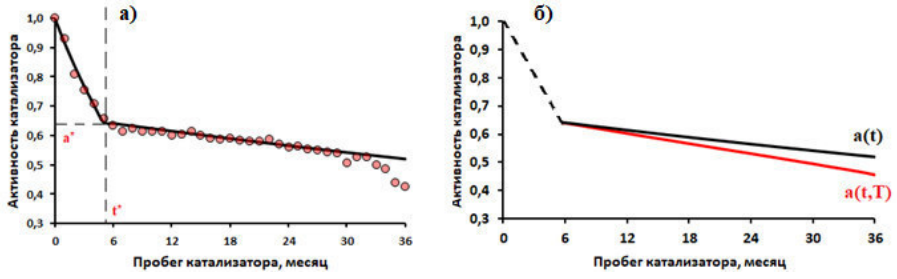


Рис. 2. Функция дезактивации, описывающая экспериментальные данные (а), сравнение функции дезактивации без учета влияния температуры и с ее учетом (б)

На рисунке 2а представлено сравнение экспериментальных данных [3] с расчетной функцией дезактивации (2), описывающей участок II кривой дезактивации (рисунок 1) и определяющей динамику поведения катализатора.

Однако такая функция лишь отражает направление процесса, но не учитывает предисловие работы катализатора: изменение расхода подачи сырья, а также изменение температуры в ходе процесса. Поэтому при моделировании в данной работе использовалась интегральная функция дезактивации *a(t,T)*, представленная на рисунке 2б в сравнении с обычной экспоненциальной функцией и имеющая вид:

$$a(t,T) = exp\left(-\int_{t^*}^{t} k_d \cdot exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) dt\right), \quad (3)$$

где E_d – энергия дезактивации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Из рисунка 2б следует, что при описании динамики дезактивации катализатора при одном профиле температуры достигаются различные значения *a(t)* и *a(t,T)*, поэтому для более точного прогноза ресурса работы катализатора необходимо учитывать влияние температуры на его дезактивацию.

Оценка влияния температуры на падение активности катализатора в процессе его эксплуатации была проведена на примере повышения температуры процесса (T_1) на рассматриваемом участке на 10 °C (T_2) – рисунок 3а. В результате была получена зависимость остаточной активности катализатора от его пробега, при анализе которой установлено, что увеличение температуры в процессе эксплуатации на 10 °C снижает срок службы катализатора на 10 месяцев (с 36 до 26), что демонстрируется на рисунке 3б.

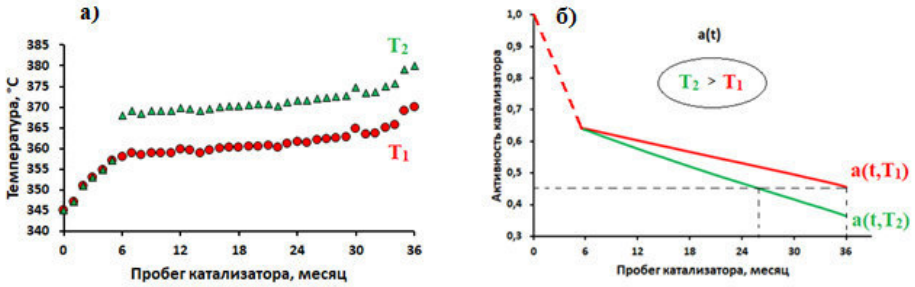


Рис. 3. Сравнение профилей температур T_1 и T_2 (а), динамика снижения активности катализатора в течение времени при различной скорости подъема температуры (б)

Заключение. В результате проведенного исследования была разработана модель процесса сероочистки; на примере экспоненциальной функции дезактивации была проанализирована кривая падения активности катализатора; показано, что для наиболее точного прогноза остаточного ресурса работы катализатора необходимо учитывать влияние температуры на его дезактивацию; получено, что повышение температуры на 10 °C приводит к снижению срока службы катализатора на 10 месяцев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Torrisi S., Street R., Remans T., Swain J. The Challenging Chemistry of Ultra-low-sulfur Diesel // World Refining. – 2003. – Vol. 1. – P. 24 – 27.
2. Marafi M., Stanislaus A., Furimsky E. Handbook of spent hydroprocessng catalysts. – Elsevier, 2010. – 362 p.
3. Pacheco M.E., Martins Salim V.M., Pinto J.S. Accelerated Deactivation of Hydrotreating Catalysts by Coke Deposition // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50. – P. 5975 – 5981.

УДК 547-386, 543.4

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ МЕДЬСОДЕРЖАЩЕГО СОЕДИНЕНИЯ НА ОСНОВЕ 3-МЕТИЛБЕНЗОТИАЗОЛ-2-ТИОНА

Д.А. Бирюков, И. Амеличкин, В.С. Соловьев
Научный руководитель: с.н.с., к.х.н. Е.И. Маракина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: dab42@tpu.ru

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF A COPPER-CONTAINING COMPOUND BASED ON 3-METHYLBENZOTHIAZOLE-2-THION

D.A. Biryukov, I. Amelichkin, V.S. Soloviev
Scientific Supervisor: s.r.a., candidate of chemical science, E.I. Marakina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: dab42@tpu.ru

Abstract. *The synthesis of a coordination compound of copper (II) with 3-methylbenzothiazole-2-thion is considered, the structure of the compound is investigated by spectral analysis methods. During the analysis, the peculiarity of the formation of this compound was established. It was found that the organic ligand is coordinated to the copper ion (Cu^{2+}) by nitrogen and sulfur atoms to form N-Cu-S bonds. The luminescence of the synthesized compound (λmax = 518 nm) was studied, the intensity of which exceeds the intensity of the initial organic compound (ligand).*

Введение. С момента появления органических светоизлучающих диодов (OLED, Organic Light-Emitting Diode) большое внимание исследователей и разработчиков устройств направлено на органические материалы, проявляющие электролюминесцентную активность. На сегодняшний момент технология OLEDs развивается бурными темпами благодаря особым преимуществам: низкое энергопотребление устройств, широкий угол обзора и высокая контрастность изображения, возможность изготовления прозрачных дисплеев на гибких подложках большой площади, широкий диапазон рабочих температур, это позволяет равноценно конкурировать с технологией неорганических светоизлучающих диодов (LEDs). В элементарной OLED-ячейке в качестве материала эмиссионного слоя применяются органические вещества (олигомеры, полимеры), металлоорганические комплексы и координационные комплексы металлов. В связи с чем, поиск новых более дешевых и эффективных материалов для создания органических светодиодов является весьма перспективным. Для синтеза координационных соединений особый интерес представляют гетероциклические соединения, поскольку на их основе производят люминофоры, лекарственные препараты, витамины, пестициды, красители, термостойкие волокна и др. [1], т.е. область применения такого рода соединений весьма многообразна. В настоящее время интенсивными темпами проводят исследования процессов комплексообразования с переходными металлами, в результате которых получают координационные соединения с целевыми свойствами. Синтезированные соединения обладают электролюминесценцией [2, 3] – необходимо при создании на их

основе светодиодов, или проявляют биологическую активность – составляющее для потенциальных лекарственных препаратов [4]. Поэтому разработка эффективных методов синтеза координационных соединений на основе гетероциклов, изучение закономерностей формирования их структуры и свойств приобрели несомненную актуальность.

Цель работы заключалась в получении координационного соединения меди (II) на основе 3-метилбензотиазол-2-тиона и исследованию его люминесцентных свойств.

Экспериментальная часть. При смешивании водного раствора 0,001 моль гидроксида натрия со спиртовым раствором 0,001 моль 3-метилбензотиазол-2-тиона (марки «ACROS» (CAS:2254-94-6)) при pH 8 с последующим добавлением водного раствора 0,0008 моль хлорида меди (II) (кристаллогидрат меди марки «х.ч.») и выдерживании реакционной смеси при температуре 50 °С, постоянном перемешивании в течение 3 часов выпадал мелкокристаллический осадок, который отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали спиртом и высушивали на воздухе. Выход вещества составил 60%. Полученное соединение представляют собой устойчивый на воздухе темно-зеленый кристаллический порошок, не растворимый в воде, *н*-углеводородах, этиловом спирте, хлороформе, ацетоне, малорастворимый в ДМФА, ДМСО, этилацетат.

Строение полученного соединения подтверждено методом ИК-спектроскопии. ИК-спектр поглощения зарегистрирован в области 400-4000 $см^{-1}$ с разрешением 4 $см^{-1}$ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700, образец проанализирован в матрице KBr. Спектры эмиссии сняты на флуоресцентном спектрофотометре HITACHI модель MPF-4.

Результаты. В ИК-спектре лиганда (3-метилбензотиазол-2-тион) обнаружены характеристические полосы поглощения ν, $см^{-1}$: 3477, 3413 (колебания >N–CH_3); 3077 (колебания -S-), 3059, 3010 (колебания C-H ароматического кольца); 1616, 1584, 1539 (колебания C=C ароматического кольца); 1398, 1344-1021 (колебания C=S); 716-509 (колебания C-S).

Основные частоты полос поглощения координационного соединения меди (II) на основе 3-метилбензотиазол-2-тиона (ν, $см^{-1}$): 3451, 3439 (колебания >N–CH_3); 3342 (колебания OH-группы молекул воды), 3076 (колебания -S-); 1607, 1590 (колебания C=C ароматического кольца); 1350-1024 (колебания C=S); 718-509 (колебания C-S).

При сопоставлении ИК-спектров лиганда и его комплекса с хлоридом меди (II) было замечено смещение полосы в области 1344-1021 $см^{-1}$ на 6 $см^{-1}$ в длинноволновую область, обусловленное, вероятно, взаимодействием атома меди с атом серы тионовой группы. Смещение имеется и в области 3477, 3413 $см^{-1}$ на 26 (16) $см^{-1}$, которое происходит, вероятно, за счет присоединение атома меди к атому азота. Полосы поглощения ν (Cu-N) и ν (Cu-S) проявляются при 443, 418 $см^{-1}$, соответственно. В спектре комплекса меди (II) в области 3342 $см^{-1}$ наблюдается широкая полоса, отсутствующая в спектре лиганда. Появление этой полосы обусловлено наличием в составе комплекса координированных молекул воды. Таким образом, по результатам ИК-спектроскопического исследования синтезированного соединения можно сделать вывод о том, что лиганд координируется атомами серы и азота к атому Cu(II). Полученные данные рентгено-флуорецентного анализа (РФлА) подтверждают наличие меди в синтезируемом координационном соединении.

На спектре эмиссии лиганда (3-метилбензотиазол-2-тион) проявляются два максимума λ_{max} = 409 и 467 нм (рис.1). На спектре эмиссии синтезированного соединения меди (II) на основе данного лиганда

наблюдается сдвиг спектра в длинноволновую область, при этом отмечается наличие одного максимума при 518 нм, который, вероятно, обусловлен переносом заряда металл-лиганд при возбуждении. Кроме того, интенсивность люминесценции синтезированного соединения меди выше, чем лиганда, что вероятно, связано с вкладом переноса заряда металл-лиганд.

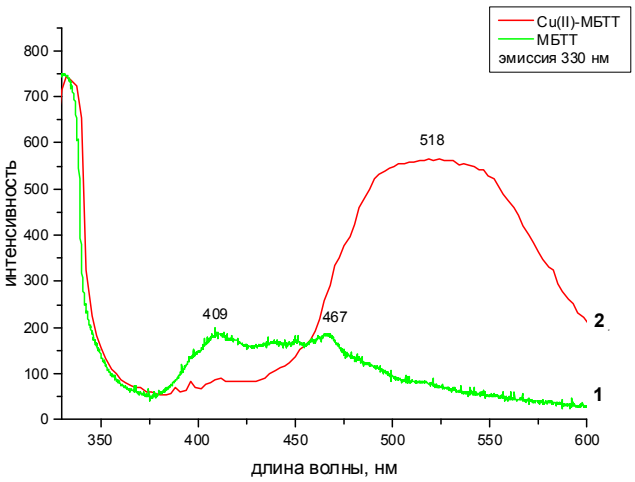


Рис. 1. Спектр люминесценции органического лиганда (3-метилбензотиазол-2-тионом) (1) и координационного соединения меди (II) на его основе (2)

Заключение. В ходе проведенных исследований было синтезировано координационное соединение меди (II) с органическим лигандом, 3-метилбензотиазол-2-тионом. Установлено, что синтезированное соединение образуют хелатный комплекс по средствам связи N-Cu-S, который обладает люминесценцией с λ_{max} = 518 нм, по интенсивности превосходящей органический лиганд, на основе которого был получен. Полученные данные позволят провести дальнейшие исследования прикладных свойств полученного координационного соединения, а именно как материала эмиссионного слоя светодиода, так и биологически активного компонента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пожарский А.Ф. Гетероциклические соединения в биологии и медицине [Электронный ресурс]. – режим доступа: http://www.pereplet.ru/nauka/Soros/pdf/9606_025.pdf. (дата обращения: 10.01.2022)
2. Пушкарев А.П. Электролюминесцентные свойства ИК-излучающих комплексов редкоземельных металлов: Автореф. дис. … канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2014. – 26 с.
3. Виноградова К.А. Синтез, строение и люминесцентные свойства комплексов меди, цинка и кадмия с 4-(1*h*-пиразол-1-ил) пиримидинами: Дис. … канд. хим. наук. – Новосибирск, 2014. – 165с.
4. Patel R.N., Shukla K.K., Singh A., Choudhary M., Chauhan U.K., Dwivedi S. Copper (II) complexes as superoxide dismutase mimics: Synthesis, characterization, crystal structure and bioactivity of copper (II) complexes // Inorganica Chimica Acta. – 2009. – V. 362., № 14. – P. 4891–4898.

УДК 546.05’62’41

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЛИ Al_2O_3 В АЛЮМИНАТНЫХ ЛЮМИНОФОРАХ СОСТАВА $CaOxAl_2O_3$, АКТИВИРОВАННЫХ Eu^{3+}, НА ИХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Т.М. Ботвина

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Мишенина

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: shaldyata@mail.ru

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE Al_2O_3 PROPORTION IN ALUMINATE PHOSPHORS OF $CaO\ xAl_2O_3$ COMPOSITION, ACTIVATED BY Eu^{3+}, ON THEIR LUMINESCENT PROPERTIES

T.M. Botvina

Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D L.N. Mishenina

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

E-mail: shaldyata@mail.ru

Abstract. *In the present study, monophase phosphors based on aluminate matrix of $CaO{\cdot}xAl_2O_3$ (where x=1,2,6), activated by Eu3+(1-10 mol.%) were obtained. The maximum concentration of activator for each system was determined to improve the luminescent properties. It was shown that increase in aluminum oxide proportion is allow to incorporate more quantity of activator for creation of more active glow center that enhance the luminescent properties.*

Введение. Исследование люминесцентных свойств кристаллофосфоров не теряет актуальность с течением времени, что обусловлено широким и постоянно обновляющимся спектром применения люминофоров в науке, технике, медицине и повседневной жизни. Среди неорганических люминофоров наибольшее внимание привлекают алюминатные матрицы, обладающие стойкой и длительной люминесценцией при активации ионами редкоземельных элементов (РЗЭ). Активация алюминатных матриц ионами РЗЭ приводит к получению твердого раствора люминофора путем замещения кальция активатором. Данная работа посвящена исследованию влияния увеличения доли оксида алюминия в алюминатных матрицах $CaO{\cdot}xAl_2O_3$ на люминесцентные свойства полученных на их основе люминофоров.

Экспериментальная часть. Люминесцентные материалы получали цитрат-нитратным золь-гель методом, высушивали при 130 ºС и отжигли в муфельной печи при 1200 ºС [1]. В качестве исходных компонентов использовали тетрагидрат нитрата кальция (хч), нонагидрат нитрата алюминия (хч) и гексагидрат нитрата европия(III) (хч), выполняющего роль активатора люминесценции. Для образования металл-цитратных комплексов использовали моногидрат лимонной кислоты (хч), взятый в мольном соотношении, равном суммарному количеству катионов металлов. Расчет количества исходных компонентов рассчитывали согласно исследуемым системам: $CaO{\cdot}Al_2O_3$: Eu; $CaO{\cdot}2Al_2O_3$: Eu; $CaO{\cdot}6Al_2O_3$: Eu. Количество активатора варьировали в диапазоне 1–10 мол.%.

Идентификацию полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600. Распределение ионов активатора исследовали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на микроскопе Hitachi TM3000. Люминесцентные свойства алюминатов кальция, активированных ионами Eu^{3+} исследовали на спектрофлуориметре Solar CM2203.

Результаты. На рисунке 1 а, б представлены результаты РФА и МРСФ.

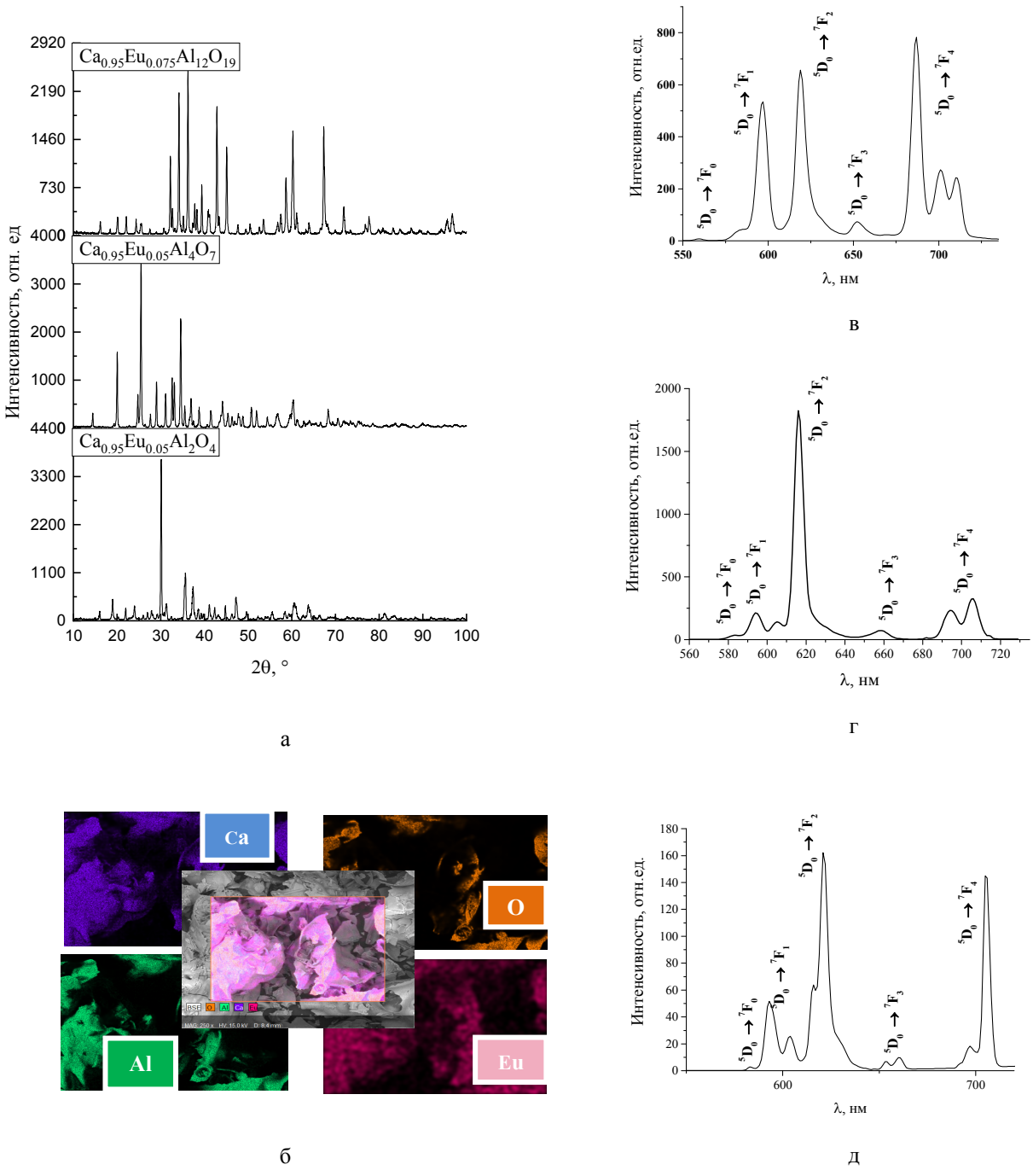


Рис. 1. Дифрактограммы люминофоров с максимальной интенсивностью свечения (а); Результаты микрорентгеноспектрального анализа для $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$ (б); Спектры люминесценции с максимальной интенсивностью свечения (в, г, д)

По результатам РФА установлено образование однофазных алюминатов без примесных фаз, образуемых европием. Микрофотографии распределения элементов показывают равномерное распределение европия в образце, сопоставимое с областью распределения кальция, что, в совокупности, говорит о получении твердых растворов замещения алюминатных матриц.

Исследование спектров люминесценции синтезированных люминофоров позволило установить максимальные концентрации европия, способствующие улучшению люминесценции люминофоров состава $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$, $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_4O_7$, $Ca_{0,925}Eu_{0,075}Al_{12}O_{19}$, спектры люминесценции которых на рисунке 1 (в, г, д). Дальнейшее увеличение активатора способствовало концентрационному тушению люминесценции. Спектры люминесценции состоят из характеристических полос иона Eu^{3+}, соответствующих переходам с возбужденного уровня $5D_0$ на нижележащие подуровни основного состояния $7F_J$ (J= 1–6). В диапазоне 610-630 нм наблюдается интенсивная полоса, соответствующая электродоильному $5D_0$ – $7F_2$ переходу, интенсивность которого очень сильно зависит от локального окружения Eu^{3+}. Спектр люминесценции (б) содержит данный переход максимальной интенсивности в сравнении с другими переходами, что говорит о низкой симметрии окружения европия в образце $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_4O_7$ (г) и обусловливает получение люминофора ярко-оранжевого свечения. Для люминофора состава $Ca_{0,925}Eu_{0,075}Al_{12}O_{19}$(в) переход $5D_0$–$7F_4$ при 680 нм обладает наибольшей интенсивностью, что является достаточно необычным для ионов Eu^{3+} и может быть связан с формированием сложных оптических систем в структуре матрицы. Данный переход лежит в красноволновой области спектра и вносит свой вклад в получение люминофора оранжево-красного свечения. Для люминофора на основе моноалюмината кальция (д) характерны $5D_0$ – $7F_j$ переходы с низкими значениями относительной интенсивности свечения в оранжевой и красноволновой области спектра. Интенсивность излучения (д) ниже, чем у сравниваемых образцов за счет возможности безизлучательных переходов мигрирующих активных центров.

Заключение. В результате проведенных исследований были установлены составы люминофоров исследуемых систем с максимальной интенсивностью свечения: $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_2O_4$, $Ca_{0,95}Eu_{0,05}Al_4O_7$, $Ca_{0,925}Eu_{0,075}Al_{12}O_{19}$. Увеличение доли Al_2O_3 в составе люминофора приводит к увеличению расстояния между активными центрами свечения за счет расположения большего количества групп AlO_4 между кристаллографическими позициями кальция и европия в элементарной ячейке кристалла и уменьшению безизлучательных переходов за счет миграции возбуждения. Наиболее удаленные кристаллографические позиции кальция и европия в системе $CaO{\cdot}6Al_2O_3$: Eu, а также формирование сложных оптических центров в данной системе обусловливает наиболее яркое свечение с вкладом красной части спектра в цвет свечения люминофора.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ботвина Т.М. Синтез люминофоров на основе алюмината кальция цитрат-нитратным золь-гель методом // Журнал неорганической химии. – 2018. – Т. 63, №10. – С. 1244–1250

УДК 617.3

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ 3D БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ ИМПЛАНТОВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИДРОКСИАПАТИТОМ

В.С. Бочаров, Г.Е. Дубиненко
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С. И. Твердохлебов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vsb27@tpu.ru

PROSPECTS FOR THE APPLICATION OF 3D BIORESORBABLE IMPLANTS WITH HYDROXYAPATITE MODIFIED SURFACES

V.S. Bocharov, G.E. Dubinenko
Scientific Supervisor: docent, Ph.D. S.I. Tverdokhlebov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vsb27@tpu.ru

Аннотация. *Для лечения сложных заболеваний опорно-двигательного аппарата всё чаще применяются имплантаты из биорезорбируемых полимеров. С целью получения максимального эффекта такие имплантаты должны иметь остеостимулирующие покрытия. В работе предлагается методика модифицирования поверхности 3D имплантатов из поликапролактона с использованием мелкодисперсных порошков гидроксиапатита.*

Введение. Заболевания опорно-двигательного аппарата в мире занимают второе место среди основных причин инвалидизации [1]. Формирование остестимулирующего слоя на поверхности 3D биорезорбируемых имплантов является одной из важней задач в лечении заболеваний опорно-двигательного аппарата. Хирургическая реконструкция, трансплантация и медикаментозная терапия являются текущими вариантами лечения различных нарушений, связанных с костными тканями, включая политравмы и врожденные заболевания [2]. Однако, нередко современные методы лечения в ортопедии и травматологии сопровождаются болевым синдромом, риском инфекций, воспалением окружающих имплантат тканей, риском иммунного отторжения, передачей вирусных и прионных белков при трансплантации [3].

При внедрении импланта в организм важную роль для его успешной интеграции оказывает поверхностный слой, вступающий в контакт с окружающими тканями. Следовательно, поверхностное модифицирования костных имплантатов биоактивными соединениями, содержащими гидроксиапатит, являющийся основной минеральной составляющей костей, будет способствовать их лучшей остеинтеграции. Основной целью работы являлась разработка методов нанесения гидроксиапатита на поверхность пористого имплантата, изготовленного из биорезорбируемого полимера поликапролактона (PCL). В работе был предложен методик нанесения мелкодисперсного порошка гидроксиапатита на поверхность PCL имплантатов в среде «плохого» растворителя при воздействии ультразвука.

Экспериментальная часть. Биорезорбируемый модельные имплантаты были изготовлены методом FDM на принтере Ultimaker B.V. (Ultimaker, Нидерланды). Филамент для FDM печати был изготовлен из поликапролактона (Sigma-Aldrich, США; Mn 80000). Остеостимулирующее покрытие наносили окунанием модельных имплантатов в суспензию гидроксиапатита (Fluidinova, Португалия) в ацетоне (ЭКОС-1, Россия).

Результаты. Изменение молекулярно-массового распределения полимера оценивали методом гель-проникающей хроматографии. Целостность остеостимулирующего покрытия оценивали по результатам сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1.)

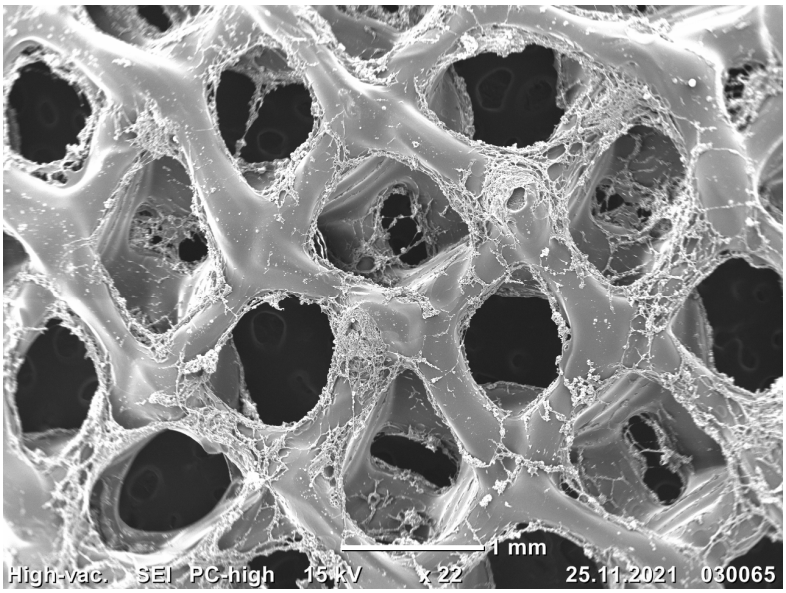


Рис. 1. СЭМ 3D PCL образца после нанесения гидроксиапатита

Заключение. Предложенная методика позволяет наносить на поверхность высокопористых 3D PCL имплантатов мелкодисперсных порошков гидроксиапатита, что должно обеспечить им лучшую остеоинтеграцию.

Работа выполнена при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет-2030» (проект № «Приоритет-2030-НИП/ИЗ-011-0000-2022»).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Briggs A.M. et al. Musculoskeletal Health Conditions Represent a Global Threat to Healthy Aging: A Report for the 2015 World Health Organization World Report on Ageing and Health // Gerontologist. – 2016. – Vol. 56. – P. 243–255.
2. Zhang M. et al. Recent developments in biomaterials for long-bone segmental defect reconstruction: A narrative overview // Journal of Orthopaedic Translation. Elsevier (Singapore) Pte Ltd, – 2020. – Vol. 22. – P. 26–33.
3. Keren C.L. et al. Incidence, costs and predictors of non-union, delayed union and mal-union following long bone fracture // Int. J. Environ. Res. Public Health. MDPI AG, – 2018. – Vol. 15, № 12. –P. 2845.

УДК 543.422.7

ПРИМЕНЕНИЕ КОЛОРИМЕТРИИ ЦИФРОВОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА, ИММОБИЛИЗОВАННЫХ В ПОЛИМЕТАКРИЛАТНУЮ МАТРИЦУ

С.К. Брагина

Научный руководитель: доцент, к.х.н., Н.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: braginask@gmail.com

APPLICATION OF DIGITAL IMAGING COLORIMETRY FOR GLUCOSE DETERMINATION USING SILVER NANOPARTICLES IMMOBILIZED IN A POLYMETHACRYLATE MATRIX

S.K. Bragina

Scientific Supervisor: Candidate of Chemical Science, Associate Professor N.A. Gavrilenko

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

E-mail: braginsk@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed colorimetric determination of glucose by processing a digital scanned image of a polymethacrylate matrix with immobilized Ag NPs after contact with the analyzed solution that contains glucose.*

Введение. Развитие современных технологий и распространение различных электронных устройств, которые могут регистрировать изображение объекта и его цветовые параметры, позволяет использовать колориметрию цифрового изображения для оценки цветометрических характеристик окрашенных соединений в химическом количественном анализе. В качестве детектора аналитического сигнала в данном методе широкое применение получили смартфоны со встроенной камерой и специальным программным обеспечением для обработки изображений. Смартфоны доступны, портативны и удобны в использовании, это позволяет сокращать время анализа и снижать его стоимость. В научной литературе представлено большое количество работ, в которых смартфоны успешно использовались для колориметрического определения глюкозы в различных объектах [1]. Для определения глюкозы широко используют наночастицы серебра (НЧ Ag) в сочетании с гюкозооксидазным методом [2]. Преимущество такого подхода состоит в наличии эффекта поверхностного плазмонного резонанса (ППР), который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц.

Целью данной работы является исследование возможности колориметрического определения глюкозы путем обработки цифрового сканированного изображения полиметакрилатной матрицы (ПММ) с иммобилизованными НЧ Ag после контакта с анализируемым раствором, содержащим глюкозу.

Экспериментальная часть. *Синтез ПММ.* ПММ получали методом радикальной блочной полимеризации в виде прозрачной гибкой пластины толщиной 0,5÷0,6 мм, из которой были вырезаны пластинки размером 4×4 мм.

Синтез НЧ Ag в ПММ (ПММ-Ag^0) проводили путем термического восстановления ионов серебра в ПММ (ПММ-Ag^+). Иммобилизацию ионов серебра в ПММ проводили из водного раствора нитрата серебра опусканием пластин ПММ в раствор и перемешиванием в течение 2 – 4 минут. Затем вынимали пластины из раствора и помещали в сушильный шкаф на 3 – 5 мин при температуре 140°С. Образцы ПММ-Ag^0 окрашивались в желто-коричневый цвет и имели полосу поглощения ППР с максимумом на длине волны 425 нм.

Определение глюкозы с использованием ПММ-Ag^0. Для построения градуировочного графика готовили растворы глюкозы концентрации 0,1 - 0,8 ммоль/л, добавляли глюкозооксидазу и полученные растворы нагревали в течение 10 минут при 37 °С. На втором этапе в растворы добавляли ацетатный буфера (pH=4), доводили объем раствора до 500 мкл дистиллированной водой, опускали образцы ПММ-Ag^0 и перемешивали 30 минут при температуре 50 °С. Далее пластины ПММ-Ag^0 доставали, высушивали между листами фильтровальной бумаги и получали цифровое изображение образцов с использованием смартфона.

Колориметрия цифрового изображения. ПММ, полученные для построения градуировочной зависимости и ПММ, полученные при определении концентрации глюкозы в соках, выкладывали на белый лист бумаги и с помощью камеры смартфона сканировали на расстоянии 25 см. Цифровые изображения обрабатывали в мобильном приложении ColourGrab, при наведении курсора на середину каждой пластины определяли цветовые координаты R, G, B (Рисунок 1).

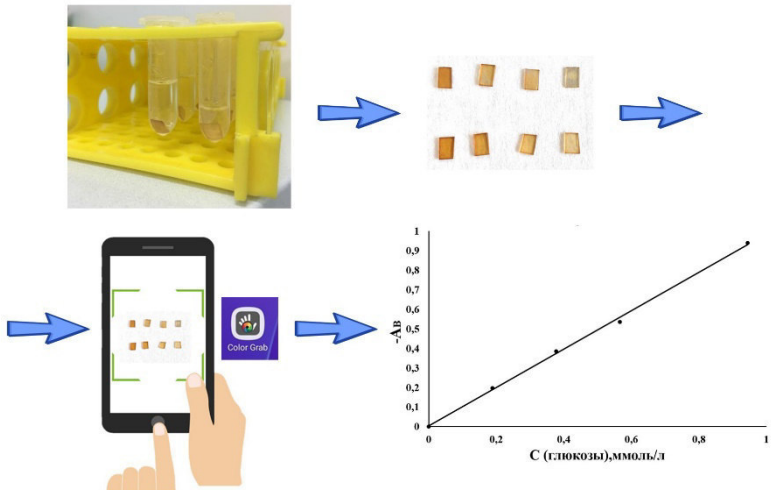


Рис. 1. Схема определения глюкозы

При интерпретации колориметрических данных в роли аналитического параметра использовали как сами цветовые координаты (R, G, B), так и величины, вычисляемые на основе этих координат. Величину цветового различия, эффективного поглощения по красному, зеленому и синему цветовым каналам, цветовое отношение рассчитывали, соответственно, по формулам (1) – (5):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta R^2 + \Delta G^2 + \Delta B^2}\,; \quad (1)$$

$$A_R = -\lg(R_s / R_b)\,, \quad (2)$$

$$A_G = -\lg(G_s / G_b)\,, \quad (3)$$

$$A_B = -\lg(B_s / B_b), \quad (4)$$

где R_s, G_s, B_s – соответствующие координаты цвета анализируемого образца; R_b, G_b, B_b – координаты цвета образца в контрольном опыте.

$$CR = (R_s / R_r + G_s / G_r + B_s / B_r) / 3, \quad (5)$$

где индекс г относится к образцу сравнения.

Также в качестве аналитического параметра использовали величины интенсивности по шкале серого, для этого цветное изображение преобразовывали в черно-белое с помощью алгоритма яркости $0,3R + 0,59G + 0,11B$. Вычисление оптического коэффициента потемнения проводили по формуле:

$$ODR = (I_b - I_s) / I_b, \quad (6)$$

где I_b, I_s – интенсивности по шкале серого для контрольного и анализируемого образцов соответственно.

Результаты. С использованием различных колориметрических параметров (R, G, B, ΔE, A_R, A_G, A_B, CR, ODR) были построены градуировочные графики для определения глюкозы, уравнения которых представлены в таблице 1, и определены пределы обнаружения по 3S критерию. Как видно из представленных результатов, наиболее оптимальными колориметрическими параметрами для определения глюкозы являются величина эффективного поглощения по синему цветовому каналу (A_B) и цветовое отношение (CR).

Таблица 1

Аналитические характеристики колориметрического определения глюкозы

Параметр	Уравнение градуировочной зависимости	R^2	ДОС, ммоль/л	ПО, ммоль/л
R	$R = 140,89 + 37,11 \cdot C_Г$	0,967	0,1–1	0,17
G	$G = 79,57 + 42,19 \cdot C_Г$	0,908	0,1–1	0,07
B	$B = 0,2568 + 28,27 \cdot C_Г$	0,899	0,1–1	0,08
ΔE	$\Delta E = 6,191 + 62,32 \cdot C_Г$	0,956	0,1–1	0,05
A_R	$A_R = -0,1203 \cdot C_Г$	0,910	0,3–1	0,2
A_G	$A_G = -0,2508 \cdot C_Г$	0,737	0,1–1	0,06
A_B	$A_B = -0,9878 \cdot C_Г$	0,998	0,1–1	0,05
CR	$CR = 0,9886 + 1,7738 \cdot C_Г$	0,998	0,1–0,6	0,03
ODR	$ODR = -0,5289 \cdot C_Г$	0,976	0,1–1	0,09

Заключение. В данной работе продемонстрированы возможности использования смартфона для обработки и получения аналитической информации при определении глюкозы с использованием НЧ Ag иммобилизованных в ПММ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00590.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Capitán-Vallvey L.F., López-Ruiz N., Martínez-Olmos A. Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review // Analytica Chimica Acta. – 2015. – Vol. 899. –P. 23–56.
2. Galant A.L., Kaufman R.C., Wilson J.D. Glucose: Detection and analysisq // Food Chemistry. – 2015. – №188. – P.149–160.

УДК 544.478

ВОЗДУШНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА НАНЕСЕННОГО ОКСИДА МАГНИЯ

А.С. Брайко

Научный руководитель: к.т.н. А.Б. Шигаров

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

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

E-mail: brayko@catalysis.ru

PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS TO SYNTHESIS GAS OVER STRUCTURED CATALYSTS BASED ON POROUS NICKEL: INFLUNCE OF MgO LOADING

A.S. Brayko

Scientific Supervisor: PhD. A.B. Shigarov

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

E-mail: brayko@catalysis.ru

Abstract. *In this work, a series of catalytic monoliths made of porous Ni ribbons with various MgO loadings (2.9-11.2%mass.) were prepared via impregnation with the magnesium acetate and calcination. The catalysts were tested for the partial oxidation of natural gas under adiabatic conditions without inlet flow preheating at air excess factor O2/(2·CH4)=0.3 and GHSV=49000 h^{-1}. The catalysts were investigated by argon thermodesorption, mercury porosimetry, SEM, SEM+EDS, TEM+EDX (HAADF-STEM), XRD, simultaneous thermogravimetric and calorimetric analysis. The optimal amount of MgO loading on porous Ni was determined at the level of about 4.3-5.0 wt%. for reasons of sufficient coverage of the surface of porous Ni, preventing soot formation. The stable operation of the catalyst 4.4%mass.MgO/porous Ni for 82 h was demonstrated.*

Введение. Воздушная конверсия природного газа (ПГ) – высокоэффективный процесс, который может быть использован для технологии добавок синтез-газа к ПГ в двигатели для снижения эмиссии вредных выбросов типа сажи, NO_x и CO и для питания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Однако, осуществление воздушной конверсии CH_4 может сопровождаться перегревом лобового слоя катализатора выше 1000°C, что приводит к спеканию и дезактивации катализатора. В связи с этим, возникает задача разработки термостабильного, теплопроводного катализатора без добавки драгоценных металлов с пониженной склонностью к коксообразованию.

В работе [1] показано влияние количества нанесенных NiO+MgO на пористый Ni (п-Ni) на температуру лобового слоя структурированного катализатора. В данной работе изучено влияние количества MgO наносимого на п-Ni (без нанесения мелкодисперсного никеля) на температурный режим и характеристики работы структурированного катализатора на основе п-Ni.

Экспериментальная часть. Структурированные цилиндрические блоки (диаметром 27,2 мм, длиной 54 мм) носителя катализатора были изготовлены из пористой никелевой (п-Ni) ленты, произведенной НПО "Центротех", с характеристиками: 99,8%масс.Ni, толщина 93±7 мкм, пористость

30±5%. Блоки имели прямые транспортные каналы треугольной формы высотой 1,5-2,0 мм при ширине основания треугольника 4 мм, образованных из плоских и гофрированных лент пористого никеля. Варьируя длительность термообработки п-Ni при 500°С в воздушной среде, были получены различные количества NiO на образцах носителей. Далее наносилось требуемое количество MgO на блок с определенным количеством NiO посредством многократного повторения цикла: 1) пропитка водным раствором $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ (50ºС); 2) конвективная сушка воздушным потоком (70°С) до полного испарения влаги, далее взвешивание; 3) термообработка (500ºС) в атмосфере аргона (использованы два типа разложения $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$), далее взвешивание. После нанесения требуемого количества MgO следовала стадия финальной прокалки (800ºС, 1ч.) в атмосфере аргона (использование атмосферы аргона позволило полностью избежать окисления п-Ni кислородом воздуха). Иным образом, чем все остальные катализаторы, был приготовлен блок №56, при этом отличие от методики совместного нанесения NiO+MgO на п-Ni [1] состояло лишь в отсутствии в составе пропиточного раствора соли Ni.

Катализаторы воздушной конверсии ПГ были испытаны в адиабатических условиях при атмосферном давлении, коэффициенте избытка воздуха $\alpha = O_2/(2 \cdot CH_4) = 0{,}30$, температуре смеси реагентов 20°С, скорости подачи реагентов: линейной u= 0,74 м/с, объемной GHSV = 49 000 $ч^{-1}$. Подача реагентов осуществлялась расходомерами Bronkhorst F-201CV. Измерение состава сухих газообразных продуктов конверсии - хроматографом Shimadzu GC-2014, температур - термопреобразователями ТХА-9608. Реактор состоял из цилиндрического корпуса из нержавеющей стали с внутренним диаметром 27,2 мм (18,0 мм в случае ресурсного испытания), с газораспределительным конусом и теплового экрана для дополнительного газораспределения и рекуперации тепла на входе каталитического блока. Предварительный разогрев реактора с его продувкой аргоном осуществлялся внешним нагревом стенки реактора, активация катализатора - потоком реагентов. Снаружи реактор был покрыт толстым слоем теплоизоляции для минимизации теплопотерь. Измерение температуры осуществлялось 3-мя термопарами в герметизированных каналах каталитического блока, подвижной термопарой измерялся температурный профиль по длине каталитического блока. Останавливался реактор мгновенным переключением смеси реагентов на поток аргона высокой чистоты для охлаждения катализатора до комнатной температуры, что сохраняло фазовый состав катализатора, имеющийся в реакции.

Образцы были изучены методами термодесорбции аргона, ртутной порометрии, СЭМ, СЭМ+EDS, ПЭМ+EDX-картирование HAADF-STEM, РФА, дериватографического анализа.

Результаты. Были испытаны 19 приготовленных катализаторов с нанесением MgO от 2,9% масс. до 11,2%масс. и мольными отношениями NiO/MgO = 0,8; 1,0; 1,7; 2,1. При испытании всех катализаторов, температурные профили блоков имеют характерный для процесса воздушной конверсии CH_4 вид, имея в начале каталитического блока «горячее пятно» в пределах 2-8 мм от начала блока, где наблюдается максимальная температура блока (Tmax). В целом, для разных серий, при увеличении содержания MgO с 3-5%масс. до 6-8%масс., Tmax повышается с 990-1000ºС до 1040-1050ºС, дальнейшее увеличение содержания MgO с 8%масс. до 11,2%масс. не приводит к изменению значения Tmax. Все испытанные катализаторы демонстрируют, что наименьшей Tmax, соответствует наибольшая конверсия CH_4 (до 92,8%), что согласуется с литературными данными. По результатам ртутной порометрии испытанные катализаторы имеют помимо транспортных пор носителя, новые пористые структуры с радиусами пор 10 нм – 0,5 мкм внутри транспортных пор исходного п-Ni с радиусами пор 0,5 мкм - 3,1

мкм. Результаты снимков ПЭМ и EXD-картирования показали мелкодисперсные частицы Ni на границе нанесенного MgO и каркаса носителя, образованные в результате восстановления твердого раствора $Ni_xMg_{1-x}O$. При испытании образцов с нанесением 2,9%MgO и 3,2%MgO на п-Ni в трубе реактора после блока наблюдалось сажеобразование, что может быть вызвано низкой температурой выхода 720°C, близкой к термодинамической границе сажеобразования, а также тем, что по снимкам СЭМ образца 2,9%масс. MgO видно, что MgO не покрывает полностью поверхность п-Ni. Из снимков СЭМ следует, что нанесение MgO более 5%масс. приводит к полному покрытию слоем MgO поверхности носителя. Блок №56 (4,4%MgO/16,9%NiO/п-Ni) длинной 27 мм показал стабильность в работе в течение 82 ч., из которых первые 60 ч. были проведены при линейной скорости подачи реагентов u = 0,73 м/с (GHSV = 109 600 $ч^{-1}$), последние 22 ч. – при u = 0,44 м/с (GHSV = 66 300 $ч^{-1}$), при этом за 82 ч. было выполнено 12 операций пуска/остановки каталитического реактора. Для блока 4,4%масс.MgO/п-Ni после ресурсного испытания в течение 82 ч дериватографический анализ показал очень низкие значения сажеобразования – 0,015%масс. в начале блока и 0,010%масс. в конце блока. Развертки поверхности каналов испытанных блоков показали наличие различных по цвету зон по длине катализатора, что связано с различной толщиной окисной пленки на поверхности никеля. Это было подтверждено с помощью СЭМ+EDS: никель на поверхности канала в начале каталитического блока в зонах 1-4 присутствует как в виде оксидной фазы, так и в виде металлического Ni, причем, доля никеля в виде оксидной фазы неуклонно снижается с 69%ат. в зоне 1 до 4%ат. в зоне 4 (на снимках СЭМ это выражается в увеличении пористости каркаса катализатора), а в последующих зонах 5-9 в середине и конце каталитического блока находится только восстановленный Ni.

Заключение. На увеличение температуры лобового слоя катализатора влияет фактор уменьшения объема транспортных пор катализатора при увеличении количества нанесенного MgO, что снижает скорость эндотермической стадии парового риформинга CH_4. Исходя из этого и соображения о достаточности покрытия поверхности п-Ni, предотвращающего сажеобразование, определено оптимальное количество наносимого MgO на окисленный п-Ni на уровне около 4,3-5,0%масс. Продемонстрирована стабильная работа катализатора 4,4%масс.MgO/п-Ni в течении 82 ч. Изучено состояние каркаса носителя, имеющееся в реакции. Полученные результаты полезны для понимания диффузионно-кинетических особенностей протекания реакции воздушной конверсии ПГ в синтез-газ на структурированном катализаторе на основе п-Ni ленты, а также для создания новых эффективных катализаторов на основе данного носителя.

Автор выражает благодарности к.х.н. Е.А. Супруну за исследование методом СЭМ+EDS, к.х.н. Н.А. Кузину, д.т.н. В.А. Кириллову, В.В. Киреенкову, к.х.н. Д.И. Потёмкину, д.х.н. П.В. Снытникову за обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1). Исследования физическими методами анализа выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brayko A.S. et al. Methane partial oxidation over porous nickel monoliths: the effects of NiO-MgO loading on microstructural parameters and hot-spot temperature. // Materials Letters. – 2019. – V. 236. – P. 264-266.

УДК 544.478

ВОЗДУШНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО НИКЕЛЯ: ВЛИЯНИЕ ВЫСОКИХ ЛИНЕЙНЫХ СКОРОСТЕЙ ПОДАЧИ РЕАГЕНТОВ 0,73 -2,28 м/с

А.С. Брайко

Научный руководитель: к.т.н. А.Б. Шигаров

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

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

E-mail: brayko@catalysis.ru

PARTIAL OXIDATION OF NATURAL GAS TO SYNTHESIS GAS OVER STRUCTURED CATALYSTS BASED ON POROUS NICKEL: INFLUNCE OF SUPREME LINEAR VELOCITIES OF REAGENTS 0.73-2.28 m/s

A.S. Brayko

Scientific Supervisor: PhD. A.B. Shigarov

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

E-mail: brayko@catalysis.ru

Abstract. *In this work, a series of catalytic monoliths made of porous Ni (p-Ni) ribbons with various NiO+MgO loadings were prepared via impregnation with the metal acetates and calcination. The catalysts were tested for the partial oxidation of natural gas under adiabatic conditions without inlet flow preheating at air excess factor O2/(2·CH4)=0.3 and high velocities of reagents u = 0.73 - 2.28 m/s (GHSV = 48300-152000 h^{-1}). With an increase u above 1.43 m/s for NiO-MgO/p-Ni catalysts, the hot spot temperature of the catalyst does not change, and the hot spot expands and hot spot moves smoothly from the inlet part of the block to the outlet. Excessive u leads to extinction of the catalytic reactor. After extinction, the catalyst is able to work when restarted with a slight decrease in performance. The maximum velocity of reagents for the developed structured NiO-MgO/n-Ni catalysts is allowed no higher than u=1.75 m/s.*

Введение. Воздушная конверсия природного газа (ПГ) – высокоэффективный процесс, который может быть использован для технологии добавок синтез-газа к ПГ в двигатели для снижения эмиссии вредных выбросов типа сажи, NO_x и CO и для питания твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Однако, осуществление воздушной конверсии CH_4 сопровождается перегревом катализатора, что приводит к спеканию и дезактивации катализатора. В связи с этим, возникает задача разработки термостабильного, теплопроводного катализатора с пониженной склонностью к коксообразованию.

В работе [1] структурированные катализаторы на основе пористой никелевой (п-Ni) ленты были испытаны при линейной скорости подачи реагентов (u) равной 0,51 м/с, показав умеренные температуры перегрева лобового слоя катализатора. В данной работе изучено влияние высоких линейных скоростей подачи реагентов на структурированные катализаторы полученные нанесением NiO-MgO или MgO на пористую никелевую (п-Ni) ленту и определены пределы нагрузки по реагентам в воздушной конверсии ПГ в синтез-газ для катализаторов данного типа.

Экспериментальная часть. Структурированные цилиндрические блоки (диаметром 27,2 мм, длиной 54 мм) носителя катализатора были изготовлены из пористой никелевой (п-Ni) ленты, произведенной НПО "Центротех", с характеристиками: 99,8%масс.Ni, толщина 93±7 мкм, пористость 30±5%. Блоки имели прямые транспортные каналы треугольной формы высотой 1,5-2,0 мм при ширине основания треугольника 4 мм, образованных из плоских и гофрированных лент пористого никеля.

Для приготовления катализатора MgO/п-Ni была использована методика, описанная в другом докладе автора, опубликованном в этом сборнике тезисов данной конференции, с тем отличием, что разложение предшественника MgO проводилось в воздушной среде. Методика приготовления катализаторов NiO-MgO/п-Ni была аналогична описанной ранее [1] с тем отличием, изменен режим прокалки (после каждой пропитки) для разложения предшественников: температура прокалки была повышена до 500ºС, а длительность прокалки сокращена до 20 мин (нагрев с 25°С до 500°С за 60 мин). Для увеличения активности катализатора 7,3%(Ni-MgO)/п-Ni в стадии глубокого окисления CH_4, на образец после испытания при u=1,86 м/с, была нанесена платина Pt в количестве 0,7%масс. 2-х кратной пропиткой в водном растворе $H_2(PtCl_6)\cdot 6H_2O$ (концентрация 0,15 г. Pt/мл) с прокалками в воздушной среде при 350°С в течение 30 мин (нагрев до 350°С за 1 ч.).

Катализаторы воздушной конверсии ПГ были испытаны в адиабатических условиях при атмосферном давлении, коэффициенте избытка воздуха $\alpha = O_2/(2\cdot CH_4) = 0{,}30$, температуре смеси реагентов 20°С, скорости подачи реагентов: линейной u= 0,73 - 2,28 м/с, объемной GHSV = 48300 - 152000 $ч^{-1}$. Остальные условия испытаний катализаторов аналогичны описанным в другом докладе автора, опубликованном в этом сборнике тезисов данной конференции. Образцы изучены методами ртутной порометрии и СЭМ.

Результаты. Каталитический блок 7,5%MgO/пNi обеспечивает конверсию CH_4 в стационарном режиме на уровне 90,8 %, 87,5% и 85,8% при скоростях подачи 0,73 м/с (48300 $ч^{-1}$), 1,10 м/с (73000 $ч^{-1}$) и 1,43 м/с (95000 $ч^{-1}$) соответственно. С увеличением скорости подачи с 0,73 м/с до 1,43 м/с происходит изменение температурного профиля каталитического блока: наблюдается увеличение длины «горячего пятна». При 1,74 м/с (116300 $ч^{-1}$) наблюдается нестационарный режим - смещение «горячего пятна» к концу блока катализатора и падение конверсии CH_4 с 70% до 0% в пределах 20 мин. При повторном запуске катализатора при подаче реагентов 0,73 м/с после испытаний при 1,74 м/с, катализатор демонстрирует отсутствие дезактивации.

Были изучены температурные профили каталитических блоков X%масс.(NiO-MgO)/пористый никель (где X=3,8; 7,3; 9,8) при линейных (объемных) скоростях подачи реагентов 0,73 м/с – 2,28 м/с (48 400 $ч^{-1}$ - 152 000 $ч^{-1}$) при $\alpha = 0{,}3$ (рисунок 1). При увеличении u с 0,73 м/с до 1,43 м/с наблюдается снижение конверсии CH_4 на ≈ 3%. Расширение зоны перегрева при увеличении u с 1,43 м/с до 1,75 м/с сопровождается дальнейшим снижением конверсии CH_4 на ≈ 5%. При u=2,28 м/с погасание реактора происходит за 7-13 мин. Для увеличения активности катализатора 7,3%(Ni-MgO)/п-Ni в стадии глубокого окисления CH_4, на образец после испытания при 1,86м/с, было на нанесено 0,7%масс.Pt., при этом блок был укорочен до 20 мм. Опыт при u=2,01м/с на этом катализаторе показал, что погасание происходит тогда, когда область перегрева катализатора находиться на конце блока, т.е. температуры в середине и особенно в начале блока заметно ниже, чем в конце блока.

Стоит отметить, что по температуре перегрева катализаторы X%масс.(NiO-MgO)/пористый никель (где X=3,8; 7,3; 9,8) воспроизводят эффект от нананесения различного количества NiO+MgO на п-Ni, описанный ранее в [1], что подтверждается исследованием данных образцов ртутной порометрией.

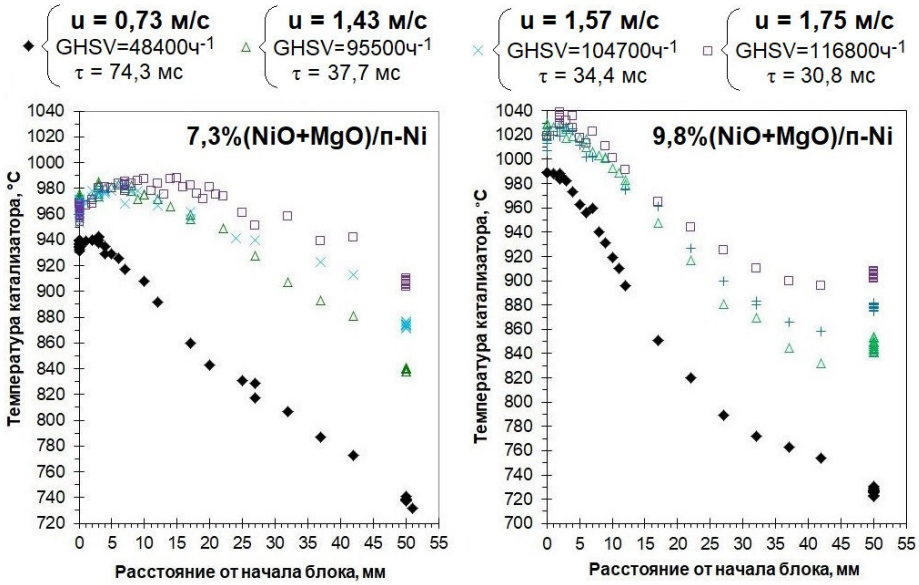


Рис. 1. Температурные профили каталитических блоков при различной линейной скорости подачи реагентов и при α =O_2/(2·CH_4) = 0,3

Заключение. При умеренном повышении линейной скорости смеси реагентов (u) наблюдается снижение конверсии CH_4 и увеличение температур перегрева лобового слоя и выхода при полной конверсии O_2. При увеличении u свыше 1,43 м/с для катализаторов NiO-MgO/п-Ni максимальная температура катализатора не меняется, и происходит расширение зоны перегрева и плавное перемещение этой зоны из входной части блока к выходу. Чрезмерная u приводит к изменению температурного профиля катализатора, вызывающему погасание каталитического реактора. После погасания катализатор способен работать при повторном запуске с незначительным снижением показателей работы. Предельная скорости подачи реагентов для разработанных структурированных катализаторов NiO-MgO/п-Ni определена на уровне не выше 1,75 м/с. Для теоретического объяснения разрабатывается модель данного критического явления. Изучение влияния линейной скорости подачи реагентов на протекание процесса, важно для определения максимальной производительности реактора.

Автор выражает благодарности к.х.н. Н.А. Кузину, д.т.н. В.А. Кириллову, В.В. Киреенкову, д.х.н. П.В. Снытникову за обсуждение полученных результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390009-1). Исследования физическими методами анализа выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов»

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brayko A.S. et al. Methane partial oxidation over porous nickel monoliths: the effects of NiO-MgO loading on microstructural parameters and hot-spot temperature. // Materials Letters. – 2019. – V. 236. – P. 264-266.

УДК54-116

ВЛИЯНИЕ ПУЧКОВО-ПЛАЗМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

А.А. Брюзгина, О.А. Лапуть
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н., И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

EFFECT OF BEAM-PLASMA TREATMENT ON THE SURFACE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF SCAFFOLDS BASED ON POLYLACTIDE

A.A. Bryuzgina, O.A. Laput,
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: bryuzgina2016@mail.ru

Abstract. *The effect of nitrogen low-temperature plasma on the surface physicochemical properties of polylactide based scaffolds is investigated. Chemical composition of the modified surface has been researchedby X-ray photoelectron spectroscopy. The wettability of the initial and modified scaffolds surface was studied by the sessile drop method.*

Введение. Проблема создания материалов для лечения кожных покровов вызывает повышенный интерес со стороны медицины, одной из актуальных задач которой является создание эффективных средств восстановления ткани. Данная проблема решается производством индивидуальных имплантов на основе скаффолдов. Наиболее подходящим биосовместимым материалом для создания скаффолдов является полилактид (ПЛ), поскольку его продукты распада не токсичны для организма человека [1]. К недостаткам ПЛ относят малую величину пористости, а также гидрофобность поверхности – отсутствие специфических функциональных групп. С целью увеличения пористости материалов на основе ПЛ, актуальным является создание скаффолдов на волокнистой основе. Расстояния между хаотически расположенными волокнами, из которых изготовлены скаффолды, могут являться «каркасом» для прикрепления клеточной среды [2]. Модификация поверхности полимерных скаффолдов с использованием пучково-плазменных технологий является эффективным средством активации поверхностных слоев, которые служат «интерфейсом» между предполагаемым имплантом для роста и жизнеспособности клеток. Как известно, электронно-плазменная обработка способствует изменению химического состава поверхности, что приводит к улучшению функциональных свойств полимерных скаффолдов, таких как смачиваемость, поверхностная энергия, кристалличность и др.

Целью данной работы является изучение влияния низкотемпературной плазмы в атмосфере азота со временем обработки 5, 10, 20 и 28 минут и электронного пучка при варьировании 4-х режимов обработки, отличающихся значением ускоряющего напряжения, длительностью импульса и количеством импульсов тока пучка на физико-химические свойства поверхности скаффолдов на основе ПЛ.

Материалы и методы исследования. В качестве объектов исследования были использованы скаффолды на основе кристаллического полилактида. Формование скаффолдов выполнялось на установке для электроспиннинга Nanon-01 (МЕСС СО., Япония).Обработка экспериментальных образцов низкотемпературной плазмой осуществлялась с использованием плазмогенератора «ПИНК» в атмосфере азота [3]. Модификация скаффолдов на основе ПЛ электронным пучком проводилось на модернизированном импульсном широкоапертурном ускорителе электронов «ДУЭТ» [4]. Исследование элементного состава поверхности модифицированных скаффолдов осуществлялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием установки PHIX-toolautomated XPS microprobe. Полученные результаты обрабатывались с помощью программы CasaXPS. Краевой угол смачивания измеряли на установке EasyDrop (KRUSS) с дальнейшим расчетом поверхностной энергии по модели Оуэнса-Вендта-Рабел-Кьельбле.

Результаты. По результатам РФЭ-спектроскопии, после плазменного воздействия наблюдается снижение доли связи углерода в координации O–C=O в 3,5 раза при одновременном увеличении атома углерода в координации CH_3-C в 1,3 раза (таблица 1). Данные результаты свидетельствуют о превалировании процессов деструкции полимерных связей в поверхностных слоях модифицированных скаффолдов, с чем связано появление новой азотсодержащей функциональной группы в условиях плазменной обработки. Согласно данным РФЭС, установлено образование связи C-N с энергией связи 286,4 эВ, содержание которой уменьшается при увеличении времени обработки. При обработке скаффолдов плазмой в течение 20 минут происходит значительный разрыв полимерных связей, поскольку невозможно интерпретировать спектры. Атомное соотношение полимерных связей для скаффолдов на основе ПЛ, облученных электронным пучком, практически не меняется.

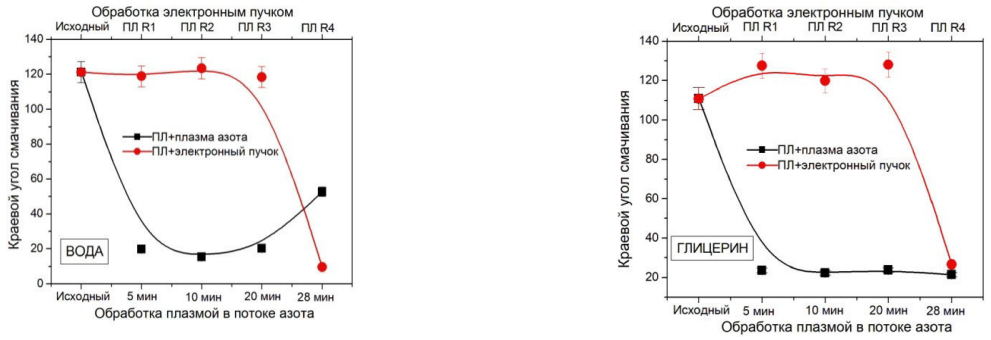
Таблица 1

Положение линий C1s и содержание связей в ПЛ

Названия образцов	-C-C	C-N	C-O	C=O	O-C=O
	285	286.4	287	288	289
ПЛ исходный	35.27		32.30		32.43
ПЛ+плазма 5 мин	45.57	15.20	8.93	14.88	15.46
ПЛ+плазма 10 мин	51.67	13.50	11.19	13.16	10.48
ПЛ+плазма 20 мин	Не обсчитывается				
ПЛ+плазма 28 мин	46.66	12.59	14.44	16.68	9.63
ПЛ R1	39.43		30.19		30.38
ПЛ R2	36.76		31.70		31.55
ПЛ R3	36.70		32.22		31.08
ПЛ R4	37.29		31.24		31.47

Краевой угол смачивания (КУС) измеряли методом лежачей капли при контакте поверхности скаффолдов с двумя жидкостями: водой и глицерином. Из рисунка 1 видно, что при 5-ти минутной обработке поверхности плазмой азота наблюдается максимальное снижение КУС до 19,7° и 23,6° относительно исходного образца (121,2°,110,9°) при контакте с водой и глицерином соответственно, что говорит об улучшении смачиваемости поверхности. При этом общая ПЭ увеличивается с 5,09 до 69,27 мН/м. После обработки скаффолдов электронным пучком снижение краевого угла смачивания с одновременным повышением поверхностной энергии наблюдается только в режиме 4 (U_0=160 кВ, I_0=10

А, τ_{pulse}=15 мкс, N=1000), при котором происходит мгновенное впитывание двух типов жидкостей с дальнейшим «разрушением» образца, что ограничивает его дальнейшее применение.



а) *б)*

Рис. 1. Краевой угол смачивания, модифицированных скаффолдов на основе ПЛ плазмой азота и электронным пучком при смачивании водой (а) и глицерином (б)

Заключение. Проведено исследование влияния модификации скаффолдов на основе ПЛ плазмой в потоке азота и электронным пучком. Было установлено, что в условиях плазменной обработки наблюдается превалирование процессов деструкции в поверхности материала, образование новой химической связи. При этом происходит улучшение смачиваемости. При обработке электронным пучком не наблюдается значительных изменений в составе поверхности, при этом она остается гидрофобной.

Особая благодарность выражается заведующему Ахмадееву Ю.Х., младшему научному сотруднику Шугурову В.В. и научному сотруднику Воробьеву М.С. лаборатории плазменной эмиссионной электроники института сильноточной электроники СО РАН.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030) и при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laput O.A., Vasenina I.V., Botvin V.V. Surface modification of polylactic acid by ion, electron beams and low-temperature plasma: a review // Journal of Materials Science. – 2022. – V.57. – P.2335–2361.
2. Pukhova V., Laput O.A., Lytkina D.N., Botvin V.V., Medovnik A.V., Kurzina I.A., Savkin K.P. Effect of ion-plasma and electron-beam treatment on surface physicochemical properties of polylactic acid // Applied Surface Science. – 2017. – V.422. – P. 856 – 862.
3. Laput O.A., Ochered'ko A.N., Vasenina I,V., Yan Ch., Goroshkina U.V., Ivonin I.V. Effect of low-temperature plasma barrier discharge on elemental composition and wettability of polylactic acid surface // AIP Conference Proceedings – 2020. – V.2310. – P.020179.
4. Devyatkov V.N., Ivanov Yu.F., Krysina O.V., Koval N.N., Petrikova E.A., Shugurov V.V. Equipment and processes of vacuum electron-ion plasma surface engineering // Vacuum. – V. 143. – 2017. – P. 464. – 472.
5. Subia B., Kundu J., Kundu S. C. Biomaterial scaffold fabrication techniques for potential tissue engineering applications // Tissue Engineering. – 2010. – V.7. – P. 141–159.

УДК 541.128:542.97:547.21:549.67

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СТРУКТУРООБРАЗУЕЩЕЙ ДОБАВКИ НА КИСЛОТНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Mo-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ

Ж.Б. Будаев[1,2], А.А. Степанов[2]

Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.В. Восмериков[1,2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

[2]Институт химии нефти СО РАН

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

E-mail: budaev17@mail.ru

INFLUENCE OF THE NATURE OF A STRUCTURING ADDITIVE ON THE ACIDIC AND CATALYTIC PROPERTIES OF MO-CONTAINING ZEOLITES

Zh.B. Budaev[1,2], A.A. Stepanov[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. A. V.Vosmerikov[1,2]

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

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

E-mail: budaev17@mail.ru

Abstract. *In this work, we study methods for the synthesis of zeolites with a micro-mesoporous structure using various templates (hexamethylenediamine (HMDA), ammonium bicarbonate (BCA)) and their effect on the physicochemical properties of the obtained zeolites and catalysts based on them. The synthesized zeolites were studied by IR spectroscopy, ammonia TPD. It has been established that BCA-based catalysts with a mesoporous structure are characterized by higher catalytic activity and stability.*

Введение. В настоящее время проводятся широкие исследования по созданию цеолитсодержащих катализаторов с дополнительной мезопористой структурой [1, 2]. Формирование вторичной мезопористости в цеолитах приводит к улучшению дисперсности активного компонента и увеличению доступности их активных центров. Так же большое влияние на эффективность работы цеолитного катализатора оказывает его структура, морфология и размер кристаллов, которые зависят от природы структурообразующего агента (темплата), используемого при синтезе. Ранее нами было показано, что введение углеродного темплата в реакционную смесь, содержащую гексаметилендиамин (ГМДА), в процессе синтеза цеолита приводит к образованию мезопор и повышению активности и стабильности Mo/ZSM-5 катализатора в реакции дегидроароматизации метана [3]. Целью настоящей работы явилось разработка способа синтеза цеолитов с микро-мезопористой структурой с использованием различных темплатов (ГМДА, бикарбонат аммония (БКА), технический углерод) и приготовление Mo-содержащих катализаторов на их основе для процесса неокислительной конверсии метана.

Экспериментальная часть. Цеолиты типа ZSM-5 были получены методом гидротермальной кристаллизации из щелочных алюмокремнегелей [4]. В качестве структурообразующих добавок применялись БКА и ГМДА. Для формирования мезопористой структуры цеолита использовался

технический углерод марки П354, который добавлялся в количестве 1 % мас. к реакционному гелю. Кристаллизацию проводили в стальных автоклавах при температуре 175 °С в течение 2-4 суток. Для удаления структурообразующих добавок, в том числе углерода, полученные образцы прокаливали при 550 °С в течение 6 ч в атмосфере воздуха.

Катализаторы Mo/HZSM-5 на основе цеолитов с микро- и микро-мезопористой структурой (ГМДА (К-1) и БКА (К-2)) готовили методом сухого механического смешения с наноразмерным порошком Mo (4 % мас.) с последующим прокаливанием при 550 °С в течение 4 ч. Качество полученных цеолитов контролировали с помощью методов ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака. Процесс неокислительной конверсии метана проводили в установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 750 °С и атмосферном давлении, объемная скорость подачи метана составляла 1000 $ч^{-1}$. Объём загружаемого в трубчатый кварцевый реактор катализатора составлял 1,0 $см^3$, размер его гранул – 0,5÷1,0 мм. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Результаты. Исследования полученных цеолитов методом ИК-спектроскопии и РФА показали, что все образцы относятся к цеолиту типу ZSM-5 и имеют кристалличность 100 % (ГМДА) и 90 % (БКА).

В таблице 1 приведены кислотные характеристики цеолитов, синтезированных без добавки и с добавкой технического углерода, а также Mo-содержащих катализаторов, полученных на их основе.

Таблица 1

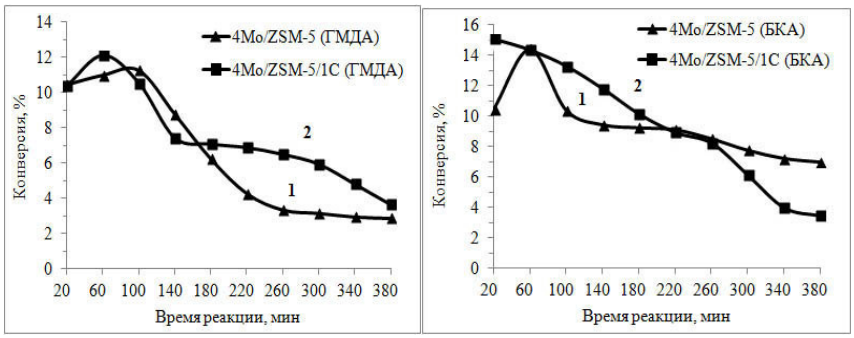
Кислотные характеристики цеолитов и катализаторов на их основе

Катализатор	Температура, °С		Концентрация, мкмоль/г		
	T_I	T_{II}	C_I	C_{II}	C_Σ
ZSM-5 (ГМДА)	240	480	893	281	1174
4Mo/ZSM-5 (ГМДА)	200	470	703	278	981
ZSM-5/1C (ГМДА)	240	480	636	280	916
4Mo/ZSM-5/1C (ГМДА)	200	470	680	274	954
ZSM-5 (БКА)	210	450	727	377	1104
4Mo/ZSM-5 (БКА)	200	430	610	299	909
ZSM-5/1C (БКА)	220	440	661	365	1026
4Mo/ZSM-5/1C (БКА)	200	410	634	252	886

Примечание. T_I и T_{II} – температуры максимума низко- и высокотемпературных пиков соответственно; C_I и C_{II} – концентрация слабых и сильных кислотных центров соответственно; C_Σ – суммарная концентрация кислотных центров.

Исследования кислотных свойств цеолитов показали, что образцы, полученные с ГМДА, характеризуются большей силой высокотемпературных кислотных центров по сравнению с образцами, синтезированными с БКА. В то же время концентрация этих центров во втором случае выше, чем для образцов с ГМДА. Показано, что добавка молибдена к цеолитам приводит к снижению силы и концентрации обоих типов кислотных центров (за исключением образца 4Mo/ZSM-5/1C (ГМДА)).

Результаты испытаний катализаторов 4Mo/ZSM-5 и 4Mo/ZSM-5/1C в процессе неокислительной конверсии метана приведены на рисунке 1.



а) *б)*

Рис. 1. Изменение конверсии метана со временем работы катализаторов К-1 (а) и К-2 (б), полученных с использованием цеолитов с микро (1) и микро-мезопористой (2) структурой

Установлено, что катализатор К-2 характеризуются более высокой активностью и стабильностью, чем катализатор К-1. Максимальная конверсия метана (15,1 %) наблюдается на катализаторе К-2 с микро-мезопористой структурой цеолита (рис. 1б), а минимальная (10,4 %) – на катализаторе К-1 с микропористой структурой цеолита (рис. 1а). Различия в каталитической активности и стабильности цеолитных катализаторов связаны с их кислотными характеристиками и различной пористостью.

Заключение. Исследовано влияние природы темплата (ГМДА, БКА) и добавки технического углерода в процессе синтеза микропористых и микро-мезопористых цеолитов на кислотные и каталитические свойства Mo/ZSM-5 катализаторов, приготовленных на их основе. Установлено, что катализатор, полученный на основе синтезированного с БКА цеолита, характеризуются более высокой активностью и стабильностью по сравнению с образцом, полученным с использованием цеолита, синтезированного с ГМДА. Добавка углерода повышает стабильность работы катализатора, полученного на основе К-1. Для образца с БКА добавка углерода повышает активность катализатора К-2 в течение 260 минут его работы. Таким образом, разработан способ синтеза цеолитов с микро-мезопористой структурой с использованием структурообразователей БКА, ГМДА и технического углерода и получены Mo-содержащие катализаторы на их основе для процесса неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского отделения РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hu T. Synthesis of ZSM-5 monoliths with hierarchical porosity through a steam-assisted crystallization method using sponges as scaffolds // Chinese Journal of Catalysis. – 2017. – V. 38. – P. 872-877.
2. Куватова Р.З. Синтез микро-мезопористого цеолита ZSM-5 с использованием природного алюмосиликата // Катализ в промышленности. – 2020. – Т. 20. – С. 328-334.
3. Budaev Zh.B. Nonoxidative methane conversion over Mo/HZSM-5 catalysts with a mesoporous structure // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2310. P. 020045-1-020045-4.
4. Velichkina L.M. Synthesis, acidic and catalytic properties of high-silica zeolites of ZSM-5 type // Neftepererabotka i neftekhimiya. – 2005. – № 10. – P. 32–35.

УДК 669.71

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ, УПРОЧНЁННОГО ВОЛОКНАМИ БАЗАЛЬТА

В.Д. Валихов, А.П. Хрусталёв
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

PROPERTIES AND STRUCTURE OF BASALT FIBER REINFORCED PURE ALUMINUM MATRIX COMPOSITES

V.D. Valikhov, A.P. Khrustalyov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: valihov.snobls@gmail.com

Abstract. *In the work, the influence of basalt fibers on the structure and physical and mechanical properties of aluminum alloy A7 was studied. Composite material was obtained by mold casting with the application of external fields for better distribution of basalt. It has been established that the introduction of basalt fibers leads to an increase in strength properties, hardness and a change in the microstructure.*

Введение. Алюминиевый сплав А7 используется в множестве областей промышленности: пищевой и автомобильной промышленности, а также в качестве листового проката и проволоки. Множество сфер использования алюминиевого сплава А7 объясняется его высокими физико-механическими свойствами: малая плотность и высокая пластичность, по сравнению с другими техническими сплавами. Создание композиционных материалов на основе технического алюминия позволит повысить его прочностные свойства, что позволит расширить области применения данного сплава, в частности, использование данного сплава в качестве материала для создания проводов [1-5].

Экспериментальная часть. В данном исследовании в качестве матричного материала использовался алюминий технической чистоты марки А7 (Al – 99.7, Fe – 0.16, Si – 0.15, Zn – 0.04, Mn – 0.03, Ga – 0.03, Mg – 0.02, Ti – 0.01, Cu – 0.01). Базальтовые волокна, со средней длиной 57±5 мкм и диаметром 4 мкм. Базальт вводился в расплав технического алюминия при температуре 720°C с одновременным механическим перемешиванием. Введение базальта происходило непосредственно в зону активного перемешивания. Базальтовые волокна были предварительно нагреты до 200°C в алюминиевой капсуле. После введения расплав алюминия перемешивался в течение 30 секунд для достижения равномерного распределения волокон в объёме расплава. Разливка расплава осуществлялась

в стальной кокиль цилиндрической формы. Содержание базальтовых волокон в сплаве составило 10 мас.%. Исходный алюминиевый сплав А7 был получен при аналогичных условиях.

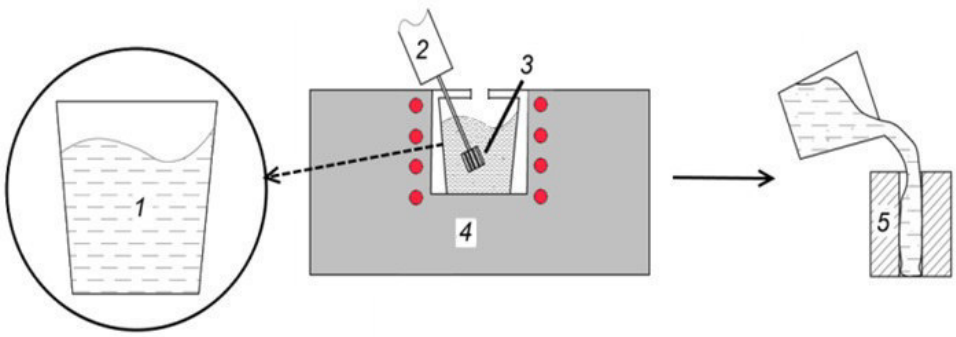


Рис. 1. Схема литья сплавов: 1 – расплав, 2 – механический смеситель, 3 – лигатура, 4 – печь, 5 – кокиль

Исследование структуры волокон и их размеров, а также структуры исходного алюминиевого сплава А7 и упрочнённого базальтовыми волокнами, проводилось с использованием металлографического оптического микроскопа МЕТАМ ЛВ-34 и растрового электронного микроскопа Quanta 200 3D (Томский региональный центр коллективного пользования). Измерения твёрдости проводились на твердомерах Метолаб 703 по методу Бринелля с диаметром индентора 2,5 мм, нагрузкой 31,25 кг и выдержкой 10 секунд. Микротвёрдость измерялась по методу Виккерса на микротвердомере Метолаб 502 с нагрузкой 50 граммов и выдержкой 10 секунд (Томский региональный центр коллективного пользования). Исследование механических свойств проводилось на универсальной испытательной машине Instron 3369 со скоростью движения подвижной траверсы 0,2 мм/мин. (Томский региональный центр коллективного пользования).

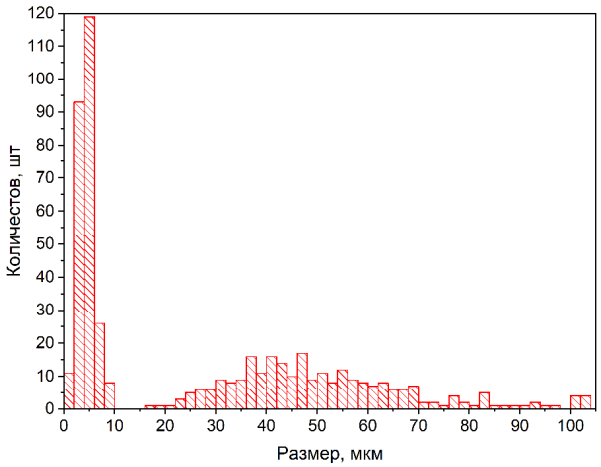


Рис. 2. Гистограмма распределения базальтовых волокон по размерам

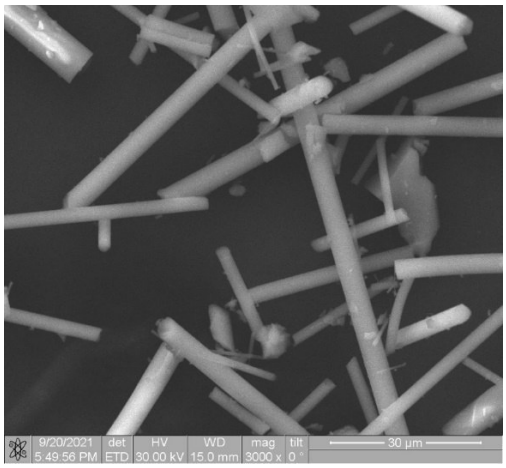


Рис. 3. РЭМ-изображение базальтовых волокон

Результаты. Изучение структуры базальтовых волокон показало, что они имеют бимодальное распределение. Полученные данные можно интерпретировать следующим образом: средний диаметр волокон равен 5±1 мкм, а средняя длина 50±5 мкм. В результате измерений твёрдости по методу Бринелля выявлено, что введение 10 мас.% базальтовых волокон в алюминиевый сплав А7 позволяет

повысить твёрдость на до HB. Обнаружено, что введение базальтовых волокон позволяет повысить микротвёрдость алюминиевого сплава А7 с 28 до 34 HV.

Заключение. В результате проведенных исследований, было выявлено повышение твёрдости по Бринеллю 17% и микротвёрдости по Виккерсу на 21%. Распределение базальтовых волокон по размер имеет бимодальную структуру: средний диаметр равен 5±1 мкм, а средняя длина равна 50±5 мкм.

Работа проводилась с применением оборудования Томского регионального центра коллективного пользования и при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tolaminejad B., Dehghani K. Microstructural characterization and mechanical properties of nanostructured AA1070 aluminum after equal channel angular extrusion // Materials & Design. – 2012. – V. 34. – P. 285-292.
2. Yilmaz N.F., Öztürk M. Improvement of mechanical properties of AA1070 aluminium by the addition of borax under different holding conditions // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. – 2012. – V. 43., №. 12. – P. 1006-1018.
3. Zhiming Y. et al. Investigation on mechanical properties and failure mechanisms of basalt fiber reinforced aluminum matrix composites under different loading conditions // Journal of Composite Materials. – 2018. – V. 52., №. 14. – P. 1907-1914.
4. Abraham C. B. et al. Basalt fibre reinforced aluminium matrix composites–a review // Materials Today: Proceedings. – 2020. – V. 21. – P. 380-383.
5. Fan C. et al. Microstructures and mechanical properties of BP/7A04 Al matrix composites // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2019. – V. 29., №. 10. – P. 2027-2034.

УДК 57.083

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МИКРОЧАСТИЦ ИЗ ПОЛИГИДРОКСИАЛКАНОАТОВ КОЛЛАГЕНОМ 1 ТИПА И ПРОТЕИНАТОМ СЕРЕБРА

А.В. Владимирова
Научный руководитель: профессор, д.б.н. Е. И. Шишацкая
Сибирский федеральный университет,
Россия, Красноярск, пр. Свободный, 79, 660041
E-mail: Aleksa-vladimirova@yandex.ru

SURFACE MODIFICATION OF POLYHYDROXYALKANOATE MICROPARTICLES BY COLLAGEN PROTEIN AND SILVER PROTEINATE

A.V. Vladimirova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. E.I. Shishatskaya
Siberian Federal University, Russia, Krasnoyarsk, pr. Svobodny, 79, 660041
E-mail: Aleksa-vladimirova@yandex.ru

Abstract. *The ability to direct the specific biomaterial–biological interaction by means of biomaterial surface topography is important for biomedical applications. In this study, the effects of surface modification and cross-linking with collagen on the properties of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxybutyrate) (PHBV) microparticles were investigated. Cellular investigation showed better adhesion of collagen-cross-linked microparticle samples than other samples. The collagen-cross-linked microparticles are a suitable scaffold for enhancing the cell adhesion in skin regeneration.*

Введение. Разработка материалов из биодеградируемых полимеров представляет большой интерес для биомедицины, особенно для тканевой инженерии и контролируемой доставки лекарств. Известно, что поверхностные свойства материала определяют взаимосвязи между материалом и биологической средой (окружением). Множество природных материалов, таких как фибронектин, ламинин, желатин или коллаген используются как биоматериалы в тканевой инженерии и заживлении ран. Эти материалы обладают превосходной биосовместимостью, биодеградируемостью и клеточной адгезией. Однако их механическая прочность недостаточна для использования в биомедицинских целях. Синтетические полимеры широко распространены благодаря их отличительной способности приобретать необходимые механические свойства в зависимости от условий получения. Но их поверхности не всегда подходят для клеточной адгезии. Известно, что для клеток больше подходят гидрофильные или покрытые белком поверхности. Синтетическим полимера часто требуются поверхностные модификации путем введения функциональных групп для улучшения гидрофильности, клеточной адгезии и биосовместимости. Распространенным подходом к модификации поверхности полимеров является физическая адсорбция веществ, обладающих подходящими биологическими свойствами. Однако физически адсорбированный слой легко удаляется, особенно при изменении pH раствора. Хотя для улучшения характеристик поверхности использовались различные технологии, ковалентная сшивка является широко применяемой технологией модификации поверхности полимеров. Она представляет собой привлекательный способ

прививки желаемого мономера на поверхность с помощью ковалентной связи, что обеспечивает хорошую стабильность [1, 2]. Один из самых простых подходов к сшивке - введение функциональных групп на поверхность для химической реакции между привитым слоем и подложкой. Карбоксильная группа является одной из лучших функциональных групп. Химические связи образуются между аминогруппами белков и карбоксильными функциональными группами.

Цель работы – создание биорезорбируемых микрочастиц на основе полигидроксиалканоатов (ПГА), модификация поверхности белковыми компонентами и изучение адгезионных характеристик системы по отношению к клеткам модельной культуры для потенциального применения в тканевой инженерии и дерматологии. ПГА использовался в качестве биорезорбируемого полимера в многочисленных медицинских устройствах, а также для применения в тканевой инженерии. Его основным преимуществом является биосовместимость и медленная скорость разложения [3]. Однако поверхность ПГА является гидрофобной, что приводит к плохому прикреплению клеток и медленной скорости их пролиферации.

Материалы и методы. В работе использован сополимер 3-гидроксибутирата с 3-гидроксивалератом, 1500 кДа, содержание 3ГВ 18%. Полимерные микрочастицы получали эмульсионным методом, из 2%-ого раствора П(3ГБ)-со-П(3ГВ). Для проведения поверхностной модификации были использованы коллаген 1-го типа и протеинат серебра. П(3ГБ)-со-П(3ГВ)-микрочастицы, модифицированные белковыми компонентами, были получены с помощью карбодиимидной реакции. Реакция заключается в активировании карбоксильных групп полимера и ковалентном присоединении к ним аминогрупп белка, с получением П(3ГБ)-со-П(3ГВ)-К1 и П(3ГБ)-со-П(3ГВ)-Ag частиц. Для улучшения реактогенности поверхности П(3ГБ)-со-П(3ГВ)-микрочастиц осуществляли увеличение количества карбоксильных групп на поверхности частиц путем щелочного гидролиза за счет расщепления эфирных связей в полимерных цепях. Первой стадией карбодиимидной реакции является активирование карбоксильного компонента путем образования реакционноспособного производного О-ацилизомочевины. Во второй стадии реакции 0,01 М фосфатно-солевой буфер (pH 7,3-7,5) и коллаген 1-го типа или протеинат серебра добавляли к активированным микрочастицам. Соотношение полимер:коллаген 1-го типа/протеинат серебра составило 1:1/1. По остаточной концентрации не присоединенного коллагена/протеината серебра в супернантанте определено количественное присоединение белкового компонента с применением стандартного метода Лоури.
Проведен анализ характеристик полученных микрочастиц, с замером электрокинетического дзета-потенциала и оценкой стабильности пептидной связи. Изучение адгезии клеток на микрочастицах П(3ГБ)-со-П(3ГВ) проведено на NIH 3T3, в количестве 6×10^4 клеток на лунку при непосредственном контакте с частицами. Использовали обычную среду, с добавлением 10 мг частиц в лунку, в четырёх повторностях, для каждого типа частиц, и определением среднестатистических значений.

Результаты. Получены микрочастицы из П(3ГБ)-со-П(3ГВ) с модификацией поверхности коллагеном 1-го типа и протеинатом серебра и исследованы их функциональные характеристики. Размер частиц определен в диапазоне от 40 до 60 ± 1,2 μм, среднее значение ζ-потенциала для частиц с коллагеном I составило -28,6±1,8 мВ, для частиц с протеинатом серебра - +16,8 мВ. Эффективность ковалентного сшивания с коллагеном составила 93%, с протеинатом серебра – 89%. После поверхностной модификации

оба типа частиц показали удовлетворительную стабильность формы в суспензии в течение трех недель при хранении в стандартных условиях – температуре 6℃ и нормальной влажности.

Клеточные исследования показали лучшую адгезию, рост и жизнеспособность клеток, культивированных на микрочастицах, покрытых коллагеном и протеинатом серебра по сравнению с не модифицированными образцами образцами. Оценка жизнеспособности клеток на 3-и сутки составила в среднем на 16% больше для модифицированных частиц по сравнению с микрочастицами без модификации. Это показывает, что на частицах с белковыми компонентами количество адгезированных активных клеток больше, и происходит их активное размножение.

Заключение. В результате проведенных исследований были получены и изучены П(3ГБ)-со-П(3ГВ)-микрочастицы, модифицированные коллагеном 1-го типа и протеинатом серебра. Микрочастицы были получены эмульсионным методом и в дальнейшем модифицированы карбодиимидной реакцией с последующим ковалентным сшиванием с белковыми компонентами для улучшения биосовместимости, пролиферации и дифференцировки клеток. Значительных различий в клеточном поведении в зависимости от модификационного вещества не было обнаружено. Ковалентное сшивание биополимерных частиц является простым и эффективным методом модификации биоматериалов для создания биомиметических каркасов, имеющих как топографические, так и биохимические признаки для потенциального применения в восстановлении мягких тканей. В целом, результаты показали удовлетворительные адгезионные свойства и стабильность сконструированных биополимерных форм в виде микрочастиц в модельной среде *in vitro*.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rivera-Briso L. A. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications // Polymers (Basel). – 2018. – Vol. 10., №7. – P.1-28.
2. Ke Yu. Surface Modification of Polyhydroxyalkanoates toward Enhancing Cell Compatibility and Antibacterial Activity // Macromolecular Materials and Engineering. – 2017. – P. 1-16.
3. Zhang J. Polyhydroxyalkanoates (PHA) for therapeutic applications // Materials science & engineering materials for biological applications. – 2018. – Vol. 86. – P. 144-150.

УДК 615.4

PULSED E-BEAM IRRADIATION TO MODULATE DRUG RELEASE FROM POLYMERIC FIBERS

A.A. Volokhova[1,2]

Scientific Supervisor: Prof, I.A. Kurzina, Assoc. Prof. Ph.D. S.I. Tverdokhlebov

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

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

E-mail: aar37@tpu.ru

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПУЧКА ДЛЯ МОДУЛИРОВАНИЯ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ СКАФФОЛДОВ

А.А. Волохова[1,2]

Научный руководитель: профессор, д. ф.-м. н. И.А. Курзина, доцент, к. ф.-м. н. С.И. Твердохлебов

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: aar37@tpu.ru

Аннотация. *В работе рассмотрен вопрос влияния обработки импульсным электронным пучком на параметры высвобождения инкорпорированных в полимерные волокна лекарственных средств. В качестве экспериментальной модели использованы синтетические полимерные нетканые скаффолды, полученные методом электроспиннинга. Полимер – поли (ε-капролактон), лекарственное средство — хлорамфеникол 5, 15 и 25 масс.%. Образцы скаффолдов были облучены на импульсном электронном ускорителе, причем поглощенная доза составила 25, 50 и 75 кГр (один импульс – 25 кГр). Было показано, что обработка электронным пучком влияет на профиль высвобождения лекарственного средства, однако эффекты зависят как изначального содержания лекарства в полимерной матрице, так и от количества импульсов.*

Introduction Polymeric electrospun scaffolds are widely considered as suitable candidates as for drug delivery and controlled release [1]. However, most polymers used as matrices are synthetic ones. They are hydrophobic, what affects the process of matt swelling and followed drug release. In our previous works, we have already demonstrated that pulsed e-beam irradiation can increase the rate of paracetamol [2] and ibuprofen [3] release from highly hydrophobic poly (ε-caprolactone) (PCL) electrospun fibers. The aim of this work was to access the influence of increasing the number of impulses on the chloramphenicol (CHL) release from PCL electrospun scaffolds.

Research methods. Materials. PCL (Mw = 80,000) was purchased from Sigma–Aldrich (St. Louis, MO, USA), Chloramphenicol powder (Pharmstandart, Moscow, Russia) was used as purchased. Phosphate Buffer Saline (PBS, pH 7.4) used for drug release modelling was purchased from Biolot (Moscow, Russia).

Methods. Preparation of PCL-CHL fibers by electrospinning is described in our previous publication [4]. Electron beam irradiation of PCL-CHL scaffolds was conducted using pulsed e-beam accelerator TEA–500

within 25–75 kGy range of absorbed dose in the air under atmospheric pressure. The electron beam diameter — 5 cm, beam kinetic energy – 350–400 keV, current – 6–9 kA, duration of 1 pulse at half-maximum – 60 ns, and the electron beam energy – 90 J. The 50 μm thick titanium foil was used in the accelerator exit window.

Drug release was studied by drug dissolution testing according to standard protocol. Probes were analyzed by HPLC (Agilent 1100, Agilent technologies, HP, CA, USA) on C18 column (5 μm). Parameters set: 45/55 ACN/water, elution time – 3 min, volume – 3 μL.

Results. Immediately after the e-beam irradiation scaffolds were cut into samples at the drug dissolution test were performed. Drug concentration observed in probes was recalculated to "drug released"/" drug loaded" ratio. Results of drug release – time dependance calculation are presented in Figure 1.

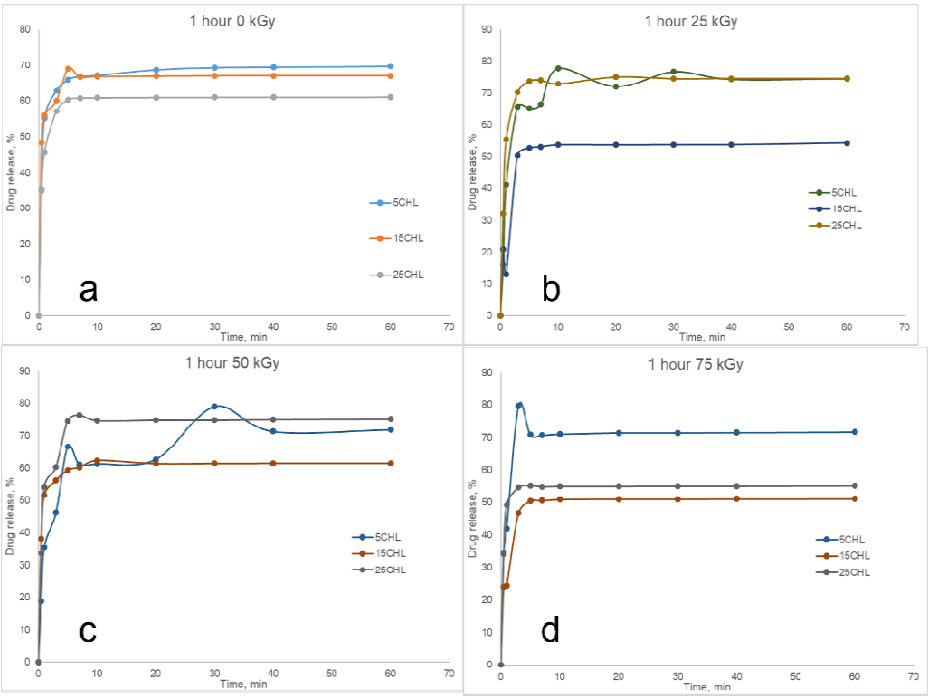


Fig. 1. Chloramphenicol release profiles: a – untreated, b, c, d, e – irradiated with 1, 2 and 3 impulses, respectively

It cannot be clearly concluded form the Fig. 1 how drug loading and number of pulses effect drug release. For 20 wt.% CHL there is a tendency for increase in the release rate after one and two impulses, the third impulse leads to a decrease even compared to the non-irradiated sample. Scaffolds loaded with 15 wt.% of CHL show a major decrease after one pulse and 5 wt.% loaded ones are the least affected.

As we investigated before, main effects of e-beam irradiation of scaffolds are changes in the molecular weight and crystallinity of the polymer. The crystallinity of the obtained samples was calculated from the XRD-data (Fig. 2).

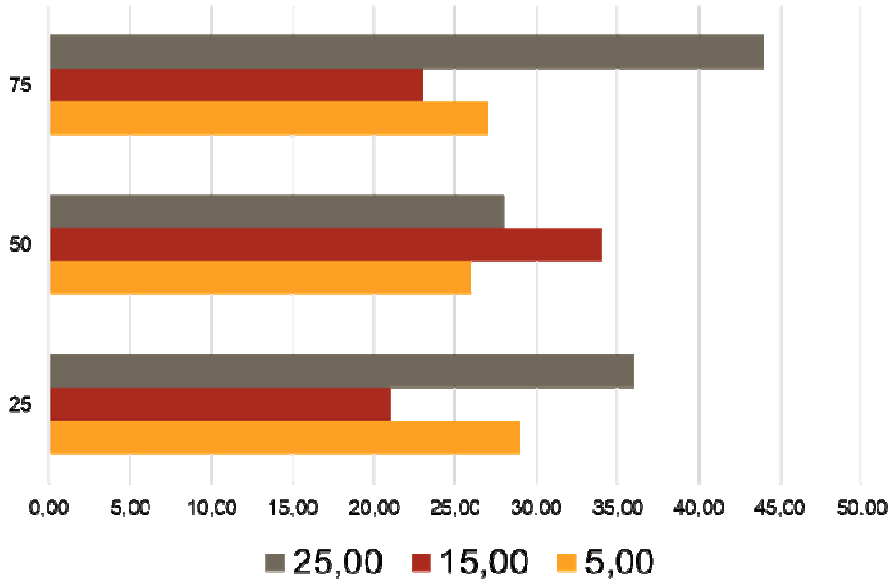


Fig. 2. Crystallinity of the electrospun scaffolds after e-beam irradiation: PCL–CHL 5 wt.% – yellow bars, 15 wt.% – red bars, 25 wt.% – grey bars

Results of the crystallinity evaluation correspond well with drug release profiles shown above. The higher crystallinity is – the harder it is for drug molecules to leave the matrix. Samples with the lowest drug concentration are shown not to change in crystallinity; loaded with 15 wt.% has a maximum after two impulses and for 24 wt.% the crystallinity decreases after two impulses and then reaches maximum after the dose of 75 kGy is absorbed.

Conclusion. Thus, it was shown that the absorbed dose is not the only crucial parameter in the process of the e-beam irradiation. Changes in the polymer molecules orientation and the ability of the drug to diffuse from the matrix is dependent on the drug dose and the absorbed irradiation dose.

This work was financially supported by the TPU and TSU Competitiveness Enhancement Programs.

REFERENCES

1. Volokhova, A.A., Fedorishin, D.A., Khvastunova, A.O., Spiridonova, T.I., Kozelskaya A.I., Kzhyshkowska J., Tverdokhlebov, S.I., Kurzina I. Reactive Magnetron Plasma Modification of Electrospun PLLA Scaffolds with Incorporated Chloramphenicol for Controlled Drug Release // Polymers. – 2022. – V. 14. – P. 373.
2. Volokhova, A.A., Kudryavtseva, V.L., Spiridonova, T.I., Kolesnik, I., Goreninskii, S.I., Sazonov R.V., Remnev, G.E., Tverdokhlebov, S.I. Controlled drug release from electrospun PCL non-woven scaffolds via multi-layering and e-beam treatmen // Mater. Today Commun. – 2021. – V. 26. – P. 102-134.
3. Rakina A.A., Spriridonova T.I., Kudryavtseva V.L., Kolesniik I.M., Sazonov R.V., Remnev G.E., Tverdokhlebov S.I. Ibuprofen controlled release from E-beam treated polycaprolactone electrospun scaffolds // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1115, №. 3. – P. 032051.
4. Volokhova, A.A. PCL/chloramphenicol/hexafluoro-2-propanol solution for fabrication of various bioactive drug delivery materials // XVIII International Conference of students, graduate students and young scientists. Tomsk, 2021. – V. 2. – P. 62-64.

УДК 543

ИЗМЕНЕНИЕ ОБРАЗА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИГНАЛОВ С РОСТОМ ЧИСЛА ЗАРЕГИСТРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В SP-ICP-MS

О.А. Галицкая

Научный руководитель: профессор, д.х.н. З.А. Темердашев

Кубанский государственный университет,

Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, 350040

E-mail: o.a.gal@yandex.ru

CHANGING THE SIGNAL DISTRIBUTION IMAGE WITH AN INCREASE IN THE NUMBER OF REGISTERED SILVER NANOPARTICLES IN SP-ICP-MS

O.A. Galitskaya

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Z.A. Temerdashev

Kuban State University, Russia, Krasnodar, Stavropolskaya str., 149, 350040

E-mail: o.a.gal@yandex.ru

Abstract. *The paper discusses the importance of the number of registered single nanoparticles for the analysis of the silver nanoparticle sizes by the SP-ICP-MS. A change in the image of the signal intensity distribution of single 100 nm silver nanoparticles was demonstrated with an increase in the measurement time to 30 minutes for a dispersion with a concentration of approximately 1500 nanoparticles/ml. The unreliability of the nanoparticle signal distribution with a small number of registered particles is shown.*

Введение. Наночастицы (НЧ) серебра известны своими антисептическими свойствами и входят в число наноматериалов с обширной областью применения, например, в лекарствах, косметике и потребительских товарах. Регулярный контакт НЧ серебра с человеком обуславливает актуальность контроля характеристик наноматериалов, в том числе размеров наночастиц. Методы электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, светорассеяния и др. хорошо зарекомендовали себя в анализе НЧ серебра, однако, известны требования к высокой концентрации НЧ в образце и составу матрицы. Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования отдельных частиц (SP-ICP-MS) является перспективным методом анализа размеров НЧ, который позволяет работать в области крайне низких содержаний НЧ с удовлетворительной воспроизводимостью и производительностью [1].

Известно, что SP-ICP-MS позволяет регистрировать статистически значимое количество НЧ за малое время, однако, при варьируемой концентрации общее возможное число зарегистрированных НЧ за заданный фиксированный промежуток времени измерения ограничено выбором величины времени накопления сигнала (определяет общее число интервалов накопления сигнала и зависит от размера анализируемых НЧ) и предполагаемым расчетным разрешением между сигналами отдельных НЧ (для соблюдения условия регистрации сигнала каждой НЧ в отдельном интервале сканирования) [2]. Таким образом, измеренное число НЧ при верно выбранном для данных условий анализа разбавлении образца может оказаться недостаточным для построения достоверного распределения частиц по размерам.

Цель данной работы – продемонстрировать, как при SP-ICP-MS-анализе размеров НЧ серебра изменяется образ распределения сигналов отдельных НЧ с увеличением времени измерения.

Материалы и методы. Монодисперсные НЧ серебра 100 нм (Sigma-Aldrich, США) использовали в качестве модельного объекта. Эталонную дисперсию НЧ серебра разбавляли деионизованной водой до содержания НЧ серебра приблизительно 1500 штук/мл и подвергали ультразвуковой обработке. Измерения проводили на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, США) в режиме анализа с временным разрешением. Сигнал регистрировали на массе 107 при времени накопления сигнала 15 мс, параметры работы масс-спектрометра были аналогичны указанным в работе [3]. Расчетное разрешение между сигналами отдельных НЧ серебра 100 нм в данной работе составило 50 интервалов.

Результаты и обсуждение. Полученный за 30 минут регистрации данных массив интенсивностей сигналов делили на фрагменты, соответствующие регистрации сигнала в диапазоне 1-30 минут с соответствующим числом отдельных интервалов накопления сигнала (табл. 1).

Таблица 1

Изменение числа зарегистрированных НЧ серебра в диапазоне времени измерения 1-30 минут

Время измерения, минут	1	2	3	4	5	10	20	30
Интервалов, штук	4 000	8 000	12 000	16 000	20 000	40 000	80 000	120 000
Число НЧ, ~ штук	80	170	250	330	410	800	1480	2100
Увеличение времени, раз	2,0	1,5	1,3	1,3	2,0	1,5	1,5	-
Увеличение числа НЧ, раз	2,0	1,5	1,3	1,2	2,0	1,6	1,4	-

С ростом времени измерения изменение числа зарегистрированных НЧ серебра достаточно пропорционально (табл. 1). Сводная диаграмма частотных распределений сигналов НЧ серебра 100 нм на рис. 1а демонстрирует изменение образа распределения сигналов отдельных НЧ серебра с ростом числа зарегистрированных НЧ при увеличении времени измерения.

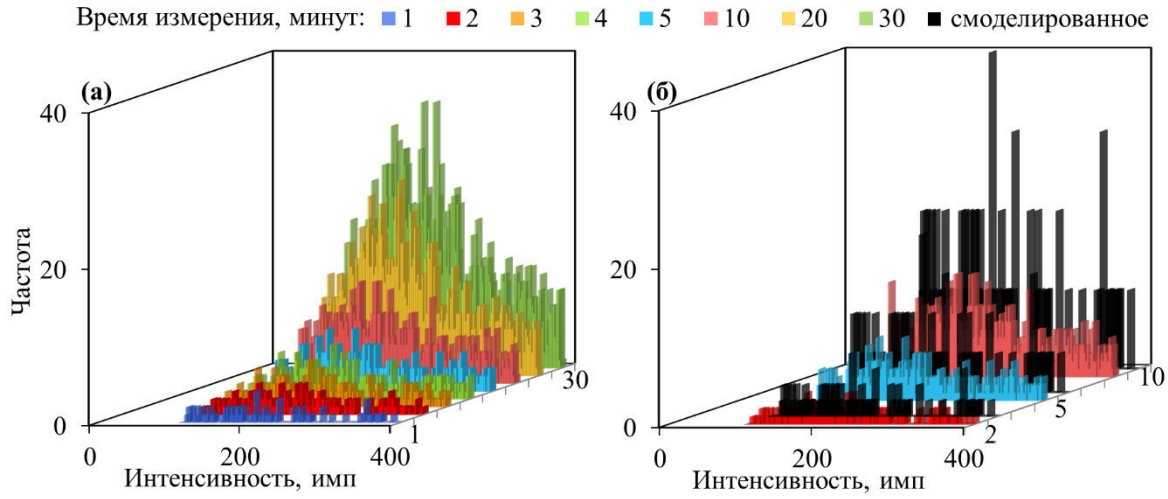


Рис. 1. Частотные распределения сигналов НЧ серебра 100 нм (а) при общем времени измерения от 1 до 30 минут и (б) при кратном увеличении числа зарегистрированных за 1 минуту НЧ

Из-за особенностей регистрации сигнала при SP-ICP-MS-определении размеров НЧ распределение сигналов отдельных НЧ серебра 100 нм представлено достаточно широким диапазоном сигналов разной

интенсивности даже для монодисперсного эталонного образца. При этом, для распределения сигналов НЧ при достаточном количестве зарегистрированных НЧ характерно наличие максимума распределения с максимальной частотой сигналов в узком диапазоне интенсивностей. Данный максимум распределения сигналов при исследовании размеров монодисперсных НЧ будет предположительно соответствовать средней интенсивности сигнала отдельной НЧ серебра, зарегистрированной целиком (210-220 имп для НЧ серебра 100 нм в данном эксперименте), тогда как сигналы с близкой интенсивностью (заниженной или завышенной), будут следствием фрагментарной регистрации сигнала и будут иметь меньшую частоту. С увеличением времени измерения наибольшее увеличение частоты сигнала наблюдали на максимуме распределения, в области средней интенсивности отдельной НЧ серебра 100 нм (210-220 имп), тогда как изменение в области близких интенсивной было выражено в меньшей степени. При этом, распределения сигналов при малом числе зарегистрированных НЧ (до 300-400 НЧ) характеризовались невыраженным или слабовыраженным максимумом, то есть приблизительно равной частотой сигналов целиком и фрагментарно зарегистрированной НЧ серебра 100 нм, и не отображали средней интенсивности отдельной НЧ, а значит, не являлись достаточно представительными.

Моделирование распределения сигналов НЧ из массива данных меньшего объема (рис. 1б) подтвердило предположение о том, что распределение при малом количестве зарегистрированных НЧ не достаточно объективно отражает среднюю интенсивность сигнала отдельной НЧ серебра 100 нм и дает завышенные частоты в области близлежащих интенсивностей. Полученные в течении 2, 5 и 10 минут распределения сигналов НЧ серебра 100 нм сравнивали с распределениями, полученными кратным увеличением числа НЧ, зарегистрированных в течении 1 минуты (рис. 1б). Кратное увеличение частот сигналов для распределения с малым числом зарегистрированных НЧ (менее 100 НЧ в данном случае) ожидаемо не позволяет отобразить действительную среднюю интенсивность отдельной НЧ серебра 100 нм, при этом приводит к завышению частот сигналов в области близлежащих интенсивностей.

Заключение. Таким образом, для НЧ серебра 100 нм при заданных условиях (концентрация НЧ приблизительно 1500 штук/мл, время накопления сигнала 15 мс, расчетное разрешение между сигналами отдельных НЧ 50 интервалов) общее время измерения 5 минут позволило зарегистрировать достаточное число НЧ (приблизительно 400 штук) для определения максимума распределения интенсивностей сигналов, соответствующего средней интенсивности отдельной НЧ серебра 100 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mozhayeva D., Engelhard C.A Critical Review of Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry – A Step Towards the Ideal Method for Nanomaterials Characterization // J. Anal. At. Spectrom. – 2019. – V. 35. – P. 1740-1783
2. Галицкая О.А. Продолжительность измерения в ИСП-МС в режиме детектирования одиночных частиц // Химия в современном мире: сборник научных трудов. – Краснодар, 2021. – С. 20-21.
3. Темердашев З.А., Галицкая О.А., Большов М.А., Романовский К.А. Определение размеров наночастиц серебра в водных дисперсиях методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в режиме детектирования одиночных частиц // Журн. Аналит. Химии. – 2022. – Т. 77, № 1. – С. 39-52.

УДК 544.478.1

ОКИСЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ НА КАТАЛИЗАТОРЕ 5Pd-2Bi/Al_2O_3 ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С.А. Гулевич, М.А. Ковтунов
Научный руководитель: н.с., ассистент М.П. Санду
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: semen20200@gmail.com

OXIDATION OF GLUCOSE TO GLUCONIC ACID ON 5Pd-2Bi/Al_2O_3 CATALYST AT VARIOUS TEMPERATURES

S.A. Gulevich, M.A. Kovtunov
Scientific Supervisor: researcher, assistant M.P. Sandu
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: semen20200@gmail.com

Abstract. *In this paper, we studied the catalytic activity of the 5Pd-2Bi/Al_2O_3 catalyst and its structural characteristics. Found that glucose conversion increases with increasing temperature.*

Введение. Глюконовая кислота – это важный для многих видов промышленности продукт окисления глюкозы. Окисление глюкозы на гетерогенных катализаторах с нанесенными на поверхность благородными металлами может стать перспективным способом получения глюконовой кислоты [1]. Несмотря на то, что каталитическое окисление глюкозы исследуется в течение многих лет, актуальной задачей остается поиск оптимального состава и структуры катализаторов, обеспечивших бы высокую эффективность производства.

Целью данной работы стало изучение каталитических свойств катализатора 5Pd-2Bi/Al_2O_3 при различных температурах.

Экспериментальная часть. Катализатор был приготовлен методом совместной пропитки носителя Al_2O_3 (фракции 250-125 мкм) растворами предшественников $Pd(Acac)_2$ и $Bi(Ac)_2$ в уксуснокислой среде при постоянном перемешивании в течение 24 часов, после чего был высушен в роторном испарителе и в вакуумном шкафу. Предобработан в атмосфере аргона (500 °C, 2 ч.), кислорода (350 °C) и водорода (500 °C) при скорости подачи газов 60 мл/мин [2]. Анализ распределения частиц по поверхности проведен методом сканирующей электронной микроскопи (СЭМ). Размеры и поверхностные доли частиц определены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Свойства пор были исследованы на анализаторе Micromeritics 3Flex 3.01 методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ).

Окисление глюкозы проводилось в статическом реакторе в токе кислорода 10 мл/мин, pH 8,8-9,2 и мольном соотношении «глюкоза : палладий» = 5000 в течение 150 минут. Анализ продуктов произведен титрованием глюконовой кислоты раствором NaOH.

Результаты. Приготовлен катализатор с расчетным атомным соотношением Pd : Bi = 2,5. Массовые доли металлов, измеренные методом ПЭМ-ЭДС (рис. 1), составляют, 3,6 масс. % и 5,8 масс. % для Pd и Bi соответственно.

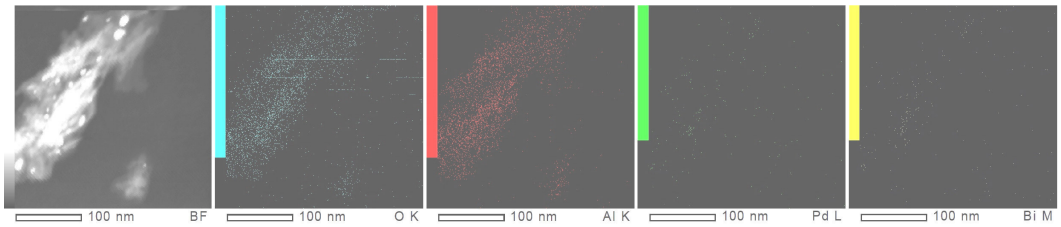


Рис. 1. Результаты ПЭМ-ЭДС картирования поверхности катализатора

Методом СЭМ (рис. 2, а) установлено равномерное распределение металлов на поверхности и в порах носителя. Методом ПЭМ (рис. 2, б) доказано, что средний размер частиц катализатора соответствует диапазону 3,2-8,8 нм, в редких случаях наблюдаются агрегаты более 10 нм (рис. 2, в).

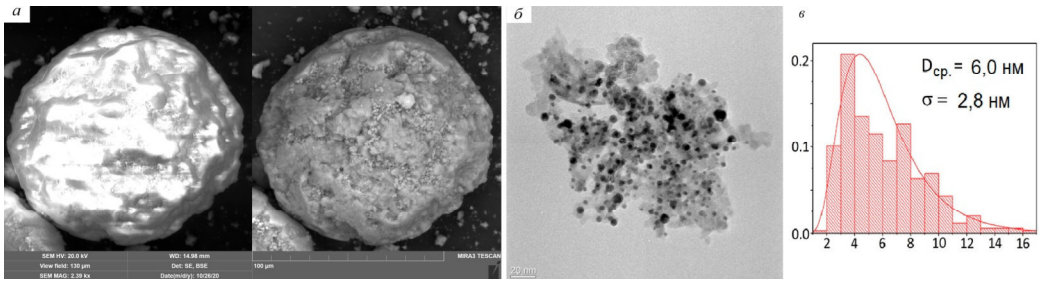


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) исследования поверхности. Гистограмма распределения частиц по размерам (в), где $D_{ср.}$ – средний размер частиц, σ – СКО

По методу БДХ построены дифференциальное (рис. 3, а) и интегральное (рис.3, б) распределение пор. Характеристики поверхности приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Характеристики поверхности катализатора (δ = 10%)

Свойство поверхности	Значение
Удельная поверхность (БЭТ)	140 $м^2/г$
Удельный объем пор (БДХ)	0,36 $см^3/г$
Размер пор (БДХ)	7,6 нм

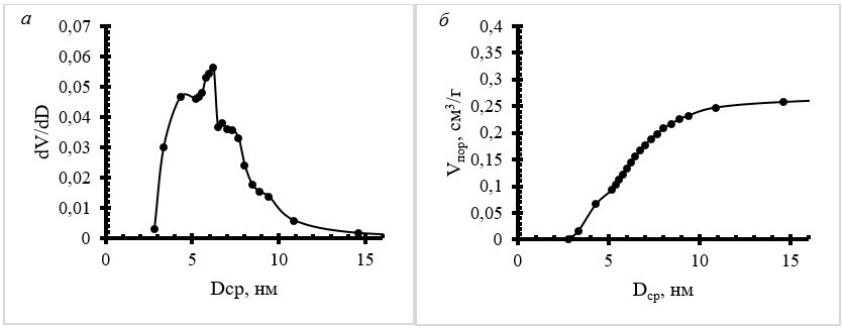


Рис. 3. Дифференциальное (а) и интегральное (б) распределение размеров пор, рассчитанное по методу БДХ

По результатам эксперимента были построены кинетические кривые (рис. 4, а). Конверсия рассчитана по уравнению (1). Константы скорости определены графически в координатах уравнения (2) при конверсиях $X_{20\ мин}$ (рис. 4, б). Энергия активации рассчитана графически (рис 4, в) по уравнению Аррениуса (3). Результаты эксперимента и расчетов приведены в Таблице 2.

Таблица 2

Каталитическая активность катализатора при различных температурах

T, °C	X, %	$X_{20\ мин}$, %	k, min^{-1}	E_a, кДж/моль
25	3,49	1,74	0,00055	68,7
30	5,23	2,62	0,00078	
50	27,9	5,23	0,00431	
60	52,5	14,5	0,00996	

$$X(\%) = \frac{n_{NaOH}}{n^0_{Glu}}\ (1);\ t = \frac{1}{k}\ln\left(\frac{C^0_{Glu}}{C^t_{Glu}}\right)(2);\ \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}\ (3).$$

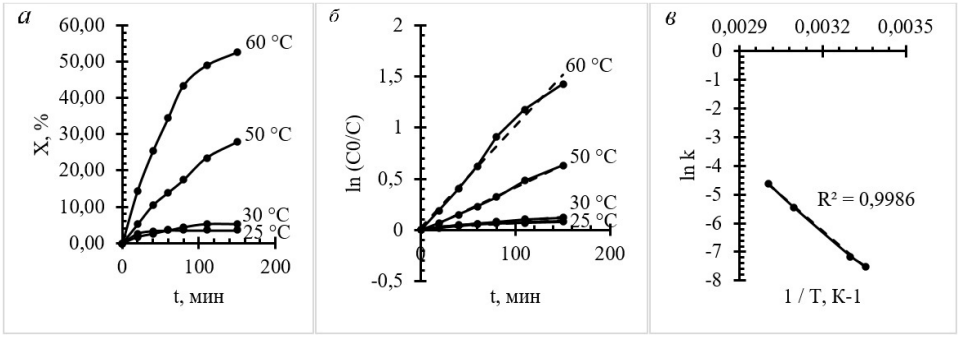


Рис. 4. Кинетические кривые (а); графическое определение константы скорости (б), энергии активации (в)

Заключение. Был приготовлен катализатор 5Pd-2Bi/Al_2O_3. Методом ПЭМ-ЭДС установлено содержание Bi и Pd равное 5,8% и 3,6% соответственно. Средний размер частиц образца 3,2-8,8 нм. Каталитический эксперимент показал рост конверсии с повышением температуры (до X = 52,5%). Энергия активации составила 68,7 кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект № 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sandu M. P. et al. Influence of the Pd: Bi ratio on Pd–Bi/Al 2 O 3 catalysts: structure, surface and activity in glucose oxidation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – V. 23. – №. 27. – P. 14889-14897.
2. Sandu M. P. et al. Influence of the method of preparation of the Pd-Bi/Al_2O_3 catalyst on catalytic properties in the reaction of liquid-phase oxidation of glucose into gluconic acid // Catalysts. – 2020. – V. 10. – №. 3. – P. 271.

УДК 66.091.3

ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАРБИДОВ ИЗ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ МЕТОДОМ

А.А. Гумовская, А.И. Кокорина, П.Н. Кононенко
Научный руководитель: к.т.н. А.Я. Пак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aag109@tpu.ru

PRODUCTION OF MULTICOMPONENT CARBIDES FROM METAL OXIDES BY ELECTRIC ARC-DISCHARGE METHOD

A.A. Gumovskaya, A.I. Kokorina, P.N. Kononenko
Scientific Supervisor: Ph.d. A.Ya. Pak
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aag109@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we describe the results of the synthesis of a solid solution of $TiZrNbHfTaC_5$ multicomponent carbide using a direct current plasma arc discharge in open air. The implementation of the synthesis is possible due to the rapid generation of carbon monoxide. Powders of TiO_2, ZrO_2, Nb_2O_5, HfO_2, and Ta_2O_5 metal oxides were taken as precursors.*

Введение. Сегодня изучение ультратугоплавких материалов широко распространено в мировых исследованиях, и их получение является одной из важнейших задач современного материаловедения. К числу ультратугоплавких материалов относятся многокомпонентные твердые растворы на основе переходных металлов IV и V групп и углерода. Данные материалы обладают такими свойствами, как высокая твердость, тепло- и электропроводность [1]. Благодаря сочетанию металлических и керамических свойств, рабочие температуры карбидов переходных металлов достигают достигают экстремальных значений (выше 3000°C [2]), также данные материалы могут выдерживать высокие механические нагрузки, высокоинтенсивное излучение, тепловые потоки высокой плотности. В последние годы активно ведутся исследования в области многокомпонентных (многофазных) и однофазных высокоэнтропийных карбидов. Ввиду наличия в их составе отдельных карбидов металлов, каждый из которых является ультратугоплавким материалом, следует ожидать новых результатов в области создания материалов для экстремальных условий на основе многокомпонентных карбидов металлов. Распространённым методом получения многокомпонентных карбидов является метод искрового плазменного спекания [3-5]. В качестве исходного сырья может быть использована смесь карбидов металлов, гомогенизированная в шаровой мельнице. Также для синтеза методом искрового плазменного спекания требуются высокое давление более 50 МПа и высокие температуры свыше 2000 °C. Поэтому данный метод является энергозатратным и требующим большого количества технологических операций. В этой связи существует необходимость поиска более простого и энергоэффективного метода синтеза ультратуголпавких многокомпонентных твердых растворов.

Плазменный электродуговой метод является полезным инструментом для осуществления синтеза различных материалов, в частности, углеродных наноструктур и ультратуголпавких карбидов металлов [6-8]. Природа плазмы подразумевает достижение высоких температур с высокой скоростью. Развивается активно направление синтеза, связанное с использованием плазмы дугового разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде при нормальных условиях [6-8]. Реализация синтеза на открытом воздухе избавляет от необходимости использования вакуумного оборудования, в том числе каскада вакуумных насосов, защитных инертных газов, что делает безвакуумный плазменный электродуговой метод более простым и энергоэффективным.

Целью данной роботы является получение многокомпонентного карбида $TiZrNbHfTaC_5$ из оксидов металлов плазменным безвакуумным электродуговым методом и изучение фазового состава и морфологии частиц продукта синтеза.

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования были проведены на лабораторном стенде, принцип работы и схема которого описаны в ранее опубликованной работе [9]. Основными элементами являются силовой источник питания и графитовые электроды. Анод выполнен в форме стержня диаметром 8 мм, катод в форме тигля с внутренним диаметром 16 мм. В качестве исходного сырья были взяты коммерческие порошки оксидов металлов HfO_2, Ta_2O_5, TiO_2, Nb_2O_5, ZrO_2 чистотой не хуже 99.9% (Rare Metals Corp., Russia) со средним размером частиц до 10 мкм и рентгеноаморфный углерод чистотой не хуже 99% (Hi-Tech Carbon Corp., China). Смесь оксидов металлов и углерода была гомогенизирована в шаровой мельнице Mixer/Mill 8000M Horiba Scientific в течение 6 часов. Разряд поджигался внутри полого катода, выполненного в форме тигля. Эксперимент был проведен при силе тока 200 А и длительности горения разряда от 15 с до 30 с. Количественный рентгенофазовый анализ был проведен на рентгеновском дифрактометре (Shimadzu XRD 7000s, λ=1,54060 Å). Просвечивающая электронная микроскопия была проведена на микроскопе JEOL JEM 2100F. Растровая электронная микроскопия была проведена на микроскопе Tescan Vega 3 SBU.

Результаты. Продуктом синтеза является порошок, содержащий несколько кристаллических фаз с кубической решеткой, в том числе многокомпонентный высокоэнтропийный карбид $TiZrNbHfTaC_5$. По данным растровой электронной микроскопии, размер частиц продукта синтеза составляет десятки микрон. На рисунке 1 представлена типичная картина рентгеновской дифрактометрии. Идентифицируется несколько кубических фаз твердого раствора с решетками типа NaCl, а также дифракционные максимумы исходных оксидов. Судя по параметрам решеток полученных кристаллических фаз, в составе продуктов синтеза может присутствовать фаза высокоэнтропийного карбида $TiZrNbHfTaC_5$. Результаты рентгеновской дифрактометрии подтверждаются данными растровой и просвечивающей электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом: в частицах продукта синтеза можно одновременно идентифицировать все химические элементы соединения $TiZrNbHfTaC_5$.

Заключение. В результате проведенных экспериментальных исследований была показана возможность синтеза многокомпонентного карбида $TiZrNbHfTaC_5$ из оксидов металлов безвакуумным плазменным электродуговым методом. Был проведен качественный рентгенофазовый анализ, и изучена морфология частиц на просвечивающем электронном микроскопе и растровом электронном микроскопе. Было установлено, что с использованием в качестве исходного сырья смеси оксидов металлов, используемым безвакуумным электродуговым методом можно получить продукт синтеза, содержащий

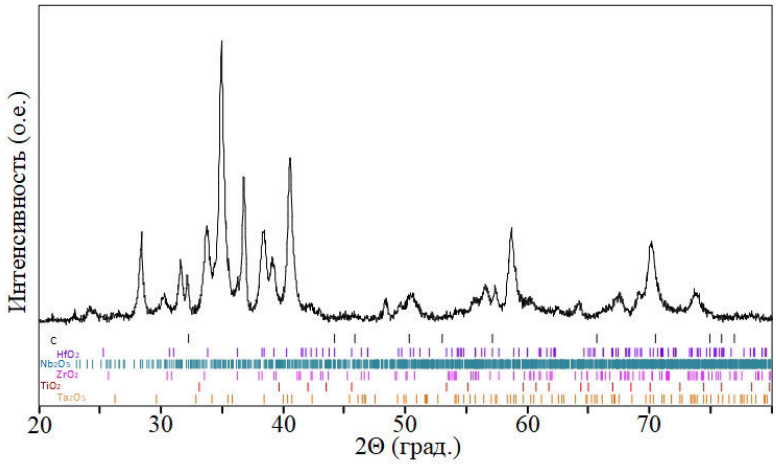


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифрактометрии

несколько кубических фаз, в том числе фазу высокоэнтропийного карбида $TiZrNbHfTaC_5$ с кубической решеткой типа NaCl.

Благодарности: в работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

Финансирование: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-10030.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang X. Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations // Comput. Mater. Sci. – 2008. – № 44. – P. 411.
2. Wuchina E. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications // Soc. Interface. – 2007. – № 16. – P. 30.
3. Demirskyi D. Synthesis and high-temperature properties of medium-entropy (Ti,Ta,Zr,Nb)C using the spark plasma consolidation of carbide powders // Open Ceramics. – 2020. – № 2. – P. 100015.
4. Wei X.-F., High entropy carbide ceramics from different starting materials // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – № 39. – P. 2989–2994.
5. Li Z., Phase, microstructure and related mechanical properties of a series of (NbTaZr)C-Based high entropy ceramics // Ceramics International. – 2021. – № 47. – P. 14341-14347.
6. Li N., Synthesis of single-wall carbon nanohorns by arc-discharge in air and their formation mechanism // Carbon. – 2020. – № 48. – P. 1580-1585.
7. Berkmans J.A. Synthesis of thin bundled single walled carbon nanotubes and nanohorn hybrids by arc discharge technique in open air atmosphere // Diamond & Related Materials. – 2015. – № 55. – P. 12–15.
8. Pak A.Ya., Shanenkov I.I., Mamontov G.Y., Kokorina A.I., Vacuumless synthesis of tungsten carbide in a self-shielding atmospheric plasma of DC arc discharge // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2020. – № 93. – P. 105343.
9. Pak A.Ya., Grinchuk P.S., Gumovskaya A.A., Vassilyeva Yu..Z., Synthesis of transition metal carbides and high-entropy carbide $TiZrNbHfTaC_5$ in self-shielding DC arc discharge plasma // Ceramics International. – 2022. – № 48. – P. 3818-3825.

УДК 666.655

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА БАРИЯ

А.А. Прач, Д.С.Дабаева, А.А. Волов
Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dsd12@tpu.ru

PIEZOELECTRIC PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED CERAMICS BASED ON BARIUM TITANATE

A.A. Prach, D.S. Dabaeva, A.A. Volov
Scientific Supervisor: Prof. Dr. R.A. Surmenev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dsd12@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we investigated the piezoelectric and dielectric properties of barium titanate ceramics prepared by the Pechini type reaction. The XRD result showed the predominance of the tetragonal phase in* $BaTiO_3$.

Введение. Титанат бария ($BaTiO_3$) относится к большому семейству соединений с общей формулой ABO_3, называемых перовскитами. Он представляет большой технологический интерес благодаря своим сегнетоэлектрическим свойствам при комнатной температуре [1].

Повышенное внимание к разработке экологически безопасных пьезоэлектрических материалов возникает из-за токсичности пьезоэлектрической керамики на основе свинца $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT). Большой пьезоэлектрический отклик делает $BaTiO_3$ многообещающим материалом для новой зеленой пьезоэлектрической керамики [2].

Как правило, метод получения порошков оказывает большое влияние на свойства керамики. Высокая чистота и размер зерна порошков играют важную роль в определении фазы, размера кристаллитов и диэлектрических свойств керамики $BaTiO_3$. В отличие от традиционного синтеза, методы «мокрой» химии позволяют достичь высокой чистоты при низких температурах и регулировать размер и форму частиц. Фазово-чистый $BaTiO_3$ получают методами соосаждения, золь-гель, гидротермального синтеза и полимерных прекурсоров. Последний также называется методом Печини, он используется для получения нано- или субмикрочастиц различных оксидов металлов и привлекателен из-за простоты и возможности поддерживать начальную стехиометрию исходного раствора [3].

Целью данной работы является изучение пьезоэлектрических свойств наноструктурной керамики $BaTiO_3$, полученной методом Печини.

Экспериментальная часть. Титанат бария получали, смешав 0,1 моль изопропоксида титана ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$, Sigma Aldrich, 97%) с 0,1 моль карбоната бария ($BaCO_3$, Sigma Aldrich) в 4 моль этиленгликоля (ECOS HC, 99,7%) и 800 мл деионизированной воды. Далее в раствор добавили 1 моль лимонной кислоты и нагревали при 75 °C до полного растворения. Полученный раствор упаривали при

135°C до образования смолы коричневого цвета. Смолу прокаливали при 300 °C в течение 2 ч. Полученную массу измельчали в ступке и отжигали при 900 °C в течение 8 ч.

Навеску порошка титаната бария после отжига смешивали со связующим раствором поливинилового спирта (ПВС) 12 мас.% (PVA, M_w = 31000-50000; hydrolysis 98-99%, Sigma Aldrich) и прессовали на гидравлическом прессе (РП1-40, Biolent, Россия) при давлении 3 МПа в таблетки диаметром 10 мм. Далее керамические образцы прокаливали при температуре 1350 °C в течение 3 ч со скоростью нагрева 100 °C/ч. Для определения электрических характеристик серебряную пасту наносили на обе стороны таблетки и отжигали при 550 °C в качестве электродов. Поляризацию проводили в электрическом поле 6 кВ/мм в среде силиконового масла и температуре 115 °C в течение 30 минут.

Морфология нанопорошков и керамики титаната бария была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D). Структурные исследования выполнялись с помощью метода рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Анализ полученных данных и уточнение по методу Ритвельда проводили с помощью программы Match (базы данных Crystallography Open Database (COD) # 96-152-5438 [4]).

Значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} были измерены спустя стуки после поляризации при комнатной температуре с помощью Piezo d_{33} Test System (APC International Ltd.). Поляризационные кривые были получены при комнатной температуре и частоте 1 Гц с помощью aix ACCT system TF - analyzer 2000 (Германия).

Результаты. Результаты РЭМ позволили установить получение частиц сферической формы. Средний размер частиц находится в диапазоне от 100 до 350 нм, а размер зерен керамики находится в пределах от 6 до 16 мкм.

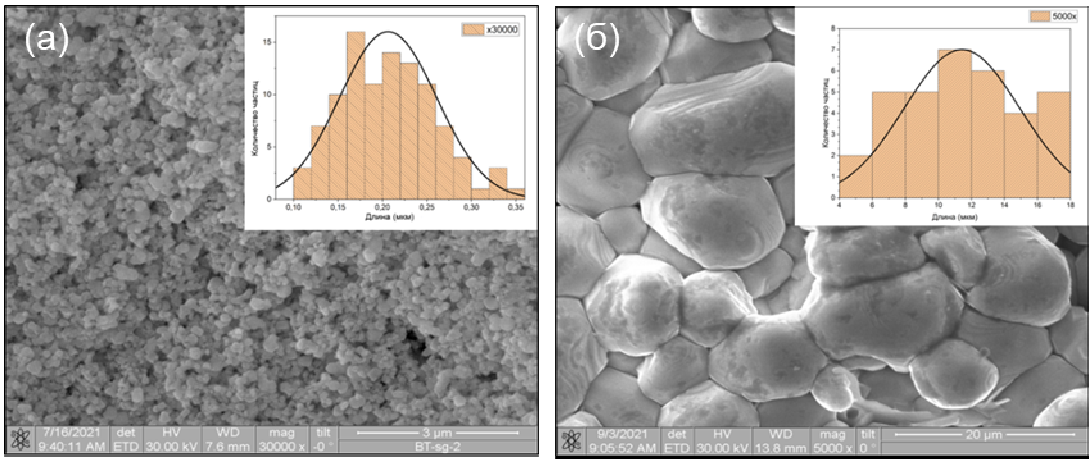


Рис. 1. Микрофотография а) порошка, б) керамики титаната бария

Результаты рентгенофазового анализа указывают на преобладающее формирование тетрагональной фазы $BaTiO_3$ при нагревании в течение 8 ч при 900 °C. Полный список параметров кристаллической структуры, включая уточненные параметры решетки, фазовый состав и плотность исследуемого порошка, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Фазовая структура порошка титаната бария

Фактор расходимости			Пространственная группа	Плотность, ($г/см^3$)	Параметры решетки
R_{wp}, %	χ^2	R_B, %			
7,8	8	2,7	P4mm	6,0380	a = b = 3,9954 Å; c = 4,0243 Å

Среднее значение пьезомодуля d_{33}, полученной керамики составляет 140 ± 3 пКл/Н при комнатной температуре.

Значение диэлектрической проницаемости при комнатной температуре составляет ε_r = 4991. Поляризационные кривые не выходят на насыщение при значении напряженности электрического поля E = 13,53 кВ/см вследствие токов утечки [5], что может быть объяснено дефектной структурой керамики, а именно структурой границ зерен, миграцией кислородных вакансий из объема керамики к ее поверхности или включениями атомарного водорода [6].

Заключение. В ходе исследования был получен титанат бария методом Печини. Полученный порошок имеет структуру перовскита тетрагональной сингонии. Установлено, что средний размер частиц находится в диапазоне от 100 до 350 нм, размер зерен керамики находится в пределах от 6 до 16 мкм, при этом значение пьезомодуля d_{33} полученной керамики 140 ± 3 пКл/Н.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение #075-15-2021-588 от 1.06.2021). Авторы выражают благодарность Холкину А.Л. (ТПУ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Markovska I., Georgiev D., Yovkova F. Obtaining of $BaTiO_3$ powder as dielectric material for capacitor's elements // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – V. 56. – № 1. – P. 161-166.
2. Vaz C.A.F. et al. Epitaxial ferroelectric interfacial devices //Applied Physics Reviews. – 2021. – V. 8. – №. 4. – P. 041308.
3. Wu Y.T., Wang X.F., Yu C.L., Li E.Y. Preparation and characterization of barium titanate ($BaTiO_3$) nano-powders by Pechini sol-gel method // Materials and Manufacturing Processes. – 2011. – V. 27. – № 12. – P. 1329-1333.
4. Waesche R., Denner W., Schulz H. Influence of high hydrostatic pressure on the crystal structure of barium titanate ($BaTiO_3$) // Materials Research Bulletin. – 1981. – V. 16. – №. 5. – P. 497-500.
5. Cheng X., Shen M. Enhanced spontaneous polarization in Sr and Ca co-doped $BaTiO_3$ ceramics // Solid state communications. – 2007. – V. 141. – №. 11. – P. 587-590.
6. Lipscomb I.P. et al. The effect of relative humidity, temperature and electrical field on leakage currents in piezo-ceramic actuators under dc bias // Sensors and Actuators A: Physical. – 2009. – V. 151., №. 2. – P. 179-186.

УДК 543.635

ТВЕРДОФАЗНОЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКСИДАНТОВ В СОКОВОЙ ПРОДУКЦИИ МЕТОДОМ CUPRAC (CU (II) – NC – ПММ)

А.А. Дамзина, Я.Е. Ермолаев
Научный руководитель: доцент, к.х.н., Н.А. Гавриленко
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: anna.damzina@yandex.ru

SOLID-PHASE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF THE TOTAL CONTENT OF ANTIOXIDANTS IN JUICE PRODUCTS BY THE CUPRAC METHOD (CU (II) – NC – PMM)

A.A. Damzina, Ya.E. Ermolaev
Scientific Supervisor: Ph.D. N.A. Gavrilenko
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: anna.damzina@yandex.ru

Abstract. *In this work, it is proposed to use the redox system Cu (II)-neocuproin (Nc) immobilized in a polymethacrylate matrix to measure the total antioxidant content in juices using the CUPRAC (Cupric Reduction Antioxidant Capacity) method.*

Введение. Нарушение баланса между антиоксидантами и прооксидантами в организме, обусловленное чрезмерными физическими нагрузками, стрессом и ошибками в митохондриях, приводит к окислительному стрессу. Главная опасность окислительного стресса состоит в увеличение доли активных форм кислорода, пагубно влияющих на жизнедеятельность организма в целом, приводя к клеточным разрушениям сосудов головного мозга, сердца и т.д., что способствует диабету, сердечно-сосудистым заболеваниям и раку.

На сегодняшний день одним из способов ингибирования цепных реакций образования свободных радикалов (СР) - активных форм кислорода является прием антиоксидантов (АО). Антиоксиданты – вещества, которые предотвращают или замедляют реакции образования СР, восстанавливая их до безвредных форм. Таким образом, потребление продуктов богатых антиоксидантами, в перечень которых входит фруктовые соки, является одним из методов уменьшения негативного влияния окислительного стресса на организм человека.

В связи с этим на наш взгляд представляет интерес оценка суммарного содержания АО (ΣАО) в соковой продукции методом CUPRAC с использованием окислительно-восстановительной системы Cu(II)-неокупроин (Nc), иммобилизованной в полиметакрилатной матрице (ПММ).

Экспериментальная часть. *1.Приготовление колориметрического сенсора и определение суммарного содержания АО.* Приготовление колориметрического сенсора осуществляли аналогично работе [1]. Для определения суммарного содержания АО в градуированные пробирки вместимостью 15 $см^3$ помещали 0,5 мл буферного раствора, добавляли 0-4 мл рабочего раствора восстановителя органической природы, доводили объем до 5 $см^3$ бидистиллированной водой. Таким же образом определяли ΣАО в соковой продукции, предварительно разбавив образцы в 10 раз, без проведения этапа пробоподготовки. Растворы перемешивали и опускали туда модифицированные полиметакрилатные матрицы (Cu(II)–Nc–ПММ), ставили на вибромеханический смеситель на 20 мин. Далее вынимали пластинки, подсушивали между листами фильтровальной бумаги и измеряли оптическую плотность при λ = 450 нм. Определение суммарного содержания АО в соках с использованием ПММ представлено на схеме 1.

2. Методика определения фенольных соединений. Методика основана на взаимодействии фенольных соединений с реактивом Фолина – Чокальтеу, при котором происходит окисление фенольных групп и восстановление реактива до смеси окислов, окрашенных в голубой цвет. Определение фенольных соединений осуществляли аналогично работе [1].

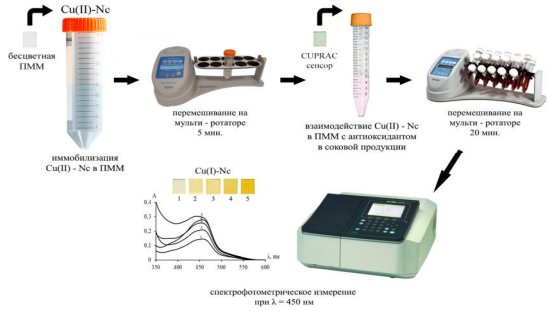


Рис. 1. Схема определения суммарного содержания АО с использованием индикаторной системы Cu(II)–Nc (неокупроин), иммобилизованной в ПММ

Результаты. Из-за сложности химического состава реальных объектов и влияния синергетического эффекта, полученные значения суммарного содержания АО представляют в пересчете на различные вещества стандарты: например аскорбиновую кислоту (АК), тролокс (ТР), галловую кислоту (ГК), кверцетин (КВ) и т.д.. Влияние выбора вещества стандарта для определения количественной характеристики содержания АО проводили на модельных смесях, сравнивая теоретические и экспериментальные значения содержания аналитов в пересчете на различные стандарты (АК, КВ, ГК, ТР), аналогично работе [1]. Проанализировав результаты, решили исключить кверцетин как вещество-стандарт. Таким образом, в качестве веществ-стандартов были выбраны: ГК, АК и ТР.

В таблице 1 представлены результаты определения суммарного содержания АО в соковой продукции в пересчете на такие вещества-стандарты, как АК, ГК и ТР.

Суммарное содержание АО определяли методом градуировочного графика, с дальнейшем пересчетом величины содержания АО в виде количества $X_{ст}$ и выражали на 100 мл образца. Выявлена хорошая корреляция полученных результатов суммарного содержания АО на разные вещества – стандарты: АК (r = 0.974), ГК (r = 0.992), ТР (r = 0.991) в соковой продукции с аналогичным показателем – содержанием фенольных соединений, в пересчете на вещество-стандарт ГК, что характеризует косвенную правильность предлагаемой методики (рис 2).

Таблица 1

Результаты определения ΣАО в пересчете на разные вещества-стандарты и фенольных соединений в соковой продукции (n=3÷5), P=0,95)

Объект исследования	ΣАО в пересчете на разные вещества-стандарты			Фенольные соединения, гГК/100 мл
	гАК/100 мл	гГК/100 мл	гТР/100 мл	
Морс черничнo-голубичный прямого отжима	0,053±0,005	0,074±0,007	0,072±0,007	0,20±0,03
Морс клюквенный прямого отжима	0,021±0,003	0,030±0,004	0,029±0,004	0,10±0,04
Морс брусничный прямого отжима	0,026±0,001	0,037±0,002	0,035±0,002	0,18±0,01
Сок ягодный	0,010±0,001	0,020±0,002	0,019±0,001	0,074±0,001
Сок гранатовый прямого отжима	0,047±0,001	0,056±0,001	0,063±0,001	0,088±0,005
Сок гранатовый восстановленный	0,0011±0,0004	0,0017±0,0005	0,0016±0,0005	0,017±0,002
Нектар ежевичный	0,0090±0,0003	0,0124±0,0004	0,0122±0,0004	0,043±0,004
Морс облепиховый прямого отжима	0,038±0,002	0,046±0,003	0,049±0,002	0,103±0,005
Сок черничный восстановленный	0,0133±0,0004	0,019±0,001	0,021±0,002	0,069±0,005
Ягодно-хвойный коктейль	0,0081±0,004	0,012±0,001	0,011±0,001	0,042±0,005

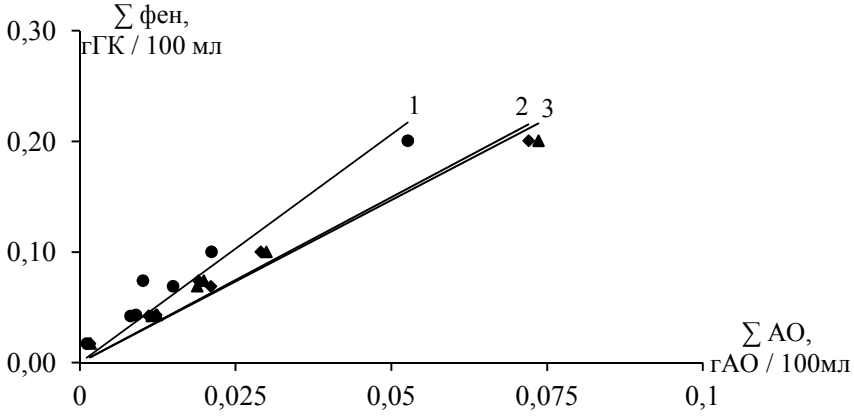


Рис. 2. Взаимосвязь между Σ АО в образцах соковой продукции и суммарным содержанием фенольных соединений: 1 –АК, 2 – ТР, 3 –ГК

Заключение. Проведенное исследование показало пригодность колориметрического сенсора на основе полиметакрилатной матрицы с иммобилизованной окислительно-восстановительной системой Cu(II)-неокупроин (Nc) для определения суммарного содержания АО в образцах соковой продукции.

Исследование проведено при финансовой поддержке РНФ (грант 22-23-00590).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saranchina N.V., Damzina A.A., Ermolaev Y.E., Urazov E.V., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A.. Determination of antioxidant capacity of medicinal tinctures using cuprac method involving Cu(II) neocuproine immobilized into polymethacrylate matrix // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2020. – № 240. – P. 118581.

УДК 546.05-06

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТРУЫ СПЕКАНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКА СИСТЕМЫ Y_2O_3-$A1_2O_3$, СИНТЕЗИРОВАННОГО МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ НИТРАТОВ

Д.Е. Деулина, В.Д. Пайгин
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: ded5@tpu.ru

INFLUENCE OF SINTERING TEMPERATURE ON THE DENSITY OF CERAMICS FROM THE POWDER OF THE Y_2O_3-$A1_2O_3$ SYSTEM SYNTHESIZED BY REVERSE PRECIPITATION FROM NITRATE SOLUTIONS

D.E. Deulina, V.D. Paygin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ded5@tpu.ru

Abstract. *The study of ceramic samples obtained by spark plasma sintering is carried out. The powder for the study was synthesized by the method of reverse precipitation. A study of the dependence of the density of ceramics on the temperature of spark plasma sintering was carried out. It was found that with increasing temperature, the density approaches the theoretical value, which is explained by the more intensive formation of the yttrium-aluminum garnet phase in the sample.*

Введение. В течение последних десятилетий интерес к поликристаллическим материалам оптического назначения возрастает [1]. Они обладают уникальным сочетанием физико-механических и химических свойств, прозрачны для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн. Среди широкого класса оптических материалов иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, YAG) является одним из наиболее перспективных. Он применяется в медицине, в вакуумных флуоресцентных лампах, для производства дисплеев с полевой эмиссией, в лазерной и светодиодной технике [2].

Керамику на основе YAG изготавливают различными методами: прессование с последующим спеканием, горячее прессование, электроимпульсное плазменное спекание и другие.

Наиболее перспективным методом изготовления керамики различного назначения на основе YAG является электроимпульсное плазменное спекание. Этот позволяет избежать роста зёрен, сохранить фазовый состав и чистоту материала в ходе спекания, а сам процесс протекает относительно быстро [3].

Введение спекающих добавок, таких как B_2O_3, CaO, LiF [4] позволяет снизить температуру спекания, способствует интенсификации уплотнения в процессе электроимпульсного плазменного спекания.

В данной работе изучено влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на плотность керамики из порошков системы оксид иттрия – оксид алюминия, полученных методом обратного осаждения из водных растворов нитратов иттрия и алюминия.

Экспериментальная часть. Порошки синтезировали методом обратного осаждению. Из порошков $Al(NO_3)_3$, $Y(NO_3)_3$ готовили водные растворы с концентрацией 1 моль/л. Полученные растворы $Al(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ смешивали в стехиометрических пропорциях 5:3 соответственно. Далее к 100 мл аммиака добавляли 80 мл полученного раствора, в результате чего была получена суспензия системы Al_2O_3-Y_2O_3. Суспензию промывали дистиллированной водой до получения нейтральной среды, после чего просушивали при температуре 120 °С в течение 8 часов до получения порошка.

Полученные порошки прокаливали на воздухе при температурах 1000 °С в течение 3 часов.

В качестве спекающей добавки был использован фторид лития (LiF) в количестве 0,25 мас.%. Смешивание проводили в изопропиловом спирте особой чистоты с использованием шаровой мельницы (соотношение мелящих тел к порошку по массе составляло 5:1) в течение 48 часов. После перемешивания полученную суспензию сушили при температуре 70 °С в течение 12 часов.

Консолидацию керамики осуществляли методом электроимпульсного плазменного спекания на установке SPS-515S (SPS SyntexInc., Япония). Спекание проводили при температурах от 1400 °С до 1600 °С, под давлением 100 МПа в течении 20 минут.

Плотность определяли геометрическим методом [5].

Результаты. В системе Y_2O_3-$A1_2O_3$ существуют три соединения: иттрий-алюминиевый гранат (YAG, кубический $Y_3Al_5O_{12}$), перовскит иттрий-алюминия (YAP, орторомбический искаженный перовскит $YAlO_3$) и моноклинный иттрий-алюминий (YAM, $Y_4Al_2O_9$) [6]. Реакция между Al_2O_3 и Y_2O_3 протекает в несколько этапов [6]:

$$Al_2O_3 + 2Y_2O_3 \rightarrow YAM\ (1000\ ^oC - 1200\ ^oC)$$

$$Al_2O_3 + YAM \rightarrow 4YAP\ (1200\ ^oC - 1400\ ^oC)$$

$$Al_2O_3 + 3YAP \rightarrow YAG\ (1400\ ^oC)$$

В таблице 1 представлены основные характеристики соединений системы оксидов Y_2O_3-$A1_2O_3$.

Таблица 1

Характеристики соединений системы оксидов Y_2O_3-$A1_2O_3$

Соединение	Температура образования, °С	Теоретическая плотность, г/см^3 [7]
YAM	1000 – 1200	4,39
YAP	1200 – 1400	5,37
YAG	1400	4,55

В таблице 2 представлены результат измерения плотности керамических образцов, спеченных из порошков системы оксид иттрия – оксид алюминия.

Таблица 2

Режимы электроимпульсного плазменного спекания керамики на основе порошков системы оксид иттрия – оксид алюминия

Номер образца	Температура, °С	Плотность, г/см^3
1	1400	4,737
2	1500	4,656
3	1550	4,653
4	1600	4,638

Таким образом, можно предположить, что в процессе изготовления керамики на основе иттрий-алюминивеого граната реакции в системе Y_2O_3-$A1_2O_3$ протекают на в полном объеме и в составе образца помимо требуемой фазы YAG присутствуют и другие остаточные соединения, в том числе YAP, который обладает большей плотностью (5,37 г/см^3), чем YAG (4,55 г/см^3), что объясняет результаты измерения плотности исследуемых образцов (плотность превышает теоретическую и уменьшается с повышением температуры спекания).

Для получения керамики состоящий полностью из YAG необходимо изменить исходное соотношение Y_2O_3 – Al_2O_3 в смеси или увеличить температуру спекания. Однако для получения более точных результатов необходимо проведение дополнительных исследований по изготовлению керамических образцов на основе иттрий-алюминиевого граната и изучению их морфологии и фазового состава.

Заключение. В ходе проведения исследования методом обратного осаждение синтезирован порошок на основе иттрий-алюминиевого граната. Из полученного порошка электроимпульсным плазменным спеканием изготовлены керамические образцы. Проведено измерение их плотности. Исследование зависимости плотности образцов от температуры электроимпульсного плазменного спекания показало, что с увеличением температуры плотность образцов снижается и приближается к теоретическому значению, что свидетельствует о более интенсивном формировании фазы иттрий-алюминиевого граната в исследуемых образцах.

Авторы выражают благодарность ассистенту ОМ ИШНПТ ТПУ к.т.н. Илела А.Э.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 21-71-10100 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tamuri A. R. et al. Structural and optical properties of dysprosium and europium co-doped with yttrium aluminium garnet nanokristalline powders prepared by combustion synthesis // Malaysian Journal of Analytical Sciences. – 2020. – V. 24. – P. 783-790.
2. Макеенко А. В. и др. Синтез сложных оксидов со структурой граната методом распылительной сушки водного раствора солей // Журнал технической физики. – 2017. – V. 87. – P. 293-598.
3. Ramanujam P. et al. Solvothermal nanoYAG synthesis: Mechanism and particle growth kinetics // The Journal of Supercritical Fluids. – 2016. – V. 107. – P. 433-440.
4. Kong L. B. et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications // Processes in Solid State Chemistry. – 2015. – V. 41. – P. 20-54.
5. Хасанов О. Л. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий: учебное пособие. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 269 с.
6. Zhang Z. et al. Study on Process Optimization of Sprayable Powders and Deposition Performance of Amorphous Al_2O_3–YAG Coatings // Coatings. – 2020. – V. 10 (12). – P. 1-13.
7. Кнунянц И.Л. Химический энцоклопедический словарь. – М. : Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

УДК 536.46

СИНТЕЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ ПРИ ГОРЕНИИ СМЕСИ AL+ALN В СПУТНОМ ТЕЧЕНИИ АЗОТОСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА

Н.С. Евсеев[1,2], А.Е. Матвеев[1], П.Ю. Никитин[1]

Научный руководитель: д.т.н. М.Х. Зиатдинов[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: evseevns@gmail.com

SYNTHESIS OF ALUMINUM NITRIDE AT COMBUSTION OF A MIXTURE OF AL+ALN IN A CO-FLOW OF NITROGEN-CONTAINING GAS

N.S. Evseev[1,2], A.E. Matveev[1], P.Yu. Nikitin[1]

Scientific Supervisor: Dr. M.Kh. Ziatdinov[1]

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

[2]Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Russia, Biysk, ul. Socialisticheskaya 1, 659322

E-mail: evseevns@gmail.com

Abstract. *In this work, we studied the influence of regime parameters (specific gas flow rate, gas mixture composition) on the temperature, combustion rate, and phase composition of synthesis products obtained as a result of combustion of an Al + AlN mixture in a cocurrent nitrogen-containing gas. It is shown that such operating parameters as the specific gas flow rate and the composition of nitrogen-containing gas affect the combustion characteristics, which leads to a change in the phase composition of the synthesis products. In the present study, the specific flow rate of the nitrogen-argon mixture varied in the range of 1.5–5.0 $cm^3/(s \cdot cm^2)$. In this case, the maximum combustion rate and temperature, as well as the minimum amount of impurity, were achieved during combustion in a nitrogen flow with a specific consumption of 5.0 $cm^3/(s\ cm^2)$.*

Введение. Нитриды металлов применяются в различных отраслях промышленности, а их получение имеет высокую прикладную значимость. Нитридные керамики нашли широкое применение и в области микроэлектроники. Одним из материалов, широко применяющемся в микроэлектроники является нитрид алюминия. Одним из традиционных методов получения устойчивых двойных соединений, в том числе нитридов, является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с использованием реакторов высокого давления. Такой метод эффективен и широко применяется в промышленности [1]. Однако, существует иной вид фильтрационного горения, когда газ подается в область горения принудительно [2]. При этом газ может быть подан сонаправлено фронту горения, или противоположно направлено. В настоящей работе рассматривается режим спутной (сонаправленной) фильтрации, без использования реакторов высокого давления. Одним из преимуществ

метода СВ-синтеза является контроль фазового состава и структуры продуктов реакции путем варьирования режимных параметров, а также исходного состава компонентов шихты.

Целью работы является исследование влияния режимных параметров на характеристики горения и фазовый состав продуктов горения при синтезе нитрида алюминия в режиме спутной фильтрации.

Материалы и методика эксперимента. Исходные порошковые материалы: алюминий марки АСД-4 ($\delta_{сред.}$ <8 мкм), нитрид алюминия ($\delta_{сред.}$ <25 мкм). Исходные компоненты шихты смешивались в соотношении 70% AlN и 30% Al. Затем данную смесь гранулировали. Размер гранул принадлежал диапазону от 500 мкм до 1000 мкм. Синтез осуществляли в азоте в проточном реакторе (внутренний диаметр камеры 16 мм), схема которого представлена нами ранее в работе [3]. В настоящем исследовании величина удельного расхода азото-аргонной смеси варьировалась в диапазоне 1,5-5.0 $см^3/(с \cdot см^2)$. Зажигание проводили при помощи молибденовой спирали, подведенной к верхнему слою гранулированной исходной смеси насыпной плотности. В результате формировался фронт горения, который распространялся вдоль образца. Температура реакции измерялась вольфрам-рениевой термопарой WR5/20 и фиксировалась на компьютере. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с CuKα-излучением на основе базы данных PDF4+.

Результаты. Температурный режим, при котором происходит процесс синтеза, оказывает существенное влияние на фазовый состав и структуру продуктов горения. Таким образом, режимные параметры, при которых проводится синтез влияют на температурную картину, что отражается на структуре температурных профилей, и в итоге на продуктах горения. На рисунке 1 представлены типичные температурные профили, полученные при горении смеси Al-AlN в условиях естественной (кривая 1) и спутной (кривая 2) фильтрации. Видно, что температурные профили существенно различаются, что также приводит к различию фазовых составов в продуктах синтеза. Одной из отличительных особенностей режима принудительной фильтрации является стремительное охлаждение продуктов реакции, в результате чего в продуктах могут фиксироваться промежуточные соединения, которые отсутствуют в условиях естественной фильтрации.

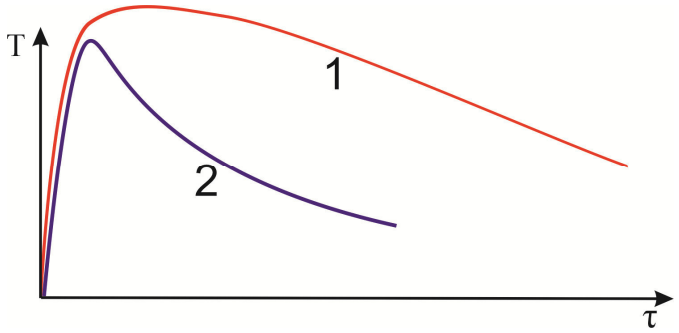


Рис. 1. Типичные температурные профили: 1-естественная, 2- спутная фильтрация

На рисунке 2 представлены типичные фоторегистрограммы распространения фронта горения алюминия в режиме спутной фильтрации. На рисунке видно распространение фронта горения с течением времени. Выше изложено, что такие режимные параметры, как удельный газовый расход и состав азотосодержащего газа влияют на характеристики горения, что приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза.

В таблице 1 приведены максимальная температура горения, скорость горения, фазовый состав продуктов синтеза в зависимости от состава азотосодержащего газа и величины его удельного расхода.

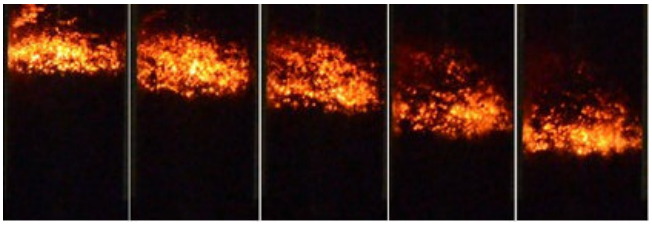


Рис. 2. Распространение фронта горения в режиме спутной фильтрации в азоте при параметрах: q=3.0 см^3/(с·см^2); 70 % AlN+ 30 %Al

Таблица 1

Максимальная температура горения, скорость горения, фазовый состав продуктов синтеза в зависимости от режимных параметров

Состав газа	q, см^3/(с·см^2)	$T_{макс.}$, °C	υ, мм/с	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %
$[N_2]$=100%	1.5	1831	0.7	AlN $Al_{2.87}O_{3.45}N_{0.55}$ $Al_7O_3N_5$	77 15 8
	3.0	1860	1.45	–	–
	5.0	1915	1.5	AlN $Al_9O_3N_7$	95 5
$[N_2]$=85% [Ar]=15%	3.0	1661	0.68	AlN $Al_{2.87}O_{3.45}N_{0.55}$ $Al_7O_3N_5$	72 17 11
	5.0	1792	1.27	AlN $Al_{2.87}O_{3.45}N_{0.55}$ $Al_7O_3N_5$ Al	74 7 17 2

Заключение. В работе проведено исследование влияния режимных параметров (удельный газовый расход, состав газовай смеси) на температуру, скорость горения и фазовый состав продуктов синтеза, полученных в результате горения смеси Al+AlN в спутном течении азотосодержащего газа. Показано, что такие режимные параметры, как удельный газовый расход и состав азотосодержащего газа влияют на характеристики горения, что приводит к изменению фазового состава продуктов синтеза. При этом максимальные скорость и температура горения, а также минимальное количество примеси было достигнуто при горении в потоке азота с удельным расходом 5.0 см^3/(с·см^2). Минимальное количество примеси в продуктах синтеза составило 5 масс. %, доля AlN в продуктах синтеза составила 95 масс.%.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта «Перспектива» № 19-38-60036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алдушин А.П., Мержанов А.Г., Сеплярский Б.С. К теории фильтрационного горения металлов // Физика горения и взрыва. – 1976. – Т. 12, № 3. – С. 323.
2. Зиатдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52, № 4. – С. 51-60.
3. Evseev N., Ziatdinov M., Romandin V., et. al. Process of Obtaining Chromium Nitride in the Combustion Mode under Conditions of Co-Flow Filtration // Processes. – 2020. –V. 8(9). – P. 1056.

УДК 661.883.2

СИНТЕЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СМЕСИ HF-TI-C-N-B

Н.С. Евсеев[1,2], А.Е. Матвеев[1], П.Ю. Никитин[1]

Научный руководитель: д.т.н. М.Х. Зиатдинов[1]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН,

Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322

E-mail: evseevns@gmail.com

SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS FROM A MIXTURE OF HF-TI-C-N-B

N.S. Evseev[1.2], A.E. Matveev[1], P.Yu. Nikitin[1]

Scientific Supervisor: Dr. M.Kh. Ziatdinov[1]

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

[2]Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies SB RAS, Russia, Biysk, ul. Socialisticheskaya 1, 659322

E-mail: evseevns@gmail.com

Abstract. *In this work, the structure and phase composition of the ceramic material obtained as a result of combustion of the Hf-Ti-C-B powder mixture in nitrogen are investigated. The initial components of the charge were taken in the mass ratio: 35Ti + 5C + 25Hf + 5B. The nitrogen pressure during synthesis was 3.5 MPa. It is established that the synthesis products contain two phases: HfTiCN and TiB_2. The analysis of the content of phases in the synthesis products by the Rietveld method showed that the proportion of TiB_2 is ~ 60 wt.%, and HfTiCN ~ 40 wt. %.*

Введение. Создание новых керамических материалов и исследование закономерности формирования структуры, фазового состава и свойств таких материалов представляют высокую научную значимость. Актуальными на сегодняшний день направлением работ в области развития материаловедения является создание новых керамических композиций (в том числе высокоэнтропийной керамики), проявляющих высокую твердость, стойкость к воздействию агрессивных сред, высокую износостойкость и коррозионную стойкость при температуре эксплуатации более 1600 °С.

Одной из отраслей, для которой получение жаропрочных материалов и огнеупорных покрытий представляет одну из ключевых задач, является аэрокосмическая отрасль. Современные материалы для аэрокосмической отрасли должны соответствовать ряду требований, одним из которых является стойкость к воздействию высоких температур. Сплавы на основе соединения Hf обладают высокой температурой плавления. В частности, карбонитрид гафния (Hf-C-N) обладает высокой температурой плавления. В 2015 году в результате проведенных теоретических исследований (США), установлено, что материал на основе Hf-C-N будет иметь температуру плавления более 4200°С. В 2019 году коллективом российских учёных получена разновидность карбонитрида гафния с химической формулой $HfC_{0.5}N_{0.35}$ [1]. В 2021 году китайскими учеными получен сверхэластичный сплав – $Co_{25}Ni_{25}(HfTiZr)_{50}$, сохраняющий

жесткую структуру при нагреве [2]. В настоящей работе в систему Hf-C-N добавлены два компонента: титан и бор, которые, предположительно, будут способствовать жаропрочным свойствам полученной керамики в воздушной среде и других окислительных средах, а также способствовать достижению высокой твердости. Авторами настоящей работы ранее изложены новые методы получения композита $AlMgB_{14}$-TiB_2, который обладает уникальным сочетанием твердости и износостойкости с низким коэффициентом трения [3], причем, было установлено, что максимальное значение этих параметров достигается при содержании TiB_2 порядка 50-70 об.%.

В настоящей работе при получении керамического материала из системы Hf-Ti-C-N-B используется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Одним из преимуществ данного метода является контроль фазового состава и структуры продуктов реакции в процессе СВ-синтеза.

Целью настоящей работы является синтез композиционной керамики HfTiCN-TiB_2 из системы Hf-Ti-C-N-B и изучение ее фазового состава и структуры.

Материалы и методика эксперимента. Исходные порошковые материалы: титан марки ПТС (δ <280 мкм), гафний (δ <300 мкм), углерод (δ <0.8 мкм), бор аморфный черный (δ <0.6 мкм). Исходные компоненты шихты брали в соотношении: 35Ti + 5C + 25Hf + 5B (масс.%). Плотные образцы готовили при помощи холодного прессования при давлении 25 МПа. При этом диаметр образцов составлял 23 мм, высота 30 мм. Синтез порошковой смеси осуществляли в азоте в реакторе высокого давления при давлении 3.5 МПа. Зажигание проводили при помощи молибденовой спирали, подведенной к верхнему слою прессованного образца. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 с CuKα-излучением на основе базы данных PDF4+. Микроструктуру синтезированных образцов определяли на электронном микроскопе с энергодисперсионным спектрометром Tescan MIRA 3 LMU.

Результаты. В настоящей работе исследован фазовый состав и структура продуктов синтеза, полученных в результате горения порошковой смеси Hf-Ti-C-B в среде азота в режиме естественной фильтрации.

Структурные параметры решеток продуктов синтеза показаны в таблице 1. Выявлено, что решетка HfTiCN относится к пространственной группе P4/MMM, а решетка TiB_2 к группе P6/MMM.

Таблица 1

Структурные параметры решеток продуктов синтеза

Фаза	a, Å	c, Å	α=β	γ	Содержание, масс. %
HfTiCN	3.082	4.361	90.00	90.00	40
TiB_2	2.994	3.223	90.00	120.00	60

На рисунке 1 приведена дифрактограмма (рис. 1а) и РЭМ-изображение (рис. 1б) структуры продуктов синтеза. Рентгенофазовый анализ показал наличие в продуктах синтеза двух фаз: HfTiCN и TiB_2. Согласно результатам рентгенофазового анализа, в полученных продуктах горения были обнаружены фазы TiB_2 и HfTiCN. Анализ содержания фаз в продуктах синтеза по методу Ритвельда показал, что доля TiB_2 ~ 60 масс. %, а HfTiCN ~ 40 масс. %.

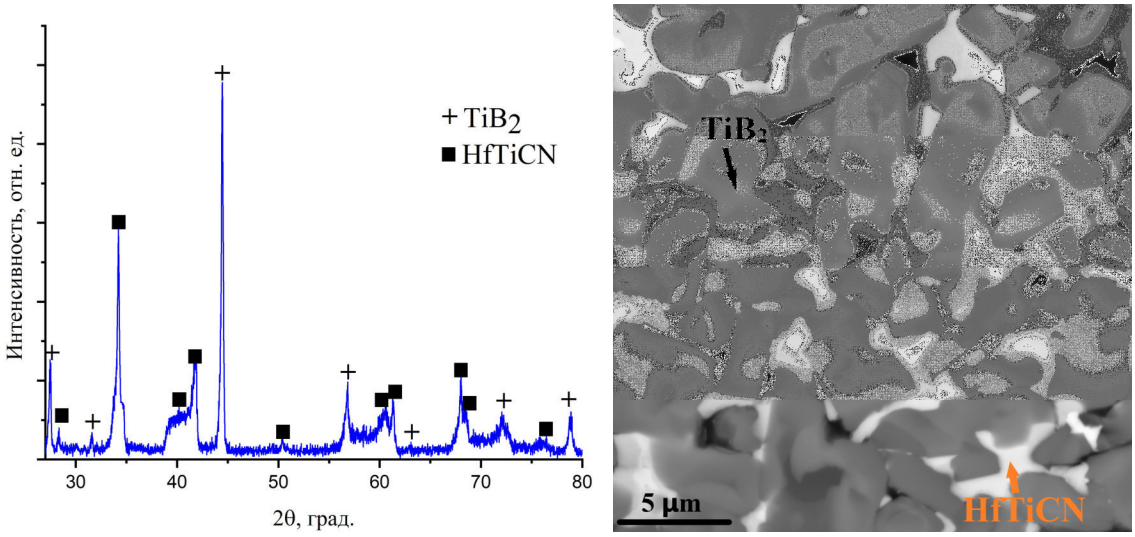


Рис. 1. а) Дифрактограмма продуктов синтеза; б) РЭМ-изображение продуктов синтеза

Заключение. В работе проведены исследования структуры и фазового состава керамического материала, полученного в результате горения порошковой смеси Hf-Ti-C-B в азоте. Установлено, что продукты синтеза содержат две фазы: HfTiCN и TiB_2. Анализ содержания фаз в продуктах синтеза по методу Ритвельда показал, что доля TiB_2 ~ 60 масс. %, а HfTiCN ~ 40 масс. %. Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза материала HfTiCN-TiB_2 методом СВС.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ № МК-3236.2021.4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buinevicha V.S., Nepapusheva A.A., Moskovskikha D.O., et. al. Fabrication of ultra-high-temperature nonstoichiometric hafnium carbonitride via combustion synthesis and spark plasma sintering // Ceramics International. – 2020. – V.46 (10). – P. 16068-16073.
2. He Q., Wang J., Chen H. et. al. Highly Distorted Lattices in Chemically Complex Alloys Produce Ultra-Elastic Materials with Extraordinary Elinvar Effects. – January Materials Science. – 2021. – P. 1-23.
3. Nikitin P.Y., Zhukov I.A., Matveev A.E. et. al. $AlMgB_{14}$–TiB_2 composite materials obtained by self-propagating high-temperature synthesis and spark plasma sintering // Ceramics International. – 2020. – V.46 (14). – P. 22733-22737.

УДК 544.7

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ ИЗ ДИАТОМИТА И ДРУГИХ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

А.В. Зубков, Е.В. Евдокимова, А.С. Савельева
Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zubkov@ata.tsu.ru

DEVELOPMENT OF TECHNOLOGY FOR PRODUCING SILICA FROM DIATOMITE AND OTHER SILICON-CONTAINING MATERIALS

A.V. Zubkov, E.V. Evdokimova, A.S. Savel'eva
Scientific Supervisor: Ph.D., G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: zubkov@data.tsu.ru

Abstract. *In the present study, the technology for producing powdered and lumpy silica from diatomite has been developed. The most energy-intensive stages of the domestic technology are excluded: high-temperature sintering of quartz sand with soda and autoclave dissolution of a silicate block. Also, the developed technology makes it possible to obtain silica-gels, which in terms of their qualities (sorption capacity, textural characteristics) can compete with imported ones. The innovation of developed technology is based on the use of diatomite as a raw material. The diatomite is a sedimentary rock consisting of silicon oxide shells of diatomite microorganisms. The porous structure of raw diatomite was characterized by low-temperature nitrogen adsorption (–196 ºC) and scanning electron microscopy (SEM). The prepared liquid glass from diatomite and other silicon-containing materials was used for the synthesis of silica. The effect of pH precipitation on the properties of the resulting silica was studied.*

Введение. Силикагель (SiO_2) является широко используемым материалом в качестве сорбента, осушителя, носителя для катализаторов и т.д. Тем не менее, ежегодно в Россию ввозится более 50 тыс. тонн силикагеля, в качестве наполнителя для шин и резинотехнических изделий (~58 %), в качестве наполнителя для лотков для домашних животных (~22 %), для производства косметики и зубных паст (~8 %), для фильтрации пива (~4 %), строительства (~3 %), лакокрасочных материалов (~1,5 %) и т.д. В России крупнейшим производителем силикагелей является Салаватский катализаторный завод (ООО «СкатЗ», г. Салават, Башкортостан). Основными продуктами производства являются шариковые силикагели и алюмосиликаты марок АСМ, КСМ, КСКГ, предназначенные в первую очередь для сорбционной очистки природного газа перед его транспортировкой. Крупнейшим производителем порошковых силикагелей является Башкирская содовая компания (г. Стерлитамак, Башкортостан), выпускающая белую сажу марок БС-50, БС-100, БС-120. На данный момент получение силикагеля в химической промышленности России, по большому счету, базируются на разработках 50-60-х годов прошлого века. Существующая российская технология получения силикагеля основывается на сложном

технологическом цикле и является трудоемкой, многоэтапной и энергозатратной (в том числе из-за работы с температурой около 1300˚С и использования перегретого пара), а также требует более высоких требований безопасности. Важно отметить, что качество многих отечественных продуктов ниже импортных аналогов.

Целью настоящего исследования является разработка технологии получения различных марок силикагеля, востребованных на рынке, из доступных кремнийсодержащих материалов, в частности из диатомита и кремнийсодержащих промышленных отходов.

Экспериментальная часть. Вскрытие кремнийсодержащих материалов (диатомит и сиштоф) проводилось с использованием щёлочи NaOH в расчёте на получение жидкого стекла с концентрацией по SiO_2 около 20 % мас. и силикатным модулем ≈3. Полученное жидкое стекло использовано для синтеза серии силикагелей различных марок. Пористую структуру диатомита исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа QUANTA 200 3D, методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, проведён элементный анализ для определения количества примесей в диатомите и других кремнийсодержащих материалах.

Результаты. На рисунке 1 показана микроструктура (СЭМ изображения) исходного образца диатомита. Исходный порошок диатомита состоит из дискообразных и цилиндрических структур, четко видны многочисленные поры, что указывает на высокую пористость и относительно большую удельную поверхность диатомита [1]. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что исходный диатомит характеризуется мезопористой и макропористой структурой с порами диаметром 10-100 нм. Удельная поверхность используемого диатомита составляет 46 $м^2/г$, а объем пор 0,09 $см^3/г$.

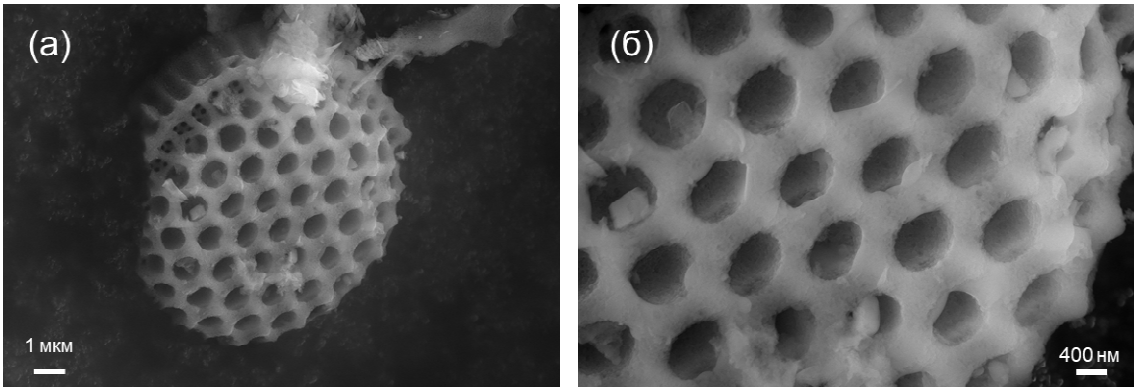


Рис. 1. Результаты сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для исходного диатомита

Для получения жидкого стекла использовали диатомит и сиштоф. Содержание диоксида кремния в диатомите 80-98% [2], в сиштофе количество аморфной фазы SiO_2 ≈59%. На начальном этапе вскрытия диатомита и сиштофа проводилось в реакторе с использованием щёлочи NaOH в расчёте на получение жидкого стекла с концентрацией по SiO_2 200 г/л и силикатным модулем ≈3. при комнатной температуре и при нагревании. По разработанной методике величина вскрытия диатомита и сиштофа растёт при увеличении температуры и продолжительности вскрытия и составляет около 40-80 %. При вскрытии сиштофа отмечено уменьшение размера частиц сиштофа, что затем усложняет процесс фильтрации полученного жидкого стекла.

Для синтеза серии силикагелей жидкое стекло, полученное при вскрытии диатомита и сиштофа, осаждали минеральными кислотами. Ключевым параметром, определяющим пористую структуру

получаемого силикагеля, является значение pH формирования геля. На рисунке 2 представлены изотермы адсорбции-десорбции и соответствующие распределения пор по размерам для силикагелей, полученных при разных значениях pH осаждения. При формировании геля в слабокислой среде при pH в области 5 (образец SiO_2-3) получается силикагель с узкими мезопорами размером 2-10 нм. Удельная поверхность составляет 324 $м^2/г$ при объёме пор 0,4 $см^3/г$. Силикагели, получаемые в щелочной среде при pH ≈ 9 (образцы SiO_2-2 и SiO_2-18), характеризуются широкопористой структурой: поры 5-40 нм при значениях удельной поверхности 100-200 $м^2/г$. При формировании геля в кислой среде (на примере образца SiO_2-5) получается силикагель с микропористой структурой с удельной поверхностью 353 $м^2/г$. Недостатком такого силикагеля является относительно малый объём пор (для образца SiO_2-5 0,19 $см^3/г$).

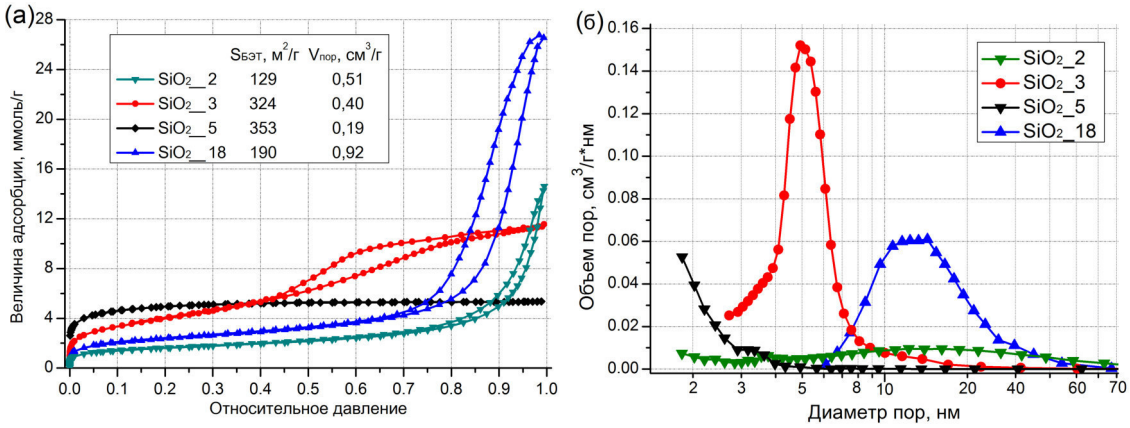


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции азота (а) и соответствующие распределения пор по размерам (б) для лабораторных образцов силикагелей, полученных при варьировании pH гелеобразования

Заключение. Таким образом, разработан способ получения жидкого стекла из доступных кремнийсодержащих материалов для дальнейшего производства силикагеля различных марок. Результаты сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота указывают на наличие развитой пористой структуру исходного диатомита, что может быть использовано для улучшения характеристик получаемого силикагеля. Также широкие возможности управления пористой структурой SiO_2, его относительная инертность, низкая стоимость, а также высокая необходимость импортозамещения сорбентов и катализаторов на основе силикагеля, побуждают проведение научных исследований в этой области и разработки технологий получения новых оксиднокремниевых функциональных материалов.

Работы выполнены при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ FSWM-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zubkov A.V. et al. Design of SiO_2 materials with hierarchical structure as promising supports for catalysts //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, – 2020. – V. 1611. – №. 1. – P. 012040.
2. Пат. 2 727 393 C1 РФ. МПК B01J 20/10 (2006.01), B01J 20/30 (2006.01). Высокопористый материал на основе диатомита и способ его получения / Е.В. Вышегородцева, А.В. Зубков, Г.В. Мамонтов. Заявлено 30.12.2019, Опубл. 21.07.2020, Бюл. №21. – 10 с.

УДК 544.558

ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИНЖЕКЦИИ ГЕКСАМЕТИЛДИСИЛОКСАНА В РАЗЛИЧНЫЕ ОБЛАСТИ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА

Д.А. Зуза

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

Институт Сильноточной Электроники СО РАН,

Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055

E-mail: zzdnl@yandex.ru

FORMATION OF THE COATINGS CHEMICAL STRUCTURE UPON INJECTION OF HEXAMETHYLDISILOXANE INTO VARIOUS REGIONS OF GLOW DISHARGE

D.A. Zuza

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky av., 2/3, 634055

E-mail: zzdnl@yandex.ru

Abstract. *In this work, plasma polymerization of hexamethyldisiloxane is investigated. In particular, the formation of the chemical structure of coatings deposited using gas discharge plasma burning in an argon flow is studied. A plasma-chemical reactor containing two hollow coaxially arranged electrodes was used. The effect of the site of injection of the monomer (hexamethyldisiloxane) on the composition of the coating has been studied. Two types of supply are used - mixing with argon and supply to the reactor through the cathode cavity (pre-mixing) or inlet through the side outlet of the reactor into the region of the positive plasma column (mixing in the region of the positive column). The study of the chemical structure and composition of the coatings was carried out using infrared spectroscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. An analysis of the chemical structure of the obtained samples revealed that, depending on the deposition conditions, various polysiloxane structures are formed. Based on the experimental data analysis, the processes occurring in the plasma-chemical reactor were proposed, which were classified and divided into three main types. As a result of the studies, it was shown that the features of the chemical structure and composition of the obtained coatings can be explained by considering the differences in conditions in different regions of the glow discharge plasma.*

Введение. Полимеризация органических или элементоорганических веществ с помощью плазмы газового разряда на сегодняшний день активно исследуется, ввиду того, что полимерные покрытия, полученные данным методом, могут найти широкое применение в медицине, пищевой промышленности и т.д. В частности, нами было показано, что такие покрытия могут использоваться как защитные диэлектрические слои для электроники, работающей в условиях агрессивной окружающей среды [1, 2]. Хорошо известно, что химическая структура и состав полимерных покрытий определяют физические и эксплуатационные свойства покрытий [3, 4]. Несмотря на это, механизмы плазмохимических процессов, приводящих к формированию химической структуры покрытий, исследованы недостаточно [5]. В настоящей работе рассматриваются особенности формирования химической структуры полимерных кремнийорганических покрытий, осаждаемых с использованием плазмохимического реактора на основе

тлеющего разряда низкого давления в потоке смеси аргон/гексаметилдисилоксан (ГМДСО), при подаче мономера в различные области тлеющего разряда.

Экспериментальная часть. В настоящей работе использовался плазмохимический реактор, который представляет собой газоразрядную систему, содержащую два полых коаксиально расположенных электрода, и располагается в вакуумной рабочей камере. Для горения разряда в диапазоне токов от 5 до 70 мА использовался высоковольтный источник постоянного тока, описание и характеристики которого можно найти в работе [6]. В качестве плазмообразующего газа и мономера использовались, соответственно, аргон и гексаметилдисилоксан. Аргон с расходом 230 мг/мин напускался в плазмохимический реактор через катодную полость. ГМДСО смешивался с аргоном и подавался в реактор через катодную полость (предварительное смешивание) или напускался в реактор в область положительного столба плазмы через боковой отвод (смешивание в области положительного столба). Помимо этого, серия экспериментов проводилась при варьировании внешнезадаваемых параметров процесса, а именно при варьировании потребляемой мощности разряда в диапазоне от 6 до 30 Вт и массового расхода мономера в диапазоне от 1 до 10 мг/мин. Исследование химической структуры и состава покрытий осуществлялось с применением инфракрасной спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

Результаты. Полуколичественный анализ образцов, выполненный при обработке РФЭС спектров, показал, что при предварительном смешивании соотношение атомов C/Si увеличивается при росте мощности разряда и может варьироваться в пределах от 1 до 7.5, тогда как при смешивании в области положительного столба C/Si практически не изменяется и соответствует ~ 1. Анализ C1s области РФЭ спектров позволил установить, что 30-50% атомов углерода (в зависимости от потребляемой мощности разряда) в покрытиях, полученных при предварительном смешивании, подвержены окислению кислородом воздуха, образуя связи C-O или C=O (рис. 1). Атомы углерода в пленке, полученной при смешивании в области положительного, столба не окисляются.

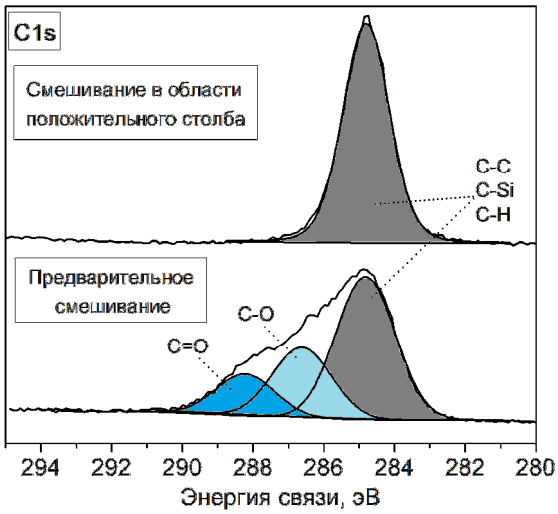


Рис. 1. C1s область РФЭ спектра покрытий, полученных при различном способе подачи ГМДСО

Анализ химической структуры полученных образцов выявил, что в зависимости от режима осаждения происходит образование различных полисилоксановых структур. С помощью ИК спектроскопии выявлено, что в основном образуются линейные силоксановые цепи с углом связи Si-O-Si

менее 144 °, не исключено включение в цепь фрагментов Si-CH_2-Si или Si-O-C. В случае предварительного смешивания, высокой мощности разряда и низкой концентрации мономера в смеси происходит образование каркасных и сильносшитых структур с углом связи Si-O-Si более чем 144 °.

На основании анализа массива экспериментальных данных предложены процессы, протекающие в плазмохимическом реакторе, которые были классифицированы и распределены на три основных вида. Первые – процессы, приводящие к образованию фрагментов гидрогенизированного углерода при прохождении реакционной смеси через прикатодные слои тлеющего разряда. Такие процессы приводят к образованию углеродных включений в полисилоксановые цепи, а также при предварительном смешении и высокой мощности разряда, более 20 Вт, могут приводить к образованию аморфных углеродных включений в кремнийорганическую матрицу. Вторые – процессы, приводящие к образованию монорадикальных частиц в области положительного столба тлеющего разряда. Третьи – процессы, приводящие к образованию бирадикальных частиц, в плазме положительного столба тлеющего разряда. В случае плазменной полимеризации бирадикаы являются основными пленкообразующими частицами, приводящие к быстрой ступенчатой полимеризации, поэтому образование этих частиц во многом влияет на кинетику роста покрытия.

Заключение. В результате проведенных исследований, показано, что особенности химической структуры и состава полученных покрытий можно объяснить, рассматривая различия условий в разных областях плазмы тлеющего разряда. Предложена схема плазменной полимеризации, протекающей в проточном плазмохимическом реакторе, описывающая процессы и механизмы реакций с учетом влияния участков тлеющего разряда.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zuza D. et al. Plasma-Assisted Deposition of Dielectric Conformal Coating Using Hexamethyldisiloxane as Precursor // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – Tomsk, 2020. – P. 1132-1135.
2. Batrakov A.V. et al. Suppression of Prebreakdown Emission Activity Inside the On-board Spacecraft Equipment by Local Polymerization in Discharge // Proc. 28th Int. Symposium on Discharges and Electrical Insulation in Vacuum (ISDEIV). – Greifswald, 2018. – V. 2. – P. 777-780.
3. Dakroub G. et al. Comparative study of bulk and surface compositions of plasma polymerized organosilicon thin films // Surfaces and Interfaces. – 2012. – V. 25. – P. 101256.
4. Kleines L. et al. Structure and gas separation properties of ultra-smooth PE-CVD silicon organic coated composite membranes // Surface and Coatings Technology. – 2021. – V. 421. – P. 127338.
5. Hegemann D. et al. Plasma polymerization of hexamethyldisiloxane: Revisited // Plasma Process Polym. – 2021. – V. 18, № 2. – P. 2000176.
6. Korolev Yu. D. et al. Power Supply for Generation of Low-Temperature Plasma Jets // Russian Physics Journal. – 2020. – V. 62, № 11. – P. 2052-2058.

УДК 544.6

ИССЛЕДОВАНИЕ И ДЕТЕКТИРОВАНИЕ КЛЕТОЧНОЙ КОММУНИКАЦИИ ПОСРЕДСТВУ КАЛЬЦИЕВЫХ КАНАЛОВ

П.И. Зырянова, У.В. Носкова, А.О. Пивень, С.А. Уласевич
Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.А. Уласевич
Национальный исследовательский университет ИТМО,
Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, лит. А, 197101,
E-mail: zyranova@infichemistry.ru

STUDY AND DETECTION OF CELL-CELL COMMUNICATION VIA CALCIUM CHANNELS

P.I. Zyryanova, Y.V. Noskova, A.O. Piven, S.A. Ulasevich
Scientific Supervisor: Prof. Dr. S.A. Ulasevich
ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, 197101,
E-mail: zyranova@infichemistry.ru

Abstract. *In the present study, we describe the study of calcium channels of the C2C12 cell line by means of electrochemical methods, ion-selective electrodes. Channel activation is carried out with the help of norepinephrine and calcium chloride.*

Введение. Ионные каналы представлены в виде интегральных мембранных белков, которые контролируют канал нескольких ионов (Na^+, K^+, Ca^{2+} и Cl^-) через липидные мембраны в клетках. Перенос ионов по открытому ионному каналу определяется электрохимическим градиентом для конкретных ионов через рассматриваемую мембрану [1]. Ионные каналы способствуют выполнению ряда функций. Так, они регулируют pH, объем клетки и внутриклеточную концентрацию различных ионов, обеспечивают пассивный транспорт ионов и воды через мембрану [2]. В свою очередь, кальциевые каналы помимо вышеперечисленных функций принимают участие в электрогенезе, поддержании определенной внутриклеточной концентрации ионов кальция, инициации секреции медиаторов и гормонов, формировании кратковременных и долговременных форм синаптической пластичности в центральной нервной системе, регуляции экспрессии генов и т. д. Для изучения ионных каналов в возбужденных тканях используются различные электрофизиологические, биохимические, фармакологические, генетические и другие методы. В представленной работе применяются электрофизиологические методы, которые заключаются в регистрации потенциалов и токов, протекающих через мембрану возбудимой клетки [3]. Данное исследование направлено на исследование внеклеточных коммуникаций и взаимодействий по ионным каналам. Измерение внеклеточного тока проводилось с помощью ионоселективных электродов (ИСЭ), которые обладают такими преимуществами как высокая эффективность, точность и избирательность.

Экспериментальная часть. ИСЭ были изготовлены на углеродном волокне и модифицированы полиэлектролитами (полиэтиленимин (PEI) и поли(4-стиролсульфонат) (PSS)) методом послойного осаждения (МПО). Схема сборки ИСЭ представлена на рисунке 1. Сборка МПО была успешно реализована на катионообменной мембране, которая включает ионофор, обратимо связывающийся с

определенным ионом. Такой подход обеспечивает высокую стабильность при измерении и хранении датчиков [4, 5]. ИСЭ были погружены в растворы соответствующих солей (KCl, NaCl, $CaCl_2$). Далее проводилась калибровка полученных электродов на стандартных растворах советующих солей (концентрации растворов: 10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, 10^{-3}, 10^{-2} моль/л). Значения потенциала непрерывно контролировалось с помощью потенциостата. Электродвижущая сила измерялась между рабочим ИСЭ и электродом сравнения.

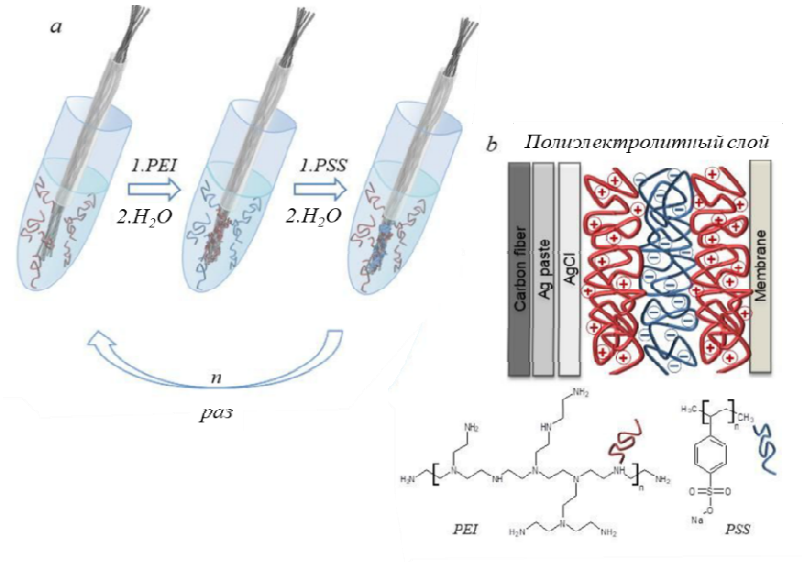


Рис. 1. Модификация углеродного волокна послойной сборкой полиэлектролита (а), общая схема ионоселективного электрода (б)

Миоциты C2C12 были выбраны в качестве контрольной клеточной линии для исследования кальциевых каналов из-за их высокой чувствительности к ионам Ca^{2+}. Так, после предварительной калибровки электроды погружали в среду с клетками для обнаружения ионов кальция. Активация кальциевых каналов проходила добавлением рецептора, связанного с G-белком, норадреналина в различных концентрациях. В ходе работы проводилось фиксирование скачков тока, которые связаны с клеточной коммуникацией и доказывают ее активность во время активации каналов.

Результаты. В результате проведенных экспериментов по определению концентрации ионов в стандартных растворах установлено, что измерения ИСЭ точны и близки к значениям Нернста. Полученные значения представлены в таблице 1.

Таблица 1

Калибровочные данные значений ИСЭ

Ион, к которому селективен электрод	Наклон ИСЭ, мВ	Наклон по Нернсту, мВ
K^+	45.0	58.0-59.0
Na^+	49.0	58.0-59.0
Ca^{2+}	30.0	29.0-29.6

Далее проведены измерения потенциала на кольцах без клеток и с клетками. Получено, что значение потенциала на кольцах и в центре системы с клетками и без незначительно различаются (на 0,05 В). Далее были проведены измерения высвобождения кальция при добавлении активирующих

компонентов: хлорида кальция и норадреналина (рис. 2). Установлено, что при добавлении хлорида кальция наблюдается резкое снижение концентрации, затем повышение, в дальнейшем – стабилизация. Данный факт показывает, что при добавлении кальций ионов наблюдается их перераспределение в системе, что наиболее вероятно объяснить клеточной коммуникацией. Для проверки выдвинутой теории проводили эксперимент с добавлением другого активатора кальциевого канала – норадреналина, который способствовал аналогичной ситуации – скачкообразному изменению концентрации. Однако отмечено более быстрое восстановление. Эти факты служат свидетельством того, что кальциевый канал активирован, следовательно обеспечивается клеточная коммуникация в системе.

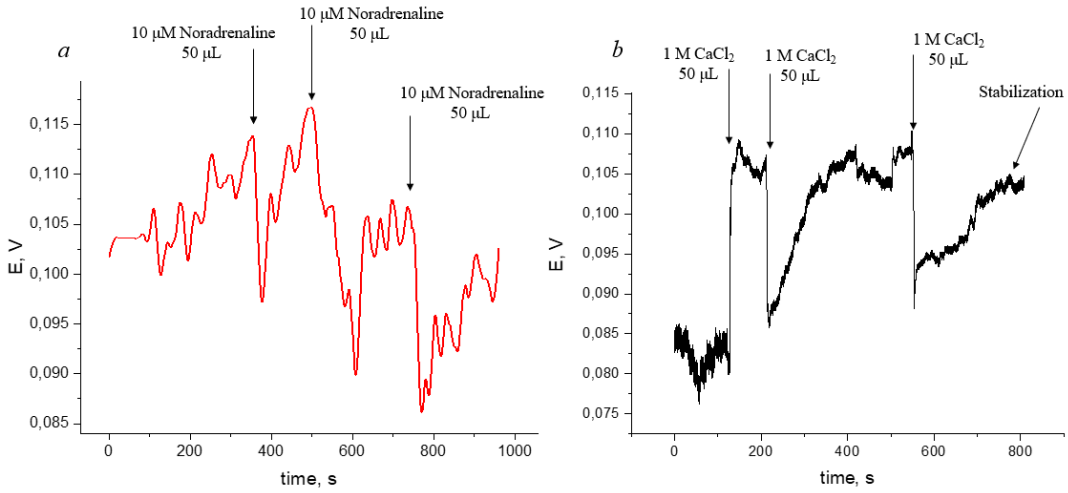


Рис. 2. Измерения на кольцах с клетками при добавлении норадреналина (a), хлорида кальйия (b)

Заключение. В результате проведенных исследований выявлено, что ИСЭ на углеродном волокне стабильны в измерениях. Показано, что кальций-селективные электроды подходят для изучения кальциевых каналов. Установлено, что активация клеток, в частности кальциевого канала, происходит как при добавлении $CaCl_2$, так и при добавлении норадреналина, причем при добавлении последнего происходит резкое изменение потенциалов в системе. Таким образом, разработанная система может быть перспективна для мониторинга клеточного взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shad K.F., Salman S., Afridi S., Tariq M., Asghar S. Introductory Chapter: Ion Channels [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.intechopen.com/chapters/63380 (дата обращения: 27.02.2022)
2. Subramanyam P., Colecraft H.M. Ion channel engineering: perspectives and strategies // Journal of molecular biology. – 2015 – V. 427, № 1 – P. 190–204.
3. Nikitina A.A. et al. Nanostructured layer-by-layer polyelectrolyte containers to switch biofilm fluorescence // Bioconjugate Chemistry. – 2018. – V. 29, №. 11. – P. 3793-3799.
4. Stekolshchikova A.A. et al. Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled onto the carbon adhesive tape // ACS omega. – 2019. – V. 4., №. 13. – P. 15421-15427.
5. Skorb E.V., Volkova A.V., Andreeva D.V. Layer-by-layer approach for design of chemical sensors and biosensors // Current Organic Chemistry. – 2015. – V. 19, №. 12. – P. 1097-1116.

УДК 546.05: 544.723

СЛОИСТЫЙ ДВОЙНОЙ ГИДРОКСИД ZN И AL, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II)-ИОНАМИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ U(VI) ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Н.П. Иванов, Э.С. Колодезников, Е.К. Папынов
Научный руководитель: старший преподаватель А.Н. Драньков
Дальневосточный федеральный университет,
Россия, Приморский край, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, 10, 690922
E-mail: vaaloversoul@mail.ru

LAYERED DOUBLE HYDROXIDE OF ZN AND AL, INTERCALATED WITH HEXACYANOFERRATE(II) IONS FOR REMOVING U(VI) FROM AQUEOUS SOLUTIONS

N.P. Ivanov, E.S. Kolodesnikov, E.K. Papynov
Scientific Supervisor: senior lecturer A.N. Drankov
Far Eastern Federal University, Russia, Vladivostok, Russky island, Ayaks settlement, 10, 690922
E-mail: vaaloversoul@mail.ru

Abstract. *In the present study, we synthesized layered double hydroxides of Zn and Al, modificated with $K_4[Fe(CN)_6]$. Obtained samples demonstrated high static sorption characteristics towards U(VI) in aqueous solution ($K_d > 10^4$ when $C(UO_2^{2+})$ = 50 mg/l and V/m = 1000 ml/g). Sorption characteristics increased with intercalation of hexacyanoferrate (II) ions in interlayer space of layered double hydroxides.*

Введение. В связи с развитием атомной энергетической отрасли во всем мире происходит увеличение объемов образования жидких радиоактивных отходов, содержащих U(VI). Перспективным методом очистки жидких сред от U(VI) является селективная сорбция на неорганических сорбентах. Слоистые двойные гидроксиды известны в качестве сорбентов на уран [1, 2], а их модификация $K_4[Fe(CN)_6]$ описана как способ получения эффективных сорбентов для извлечения U(VI) [3]. В данном исследовании мы использовали различные методы для получения слоистого двойного гидроксида Zn и Al, а также применяли гидротермальную обработку в процессе синтеза сорбционного материала.

Экспериментальная часть. Получены образцы слоистых двойных гидроксидов Zn и Al, модифицированных $K_4[Fe(CN)_6]$, двумя методами – методом соосаждения гидроксидов цинка и алюминия действием NaOH (до pH = 10) и методом образования слоистого двойного гидроксида при покапельном добавлении смеси солей Zn и Al к раствору NaOH и Na_2CO_3, а также образец сравнения. Полученные образцы также подвергнуты гидротермальной обработке в реакционной смеси при 100 °C в течение 17 часов, промыты большим количеством воды и высушены при 100 °C в течение 24 часов. В таблице 1 представлены наименования полученных образцов и условия их синтеза.

Образцы были характеризированы методом рентгенофазового анализа с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (Bruker, США).

Исследование сорбционных характеристик проводили в статических условиях. В полипропиленовую пробирку помещали навеску сорбента и приливали раствор $UO_2(NO_3)_2$ требуемой концентрации, соотношение Т:Ж = 1:1000. Отбор проб для измерения остаточной концентрации UO_2^{2+} в

растворе проводили после 24 часов на орбитальном шейкере. Остаточную концентрацию UO_2^{2+} в растворе определяли спектрофотометрически по изменению оптической плотности (до и после сорбции) в присутствии Арсеназо III на приборе UNICO 1201 (UNICO, США) при длине волны 656 нм.

Таблица 1

Полученные образцы слоистых двойных гидроксидов

Наименование	Метод получения	Особенности обработки
СДГ-Zn-Al-1	осаждение NaOH из смеси солей Zn и Al	-
СДГ-Zn-Al-1-г	осаждение NaOH из смеси солей Zn и Al	гидротермальная
СДГ-Zn-Al-ФОЦ-2	прикапывание смеси солей Zn и Al к раствору NaOH и Na_2CO_3 и выдержка в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$	-
СДГ-Zn-Al-ФОЦ-2-Г	прикапывание смеси солей Zn и Al к раствору NaOH и Na_2CO_3 и выдержка в растворе $K_4[Fe(CN)_6]$	гидротермальная
СДГ-Zn-Al-ФОЦ-1	осаждение NaOH из смеси солей Zn и Al и $K_4[Fe(CN)_6]$	-
СДГ-Zn-Al-ФОЦ-1-Г	осаждение NaOH из смеси солей Zn и Al и $K_4[Fe(CN)_6]$	гидротермальная

Результаты. На рисунке 1 представлены дифрактограммы полученных образцов. Как видно из рисунка 1, все полученные образцы имеют характерные пики, отвечающие фазе $Zn_{0,7}Al_{0,3}(OH)_2(CO_3)_{0,15}$. В образцах, подвергнутых гидротермальной обработке, дополнительно формируется фаза цинкита ZnO. Наибольшей кристалличностью, определяемой исходя из высоты характерных пиков, обладают образцы сравнения СДГ-Zn-Al, получаемые методом прибавления NaOH к смеси солей. При модифицировании ферроцианидами образцов кристалличность снижается. Наименьшая интенсивность пиков наблюдается у образцов СДГ-Zn-Al-ФОЦ, полученных прибавлением смеси солей к раствору Na_2CO_3 и NaOH, эти образцы близки к рентгенаморфным, что затрудняет их качественный фазовый анализ. Предположительно данный эффект наблюдается из-за уменьшения размера кристаллитов.

На рисунке 2 показаны коэффициенты распределения, достигаемые при различных концентрациях U(VI) при использовании различных образцов при V/m = 1000 мг/л и $t_{сорб}$ = 24 ч. Как видно из рисунка 2, модификация образцов ферроцианидами повышает их сорбционные характеристики в статических условиях предположительно за счет формирования новых сорбционных обменных центров, которые в том числе способны и извлекать уран в катионных формах из его раствора. Сам же СДГ-Zn-Al демонстрирует хорошие сорбционные свойства по отношению к анионным формам существования урана за счет положительного заряда его поверхности. Гидротермальная обработка приводит к ухудшению сорбционных характеристик за счет формирования фазы цинкита. Наилучшие сорбционные свойства демонстрирует образец, полученный методом прикапывания смеси солей к раствору NaOH и Na_2CO_3, предположительно за счет меньшего размера кристаллитов.

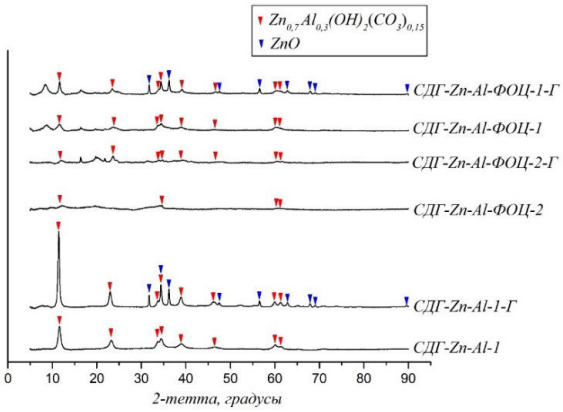


Рис. 1. Дифрактограммы полученных образцов

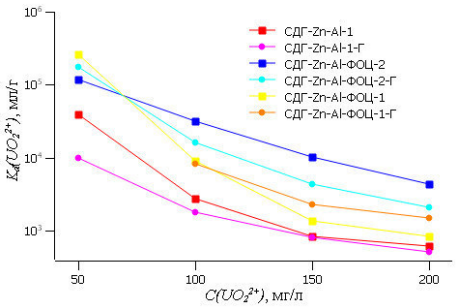


Рис. 2. Коэффициенты распределения при различных концентрациях урана

Заключение. В результате проведенных исследований синтезированы различными методами слоистые двойные гидроксиды Zn и Al, модифицированные $K_4[Fe(CN)_6]$. Образцы характеризованы методом рентгенофазового анализа. Показаны высокие статические сорбционные характеристики полученных образцов по отношению к U(VI), при этом модификация $K_4[Fe(CN)_6]$ улучшает сорбционные характеристики. Гидротермальная обработка приводила к формированию фазы цинкита ZnO и ухудшению сорбционных характеристик. Полученные материалы являются перспективными сорбентами для извлечения U(VI) из жидких сред.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Y., Gong Z., Li C., Gao B., Li P., Wang X., Zhang B., Li X. Efficient removal of uranium (VI) by 3D hierarchical Mg/Fe-LDH supported nanoscale hydroxyapatite: A synthetic experimental and mechanism studies // Chemical Engineering Journal. – 2020. – Vol. 392. – P. 123682.
2. Zhong C., Su S., Xu L., Liu Q., Zhang H., Yang P., Zhang M., Bai X., Wang J. Preparation of NiAl-LDH/Polypyrrole composites for uranium(VI) extraction from simulated seawater // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2019. – Vol. 562. – P. 329-335.
3. Пшинко Г. Н., Пузырная Л. Н., Яцик Б. П., Косоруков А. А. Извлечение U(VI) из водных сред слоистым двойным гидроксидом Zn и Al, интеркалированным гексацианферрат(II)-ионами // Радиохимия. – 2015. – Т. 57., № 6. – С. 526-530.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

К.И. Казанцева, В.М. Макарова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: xenia.caz@yandex.ru

ACID-BASE SURFACE PROPERTIES OF METAL-CERAMIC SILICON NITRIDE-BASED COMPOSITES

K.I. Kazantseva, V.M. Makarova
Scientific Supervisor: Ph.D., Associate Professor, L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: xenia.caz@yandex.ru

Abstract. *Silicon nitride-based composites are advanced photocatalysts for oxidative pharmaceutical wastewater treatment. In the present study, the acid-base properties of the composite materials were investigated by the Hammett and Tanabe indicator method. The diversity of acid-base centers on the surfaces of the composites was established. Also, the correlation of the adsorption activity to chloramphenicol with the nature and number of active centers was shown.*

Введение. Композиционные материалы на основе нитрида кремния, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) являются перспективными фотокатализаторами для окислительной очистки сточных вод от фармполлютантов. Высокая активность металлокерамических материалов связана с сочетанием гетерогенного и гомогенного фотокатализа благодаря наличию полупроводниковых фаз и фазы металлического железа в составе композитов. При частичном растворении железа в присутствии H_2O_2 в растворе создаются условия для протекания фото-Фентон процесса, генерирующего гидроксил радикалы: $Fe^{2+}_{aq} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}_{aq} + HO^{\bullet} + OH^{-}$ [1]. Эффективность гетерогенного катализа зависит от адсорбции участников процесса на активных центрах поверхности катализатора.

Цель работы: оценка природы и распределения кислотно-основных центров поверхности металлокерамических композитов на основе нитрида кремния, модифицированного танталом, и их адсорбционной активности к хлорамфениколу (CHL).

Методы исследования. В работе исследованы композиты, полученные азотированием ферросиликоалюминия в отсутствии и с добавкой металлического тантала в количестве 5, 10 и 15 $\%_{мас.}$ для введения в керамическую матрицу полупроводниковых соединений тантала (TaON, Ta_3N_5). Методом рентгеновской дифракции установлен фазовый состав композитов (таблица). Индикаторным методом Гаммета и Танабе изучено распределение адсорбционных центров поверхности по кислотно-основным

свойствам. Методом *pH*-метрии изучена интегральная кислотность поверхности композитов. Проведена оценка адсорбционной активности композитов к CHL.

Экспериментальная часть. Методика определения кислотно-основных центров поверхности описана в работе [2]. Концентрацию поверхностных активных центров данной силы (q) рассчитывали по формуле:

$$q = \left|\frac{|D_0 - D_1|}{m_1} \pm \frac{|D_0 - D_2|}{m_1}\right| \times \frac{C_{ind} \times V_{ind}}{D_0}, \quad (1)$$

где C_{ind} и V_{ind}- концентрация и объем индикатора; m_i – масса навески композита; D_0, D_1, D_2 – оптическая плотность исходного раствора индикатора, после сорбции и в холостом опыте, знак «+» соответствует однонаправленному, а знак «-» – разнонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_o. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре ПЭ-5400УФ.

Функцию кислотности поверхности композитов рассчитывали как среднестатистическую величину от совокупности всех центров ($\sum q_{pKa}$) по уравнению:

$$H_0 = \frac{\sum pK_{a_{ind}} \times q_{pKa}}{\sum q_{pKa}} \quad (2)$$

где q_{pKa} – количество центров данной кислотной силы.

Методика измерения интегральной кислотности описана в работе [2]. Сорбционные свойства композитов изучали по методике: 200 мг композита заливали 10 мл раствора CHL (c = 25 мг/л, pH = 3) и ставили на магнитную мешалку на 10 мин. Контроль содержания CHL в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом при 278 нм. Степень сорбции ($R,\%$) оценивали по убыли поллютанта из раствора:

$$R,\% = \frac{(c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}})}{c_{\text{нач}}} \times 100\%, \quad (3)$$

где $c_{\text{нач.}}$ и $c_{\text{ост.}}$ – начальная и остаточная концентрации CHL в растворе.

Результаты. Кривые распределения концентрации поверхностных активных центров с определенным значением pKa в диапазоне *pKa* -0,29 … 12,80 представлены на рисунке 1. На поверхности композита №1 преобладают основные центры Льюиса (≡N:) и слабокислые центры Бренстеда (=N:H-OH). Образец №1 обладает меньшим суммарным количеством активных центров по сравнению с Ta-содержащими образцами. На поверхности образца №2 (5% Ta) преобладают сильнокислотные центры Бренстеда ($SiO\text{-}H^{\delta+}$, $AlOH\text{-}H^{\delta+}$); образец №2 (10% Ta) содержит большое количество слабокислотных центров Бренстеда (*pKa* = 6,4), образованных фазой α-Fe ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$), и слабокислых центров (*pKa* = 10,5). Вероятно, рост количества активных центров, соответствующих данным pK_a, связан с увеличением содержания фазы α-Fe на поверхности композитов. Образец №3 (15% Ta) по характеру распределения активных центров более близок к немодифицированному танталом образцу №1, но обладает значительно большим числом центров Бренстеда, соответствующих *pKa* = 7,1.

На рисунке 2 представлены кинетические кривые изменения *pH* водных суспензий композитов №1 и №3. Плавное изменение *pH* в слабоосновную область указывает на присутствие уже гидроксилированных бренстедовских центров.

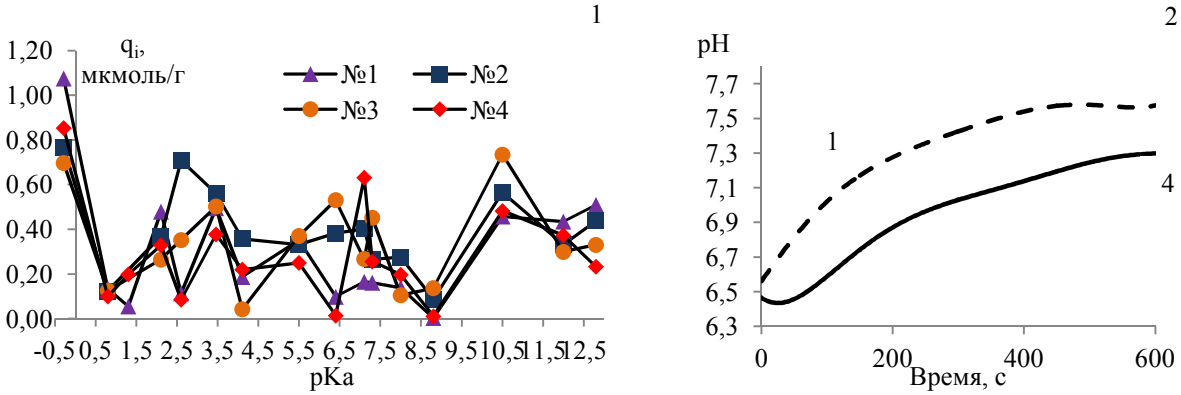


Рис. 1. 1 - Распределение центров адсорбции индикаторов на поверхности композитов на основе нитрида кремния. 2 - Кинетические кривые изменения pH водных суспензий композитов

Рассчитанные по уравнению (2) функции кислотности Гаммета исследуемых композитов (табл.) свидетельствуют о слабокислотной природе поверхности фотокатализаторов и повышенной селективности к слабоосновным молекулам, а также подтверждают предположение о близости кислотно-основных свойств поверхностей образцов №1 и №4. С увеличением содержания Та в композитных материалах в диапазоне 0 … 10% происходит незначительное увеличение основности композита.

В таблице приведены результаты исследования адсорбционной активности образцов по отношению к CHL, который характеризуется слабокислотными свойствами и адсорбирующемуся на слабокислотных центрах Бренстеда (pKa>7). Наблюдается высокая адсорбционная активность всех образцов к поллютанту, что согласуется с большим количеством центров данного типа.

Таблица 1

Фазовый состав, функция кислотности (H_0) композиов и степень адсорбции (R, %) хлорамфеникола

Композит	№1	№2	№3	№4
%Та доб.	0	5	10	15
Фазовый состав	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	β-Si_3N_4, Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5
H_0	5,40	5,61	6,12	5,47
R,%	52	55	49	49

Заключение. Индикаторным методом Гаммета и Танабе установлено многообразие кислотно-основных центров на поверхности исследуемых композитов, что предполагает их высокую адсорбционную активность к различным поллютантам. Показана корреляция адсорбционной активности композитов к CHL с природой и количеством активных центров.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wadley S., Waite T.D. Fenton processes-advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. IWA Publishing: London. – 2004. – P. 111–135.
2. Нечипоренко А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод. СПб.: Лань, 2017. 2843 с.

УДК 543.8

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИОМОЧЕВИНЫ С ГЛИОКСАЛЕМ

Л.Е. Каличкина, Д.В. Новиков
Научный руководитель: к.х.н. В.С. Мальков, д.х.н. А.С. Князев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kalichkina_lyuda@mail.ru

IDENTIFICATION OF GLYOXAL AND THIOUREA REACTION BYPRODUCTS

L.E. Kalichkina, D.V. Novikov
Scientific Supervisor: Ph.D V.S. Malkov, D.Chem. A.S. Knyazev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050
E-mail: kalichkina_lyuda@mail.ru

Abstract. *In the present work, we studied the reaction of thiourea with glyoxal in water by HPLC and NMR methods. Kinetic curves of thiourea and 4,5-dihydroxyimidazoldin-2-thione reaction were obtained by HPLC method. Byproducts such as 2-thioimidazole and cis-, trans- 4,5-dihydroxyimidazoldin-2-one for reaction of thiourea with glyoxal have been identified by means NMR (DEPT 135, 13C-1H HSQC, 13C-1H HMBC) methods. The scheme of reactions explaining formation of byproducts has been proposed – DHIT reacts with thiourea to form 2-thioimidazole and urea, which, in turn, interacts with glyoxal to form 4,5-dihydroxyimidazoldin-2-one.*

Введение. 4,5-дигидроксиимидазолидин-2-тион (ДГИТ) является строительным блоком для получения супрамолекул, таких как семитиогликолурилы и семитиобамбусурилы, которые способны образовывать комплексы типа «гость-хозяин» и находят широкое применение в медицине. Наличие серы в структуре таких соединений повышает сродство этих макромолекул к ионам металлов. ДГИТ также является эффективным ингибитором кислотной коррозии [1].

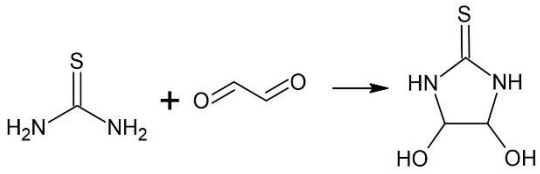


Рис. 1. Схема синтеза ДГИТ

Известно, что ДГИТ получают взаимодействием тиомочевины и глиоксаля (рис. 1), в водноспиртовой среде преимущественно образуется смесь цис- и транс- изомеров ДГИТ, а в сильнокислой среде в качестве побочного продукта образуется бициклический продукт — 1,4-диаза-3,6-дитиабицикло[3.3.0]октан-2,5-диимин. В работе [2] сообщается о наличии в системе побочных продуктов: мочевины и 2-меркаптоимидазола. Однако экспериментального подтверждения образования

побочных продуктов не представлено. Таким образом, целью исследования является определение и идентификация побочных продуктов, образующихся в ходе синтеза ДГИТ в водной среде.

Экспериментальная часть. Процесс взаимодействия тиомочевины с глиоксалем вели в литровом стеклянном реакторе с верхнеприводной мешалкой, при температуре 30 °C с концентрацией реагентов 1 моль/л, момент смешения растворов считали началом реакции. Пробу из реакционной смеси отбирали в количестве 0,2 мл и помещали в виалу с 0,6 мл ацетонитрила при температуре 2–5 °C, для остановки реакции, далее проводили ВЭЖХ анализ. После анализа виалы взвешивались и определялась концентрация тиомочевины и ДГИТ по площади хроматографического пика, с учетом разбавления ацетонитрилом. Пробы хранили в холодильнике при температуре 2-5 °C. Отбор проб в первые 20 минут реакции осуществляли каждые 2 мин., далее интервал составлял 5–10 мин. Методика количественного определения ДГИТ и тиомочевины разработана авторами и использовалась в работе для количественного определения тиомочевины и ДГИТ [3]. ВЭЖХ анализ проводили на HPLC Agilent 1200 с использованием колонки Luna HILIC 200 Å 4.6×150 мм, 5 мкм (Phenomenex, USA); температура колонки 30 °C; скорость потока 1,5 мл/мин; объем ввода пробы 5 мкл. Детектирование проводили на длине волны 245 нм; подвижная фаза ацетонитрил/вода 97/3 об. %.

Идентификацию побочных продуктов проводили с помощью одномерного (1D) ЯМР: ^{13}C, ^{1}H, DEPT 135 и двумерного (2D) ЯМР: ^{13}C—^{1}H HSQC, ^{13}C—^{1}H HMBC. Спектры регистрировали на Bruker Avance III HD, с частотой 400 МГц, в качестве растворителя использовали ДМСО-d6.

Результаты. С помощью ВЭЖХ получили кривые изменения концентрации тиомочевины и ДГИТ во времени (рис.2). Тиомочевина расходуется почти с конверсией равной 100 %, в то время как ДГИТ образуется с выходом около 60 %, что говорит о протекании побочных реакций.

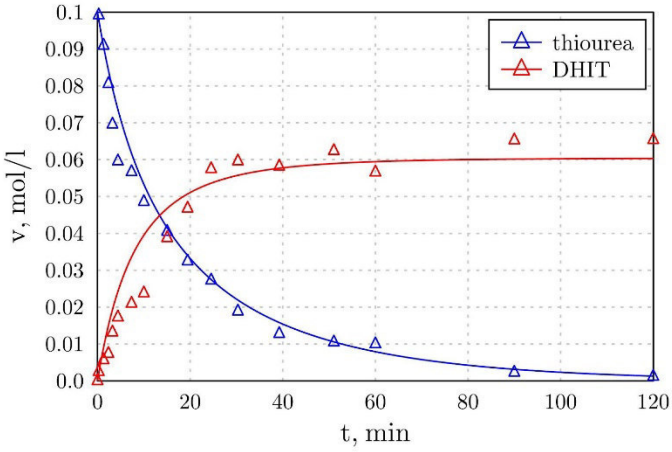


Рис. 2. Кинетические кривые синтеза ДГИТ: треугольники-экспериментальные данные, линия-расчет по модели с найденными коэффициентами

С помощью ЯМР было установлено, что побочными продуктами в синтезе ДГИТ являются 2-меркаптоимидазол (рис.3) с сигналами ^{13}C: 160,8 ppm (-C=S), 116 ppm (-CH) и ^{1}H: 6.81 ppm (-CH), 11,91 ppm (-NH). А также цис-, транс- 4,5-дигидроксоимидазолидин-2-он (ДГИ), с сигналами для цис- изомера ^{13}C: 160,3 ppm (-C=O), 77,49 ppm (-CH) и ^{1}H: 4.92 ppm (-OH), 6.95 ppm (-NH) и транс-ДГИ ^{13}C: 161.1 ppm (-C=O), 84.17 ppm (-CH) и ^{1}H: 4.17 ppm (-OH), 7.12 ppm (-NH), соответственно. ДГИ в системе

образуется в результате взаимодействия, образовавшейся в реакционной смеси мочевины с глиоксалем. Предложена схема процесса (рис.3), для подтверждения которой была предложена кинетическая модель, содержащая 3 кинетических константы.

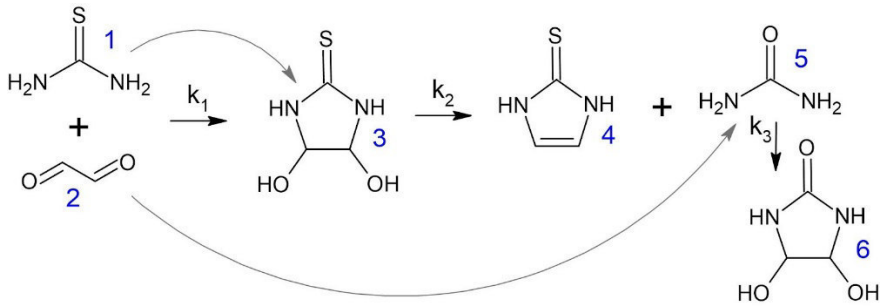


Рис. 3. Схема реакций

Кинетические параметры находились как координаты минимума суммы квадратов отклонений расчетных концентраций тиомочевины и ДГИТ по модели от экспериментальных данных [4]. На рисунке 2 приведено сравнение расчетной кривой по модели с экспериментальными данными. Видно, что предложенная схема, учитывающая образование идентифицированных методом ЯМР побочных продуктов, хорошо описывает экспериментальные данные.

Заключение. Методом ЯМР идентифицированы побочные продукты, образующиеся при синтезе ДГИТ из глиоксаля и тиомочевины: ДГИ и 2-меркаптоимидазол. Кинетическая схема, учитывающая образование данных продуктов, хорошо согласуется с экспериментальными результатами, полученными методом ВЭЖХ и ЯМР.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пат. 2016143588 РФ. МПК C07D 233/84 (2006.01), C23F 11/16 (2006.01). Способ получения ингибитора кислотной коррозии и способ его применения/ А.Е. Никулина, Л.Е. Каличкина, В.С. Мальков. Заявлено 08.11.2016; Опубл. 13.07.2017, Бюл. № 20. – 5 с.
2. Singh M., Parvari G., Botoshansky M., Keinan E., Reany O. The Synthetic Challenge of Thioglycolurils // Eur. J. Org. Chem.. – 2014. – V. 2014., № 5. – P. 933–940.
3. Mamko, K.; Kalichkina, L.; Kotelnikov, O.; Nikulina, A.; Dementeva, N.; Novikov, D. Separation of cis/trans isomers of 4,5-dihydroxyimidazolidine-2-thione and 4,5-dimethoxyimidazolidine-2-thione by aqueous normal-phase HPLC mode // Chromatographia.– 2020. – V. 83., – P. 1087–1093.
4. Новиков Д.В., Каличкина Л.Е. Расчет кинетических параметров синтеза 4,5-дигидрокси-имидазолдин-2-тиона в условиях протекания побочных реакций // Труды XXII Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технологиям. – Новосибирск, 2021. – С. 25.

УДК 669.7.017

ВЛИЯНИЕ КРУПНЫХ ПЕРВИЧНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ AL-ER НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ AL-MG

Н.И. Кахидзе, И.Л. Синкина, М.А. Ефремов
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kakhidze.n@yandex.ru

INFLUENCE OF LARGE PRIMARY AL-ER INTERMETALLIDES ON THE STRENGTH PROPERTIES OF AL-MG ALLOYS

N.I. Kakhidze, I.L. Sinkina, M.A. Efremov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kakhidze.n@yandex.ru

Abstract. *Increasing the strength properties of aluminum alloys is an urgent task of industry. The use of high-strength aluminum alloys containing scandium is limited by high cost. According to the action of reinforcing of aluminum alloys, erbium is similar to scandium, while the price of erbium is 32 times lower. This article investigates the effect of erbium on the structure, mechanical properties and the nature of the destruction of an alloy of the Al-Mg system in the cast state. The Al-Er master alloy for introduction into the melt was obtained by a promising hydrogenation method. A positive effect of erbium on the strength properties of aluminum-magnesium alloy grade AA5056 is noted.*

Введение. Современной промышленности необходимы конструкционные материалы, сочетающие высокую прочность и низкий удельный вес. Среди цветных металлов конструкционного назначения алюминиевые сплавы лидируют по объёмам производства [1]. При этом перспективно направление по повышению прочностных характеристик алюминиевых сплавов, что обеспечит повышение энергоэффективности транспортной сферы. На сегодняшний день кратное повышение прочностных свойств достигается за счёт микролегирования (менее 0.4 мас. %) алюминиевых сплавов редкоземельным металлом (РЗМ) скандием. Упрочняющий эффект скандия сохраняется также и при повышенных температурах, однако высокая себестоимость Sc ограничивает сферы применения сплавов Al-Sc исключительно авиакосмической областью. В связи с чем актуальны направления по снижению процентного содержания Sc в алюминиевых сплавах или по поиску столь же эффективных, но более доступных упрочняющих элементов.

При охлаждении расплава Al-Sc образуются первичные интерметаллиды Al_3Sc (1–2 мкм), образующие дополнительные центры кристаллизации, что приводит к измельчению зёренной структуры. В качестве альтернативы дорогостоящему скандию перспективен эрбий, способный образовать в расплаве алюминия аналогичные фазы Al_3Er [2]. По закону Холла-Петча [3] измельчение зёренной структуры обеспечивает повышение значений предела текучести, а также отмечается снижение размеров

структурных дефектов (микропоры, выделения вторичных фаз по границам зерен и др.) и повышение анизотропии свойств. Эффективность инокуляторов, инициирующих образование кристаллов матричного сплава, зависит от степени структурного соответствия зародышеобразующих фаз и α-Al. Для Al3Sc величина рассогласования с алюминием составляет всего 1.4 %, а для Al_3Er около 3.0 %, однако цена эрбия в ~ 30 раз ниже, что делает эрбий крайне перспективным элементом для исследования в качестве легирующего компонента алюминиевых сплавов.

В связи с разностью температур плавления алюминия и эрбия необходимо предварительно синтезировать лигатуру Al-Er. Цель данной работы заключалась в апробации получения лигатуры Al-Er по гидридной технологии, а также в исследовании структуры и механических свойств сплавов системы Al-Mg, содержащих полученные лигатуры.

Экспериментальная часть. Получение лигатуры Al-Er производилось в несколько этапов: получение гидрида эрбия из металлического эрбия марки ЭрМ-1 (99.99 % Er), дробление гидрида эрбия в планетарной мельнице, смешивание порошков алюминия марки АСД-0 (99.7 % Al, средний размер частиц 105 мкм) и гидрида эрбия, их прессование в пресс-форме диаметром 13 мм при давлении 390 МПа и спекание в вакуумной печи при давлении 0.5 Па со скоростью нагрева 2 град/мин до температуры 650 °C.

Сплавы АМг5 и АМг5 + Er были получены методом литья в стальной кокиль с последующей термообработкой, исследовались в литом и деформированном состоянии. В качестве исходного материала использовали сплав АМг5 (Al 91.9–94.68, Mg 4.8–5.8, Mn 0.3–0.8 и др.), сплав помещался в графитово-шамотный тигель и расплавлялся в муфельной печи при температуре 780 °C. Для получения сплава АМг5 с концентрацией эрбия в 0.3 мас. % в зеркало расплава вводилась лигатура Al-Er с одновременным перемешиванием расплава специальным [4] смешивающим устройством в течение 2-х минут. При температуре 710 °C расплав разливался в цилиндрический стальной кокиль. Полученные отливки отжигались при 200 °C с выдержкой 14 часов и охлаждением вместе с печью. Методика получения исходного сплава без эрбия была аналогична.

Структурные исследования производились методами растровой (Tescan Mira 3) и оптической (Метал ЛВ-34) микроскопии (Томский материаловедческий центр коллективного пользования (ТМЦКП)), средний размер зёрен и включений рассчитывался методом случайных секущих. Испытания на растяжение проводились при комнатной температуре на разрывной машине Instron 3369 (ТМЦКП) при скорости деформации 10^{-3} $с^{-1}$.

Результаты. Полученная лигатура имеет композитную структуру, состоящую из монолитной алюминиевой матрицы и включений частиц Al-Er неправильной формы. Средний размер зерна алюминия в лигатуре составил 212 ± 93 мкм. Средний размер включений имеет бимодальное распределение: 39.3 и 1.4 мкм.

По результатам расчёта среднего размера зерна установлено, что введение эрбия в количестве 0.3 мас. % не приводит к измельчению зёренной структуры: средний размер сплава АМг5 составил 390 ± 21 мкм, сплава АМг5 + Er — 410 ± 19 мкм.

По результатам одноосного растяжения выявлено, что значения предела текучести, предела прочности и максимальных деформаций до разрушения сплава АМг5 составляют 65 ± 6 МПа, 151 ± 11 МПа, 6.4 ± 0.8 % соответственно. Добавление эрбия в сплав АМг5 не влияет на значения предела текучести (64 ± 7 МПа), при этом отмечается повышение предела прочности со 151 до 187 ± 13

МПа и максимальных деформаций до разрушения с 6.4 до 9.6 ± 0.6 %. На поверхности разрушения сплава с эрбием фиксируются как одиночные интерметаллиды Al-Er размером до 82 мкм (рис. 1), так и их скопление.

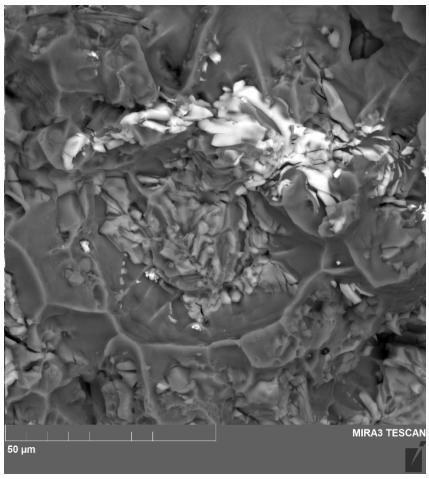


Рис. 1. РЭМ изображение интерметаллида Al-Er на поверхности разрушения сплава АМг5 + Er

Заключение. Установлено, что в лигатурах Al-Er, полученных по гидридной технологии, содержатся частицы крупного размера (~ 39.3 мкм), переходящие в объём получаемых сплавов. Выявлено, что введение эрбия в составе полученной лигатуры не привело к измельчению зёренной структуры. Также выявлено, что введение 0.3 мас. % эрбия приводит к повышению значений предела прочности со 151 до 187 МПа и максимальных деформаций до разрушения с 6.4 до 9.6 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028. Работа выполнена с использованием оборудования Томского регионального центра коллективного пользования ТГУ (при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках договора от 26.07.2021 №. 075–15-2021–693 (№ 13.ЦКП.21.0012)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ciner C., Lucey B., Yarovaya L. Spillovers, integration and causality in LME non-ferrous metal markets. Journal of Commodity Markets // Journal of Commodity Markets.– Elsevier, 2020.– Vol. 17.– P. 100079.
2. Khrustalyov A. P. et al. Effect of Al_3Er Particles on the structure, mechanical properties, and fracture of AA5056 alloy after casting and deformation treatment // JOM. – Springer, 2021. – Vol. 73. – №. 12. – P. 3858–3865.
3. Hansen N. Hall–Petch relation and boundary strengthening // Scripta materialia. – Elsevier, 2004. – Vol. 51. – №. 8. – P. 801–806.
4. Пат. 2758953 РФ. B01F 7/18. Устройство для смешивания расплавов легких металлов с микропорошками тугоплавких частиц и волокон / А.Б. Ворожцов, В.Х. Даммер, В.А. Архипов, И.А. Жуков, М.Г. Хмелева, Н.И. Кахидзе; Заявлено 10.03.2021; Опубл. 03.11.2021, Бюл. № 31.– 12 с.

УДК 547.024, 547.422.4

ПОВЫШЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ АЛКИЛИРОВАННЫХ ВЕРДАЗИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ ФРАГМЕНТОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Е.С. Ковальская, Д.Е. Воткина
Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.В. Петунин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: esk42@tpu.ru

INCREASING THE WATER SOLUBILITY OF ALKYLATED VERDAZYL RADICALS BY FUNCTIONALIZING WITH POLYETHYLENE GLYCOL FRAGMENTS

E.S. Kovalskaya, D.E. Votkina
Scientific Supervisor: associate professor, PhD P.V. Petunin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: esk42@tpu.ru

Abstract. *Alkylated verdazyl radicals can be considered as new and promising agents for photodynamic therapy. Their main limitation is their extremely low water solubility that is important for further biological investigations. To solve this problem, we decided to functionalize the molecule with polyethylene glycol fragment. In this work, we synthesized two pegylated alkylated verdazyl radicals which have higher water solubility, and proposed two routes for the synthesis of such molecules. The obtained result opens up new perspectives for the development of oxygen-independent photodynamic therapy.*

Введение. В настоящее время проблема онкологических заболеваний стоит крайне остро: рак считается одной из основных причин смерти в большинстве стран и является серьезным препятствием на пути увеличения глобальной продолжительности жизни [1]. Ввиду этого, создание и улучшение способов лечения опухолевых заболеваний остается важной и актуальной задачей. В качестве многообещающего альтернативного неинвазивного метода современная онкология предлагает фотодинамическую терапию (ФДТ), основанную на введении в организм пациента фотоактивных соединений, их накоплении в опухолевых тканях и последующей активации светом видимой области с образованием активных форм кислорода, которые приводят к гибели злокачественных клеток [2]. ФДТ характеризуется рядом преимуществ и успешно применяется для лечения рака, однако существует ряд ограничений, в том числе – низкая эффективность при пониженном содержании кислорода. Одной из стратегий создания кислородонезависимой ФДТ является использование в качестве сенсибилизаторов органических соединений с лабильными связями, которые непосредственно станут источниками активных радикалов [3, 4].

В нашей научной группе проводятся исследования возможности применения в качестве фотосенсибилизаторов алкилированных вердазильных радикалов (**AlkVz**). При облучении светом **AlkVz** происходит гомолиз связи C-N с образованием вердазильного и алкильного радикалов [5]. Основной проблемой применения полученных ранее соединений оказалась крайне низкая водорастворимость для

их последующего использования в качестве агентов ФДТ. Для ее решения нами предложено ввести в структуру молекулы фрагмент полиэтиленгликоля. Таким образом, целью работы является разработка схемы синтеза водорастворимых пегилированных алкилвердазилов **1, 2**.

Экспериментальная часть. Синтез алкилированных вердазилов и введение в их структуру фрагмента полиэтиленгликоля осуществлялся в соответствии с разработанной нами схемой (рисунок 1). Было реализовано два различных подхода к проведению синтеза: в первом случае было решено сначала получить пегилированный сложный эфир алкильного фрагмента **6**, затем провести реакцию радикального присоединения с переносом атомов с образованием конечного алкилвердазила **1.** Альтернативный путь синтеза подразумевает получение алкилвердазила **11** с последующим введением полиэтиленгликольного фрагмента в его структуру.

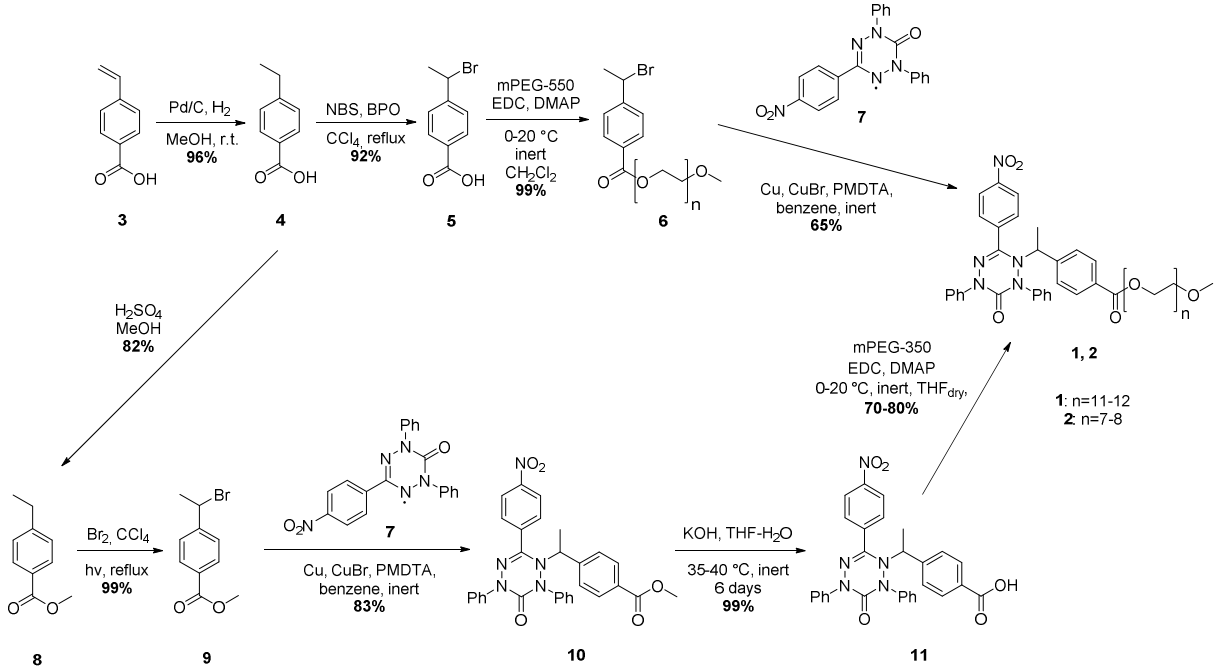


Рис. 1. Схема синтеза пегилированных алкилвердазилов

Результаты. В ходе работы были успешно синтезированы с высоким выходом и выделены пегилированные алкилвердализы **1, 2.**

В качестве исходного реагента была выбрана 4-винилбензойная кислота **3,** которая была каталитически восстановлена на первой стадии исследования. Далее было предложено два возможных пути проведения синтеза. В первом случае было проведено радикальное бромирование 4-этилбензойной кислоты **4** N-бромсукцинимидом. Далее соединение **5** вовлекалось в реакцию этерификации по Стеглиху монометиловым эфиром полиэтиленгликоля (M_W = 550 г/моль). Успешного проведения синтеза добились при замене стандартно используемого в такой реакции дициклогексилкарбодиимида (DCC) в качестве связующего реагента на 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид (EDC). Затем было проведено алкилирование NO_2-содержащего 6-оксовердазильного радикала **7** полученным эфиром **6**. Наличие нитрогруппы в структуре радикала **7** обусловлено необходимостью увеличения максимума поглощения получаемых веществ выше 400 нм, поскольку применение УФ-облучения поспособствует появлению трудностей при использовании потенциального препарата в клинической практике и может быть опасным для пациентов. Алкилвердазил **1** был синтезирован и выделен с выходом 65%.

Для осуществления синтеза по второму пути была проведена этерификация 4-этилбензойной кислоты **4** метанолом, с последующим бромированием полученного эфира **8**. Затем соединение **9** использовалось в качестве алкилирующего агента для NO_2-содержащего 6-оксовердазильного радикала **7**. Для пегилирования алкилвердазила **10** проводился гидролиз сложноэфирной группы с последующей этерификацией по Стеглиху монометиловым эфиром полиэтиленгликоля (M_W = 350 г/моль). Алкилвердазил **2** был синтезирован и выделен с выходом 70-80%.

Образцы соединений **1** и **2** были направлены на дальнейшие исследования цитотоксичности.

Заключение. В ходе исследования было достигнуто повышение водорастворимости алкилированных вердазильных радикалов посредством введения фрагментов полиэтиленгликоля в их структуру. Были успешно синтезированы два пегилированных алкилвердазила и предложены два различных пути их синтеза. Это расширяет возможности дальнейших исследований применения данных соединений в качестве фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии, что открывает новые перспективы ее развития как кислородонезависимого метода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sung H. et al. Global cancer statistics 2020: GLOBOCAN estimates of incidence and mortality worldwide for 36 cancers in 185 countries // CA: a cancer journal for clinicians. – 2021. – V. 71. – №. 3. – P. 209-249.
2. Sai D. L. et al. Tailoring photosensitive ROS for advanced photodynamic therapy // Experimental & Molecular Medicine. – 2021. – V. 53. – №. 4. – P. 495-504.
3. Dolmans D. E., Fukumura D., Jain R. K. Photodynamic therapy for cancer // Nature reviews cancer. – 2003. – V. 3. – №. 5. – P. 380-387.
4. Larue L. et al. Design of a targeting and oxygen-independent platform to improve photodynamic therapy: A proof of concept // ACS Applied Bio Materials. – 2021. – V. 4. – №. 2. – P. 1330-1339.
5. Votkina D. E. et al. Alkylverdazyls as a Source of Alkyl Radicals for Light-Triggered Cancer Cell Death // Molecular pharmaceutics. – 2021. – V. 19. – №. 1. – P. 354-357.

УДК 66.014

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ БИОСОВМЕСТИМЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ЗАПОЛНЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В КОСТНОЙ ТКАНИ

С.И. Коннова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: ski-98@mail.ru

OBTAINING BIOCOMPATIBLE COMPOSITE MATERIALS BASED ON CALCIUM PHOSPHATES AND SODIUM ALGINATE FOR FILLING DEFECTS IN BONE TISSUE

S.I. Konnova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

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

E-mail: ski-98@mail.ru

Abstract. *In this article, we obtained a composite of hydroxyapatite and sodium alginate, and also researched their chemical and physical properties by IR spectroscopy, X-ray diffraction and titration. The results of this work will be useful in the development of new composite materials based on calcium phosphates and sodium alginate for filling bone defects, and are also promising for use in medical practice.*

Введение. Благодаря высокой биосовместимости, сходству с составом костей человека и простоте получения синтетические материалы на основе фосфатов кальция, в частности гидроксиапатита, находит широкое применение в хирургической сфере [1]. Однако, материалы из фосфатов кальция имеют и недостатки. В частности, пасты из фосфатов кальция без каких-либо добавок обычно плохо впрыскиваются из-за разделения жидкой и твердой фаз. Более того, данный материал имеет тенденцию к распаду при раннем контакте с кровью или биологическими жидкостями из-за его слабой когезии. Другая основная проблема заключается в том, что в целом гидроксиапатит имеет плохие механические свойства не только с точки зрения прочности, но особенно с точки зрения вязкости и хрупкости, что ограничивает его применение в местах, не несущих средней нагрузки [2].

Соответственно, для армирования паст на основе гидроксиапатита, в систему фосфатов кальция было решено вводить полимеры, в частности альгинат натрия, формируя композитный материал [3]. Мотивируют применять альгинат натрия такие его качества, как высокая биосовместимость, доступность и малая затратность по цене (дешевизна сырья). На процессы структурирования композитов с участием альгината есть возможность влиять за счёт изменения соотношения катионов кальция из гидроксиапатита в их композитных системах. Это позволяет отслеживать и изменять под необходимые условия структуру паст. Важным вопросом остается изучение закономерностей изменений свойств таких композитных материалов при варьировании соотношения фосфатов кальция к альгинату натрия.

Таким образом, проблема получения новых композитных материалов на основе гидроксиапатита с альгинатом в качестве армирующей добавки лежит в русле тенденции к разработке новых синтетических материалов, способных заполнять повреждённые участки кости, способствовать регенерации костных клеток и препятствовать возникновению побочных реакций, не нанося вред организму, и является актуальной и значимой в практическом отношении.

Цель работы - получение композиционных материалов на основе фосфатов кальция и альгината натрия и исследование физико-химических свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть. В работе были использованы следующие реагенты: гидрофосфат аммония (NH4)2HPO4) марки «хч», альгинат натрия $(C_6H_7O_6Na)_n$ марки «хч», нитрат кальция четырёхводный $(Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O)$ марки «ч», гидроксид аммония (NH_4OH) марки «хч», дистиллированная вода H2Одис. Получение композитных материалов на основе гидроксиапатита и альгината натрия: приготавливались 6 коллоидных раствора с соотношениями гидроксиапатит: альгинат натрия: 25:75; 50:50; 75:25 % масс.: 3 раствора из смеси альгината и гидроксиапатита, полученного первым способом и 3 раствора из смеси альгината с гидроксиапатита, полученного вторым способом (таб. 1). Смешение реактивов проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде с помощью мешалки. Суспензии отстаивали 8 ч и высушивали в сушильном шкафу при температуре 60°С в течение 24 ч. Полученные композитные материалы и исходные реагенты были подготовлены для дальнейшего анализа физико-химических свойств методами ИК-спектроскопии, рентгенофазовым анализом, сканирующей электронной микроскопией и рентгеноспектральным микроанализом, а также определением растворимости [4, 5].

Таблица 1

Соотношение реагентов (гидроксиапатита к альгинату) в системе композитов и обозначение образцов

Образец	Соотношение реагентов в системе композитов, масс. %	
Способ 1	Гидроксиапатит	Альгинат натрия
Га1(25):АльгNa (75)	25	75
Га1(50):АльгNa (50)	50	50
Га1(75):АльгNa (25)	75	25
Способ 2	Соотношение реагентов в системе композитов, масс. %	
Га2(25):АльгNa (75)	25	75
Га2(50):АльгNa (50)	50	50
Га2(75):АльгNa (25)	75	25

Результаты. Методом РФА было выяснено, что при ведении синтеза гидроксиапатита в условиях 650°С преобладает фаза $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_3(H_2O)$ и отмечается вероятность появления пирофосфата кальция, что не желательно при использовании полученного материала в инъекционных целях. При ведении синтеза в условиях температуры 110°С, что ниже, чем в первом случае, наблюдается только одна фаза кальций дефицитного гидроксиапатита (октакальций фосфат) $Ca_8(PO_4)_6(H_2O)_2$.

По сравнению с результатами степени кристалличности ГА(1) у ГА(2) структура более кристаллическая, однако большую часть составляет аморфная фаза, что характерно для фосфатов.

Проанализировав полученные данные комплексонометрического титрования композитов состава ГА(1)25:АльгNa75, ГА(1)50:АльгNa50, ГА(1)75:АльгNa25, можно сделать вывод об увеличении

растворимости композитных материалов с ростов содержания катионов кальция Ca2+, количества гидроксиапатита в системе.

По результатам СЭМ было выяснено, что наибольший размер пор наблюдается у композитных материалов состава ГА(2)25:АльгNa75 и ГА(2)50:АльгNa50, что не благоприятно для применения их в костной инженерии, так как высокая пористость уменьшает механические свойства такие, как прочность. Наименьший размер пор отмечается у образцов ГА(1)25:АльгNa75 и ГА(1)50:АльгNa50. Обнаружена зависимость между пористостью и растворимость: с увеличением пористости возрастает и растворимость.

По данным метода РСМА выявлено, наименьшее количество примесей и наилучшее равномерное распределение элементов по поверхности образца отмечается у композита состава ГА(1)50:АльгNa50.

Заключение. В ходе проделанной работы были получены порошки гидроксиапатит двумя разными способами, а также композитные материалы на его основе совместно с альгинатом натрия с различным соотношением реагентов. Методом РФА было выявлено, что гидроксиапатит, полученный первым способом, имеет 2 фазы состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_3(H_2O)$ и ß-$Ca_2P_2O_7$; у гидроксиапатита, полученного вторым способом, одна фаза $Ca_8(PO_4)_6(H_2O)_2$. По сравнению с результатами степени аморфности ГА(1) у ГА(2) структура более аморфная. По результатам СЭМ было выяснено, что наибольший средний размер частиц наблюдается у композитных материалов состава ГА(2)25:АльгNa75 и ГА(2)50:АльгNa50, а наименьший – у образцов ГА(1)25:АльгNa75 и ГА(1)50:АльгNa50. По данным метода РСМА отмечается наименьшее количество примесей и наилучшее по равномерности распределение элементов на поверхности у композита состава ГА(1)50:АльгNa50. Полученные результаты могут быль полезными при разработке новых композитных материалов на основе фосфатов кальция и альгината натрия для заполнения костных дефектов, а также являются перспективными для применения в лечебной практике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giannoudis P., Dinopoulos H. Bone substitutes: An update // Injury. – 2005. – V. 36. – P. 20 – 27.
2. Zhang J.,Liu W. Calcium phosphate cements for bone substitution: Chemistry, handling and mechanical properties // Acta Biomaterialia. – 2014. – V. 10. – №. 3. – P. 1035 -1049.
3. Alshemary A., Bilgin S. Biomechanical Evaluation of an Injectable Alginate / Dicalcium Phosphate Cement Composites for Bone Tissue Engineering // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. – 2021. – V. 118. – P. 104439.
4. Ratnayake J. T. B. Substituted hydroxyapatites for bone regeneration: A review of current trends// Journal of Biomedical Materials Research. Part B. – 2017. – V. 105. – P. 1285–1299.
5. Vorndran E., Geffers M. Ready-to-use injectable calcium phosphate bone cement paste as drug carrier// Acta Biomaterialia. – 2013. – V. 9. - №. 12. – P. 9558-9567.

УДК 543.05

РАЗВИТИЕ МЕТОДА ТОНКОГО СЛОЯ ДЛЯ ЛА-ИСП-МС АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ ПРИМЕСЕЙ

В.Д. Курбатова

Научный руководитель: к.х.н. Н.С. Медведев

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,

Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

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

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

E-mail: v.kurbatova1@g.nsu.ru

DEVELOPMENT OF THE THIN LAYER METHOD FOR LA-ICP-MS ANALYSIS OF TRACE ELEMENTS CONCENTRATES

V.D. Kurbatova

Scientific Supervisor: Ph.D. N.S. Medvedev

Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, st. Pirogova, 2, 630090

Institute of Inorganic Chemistry. A. V. Nikolaeva SB RAS, Russia, Novosibirsk, ave. Ac. Lavrentieva 3, 630090

E-mail: v.kurbatova1@g.nsu.ru

Abstract. *In this paper, we propose a method of analysis of high purity substances by mass-spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-MS) using preliminary concentration of trace elements and laser ablation (LA) in combination with thin layer method. The development of the techniques of analysis of high purity substances remains an important task. However, the analytical capabilities of the ICP-MS method are not always sufficient to determine the content of trace elements at the required level of concentration. The thin layer method consists in evaporating of the solution of trace elements concentrate on a specially prepared substrate (silicon surface) and then analyzing the dry residue. The using of the thin layer method allows to avoid the dilution of trace elements concentrates, improves limits of detection (LODs) of the analytes and reduces the possibility of uncontrolled contamination. The operating conditions of the LA were optimized. It was found that energy density 0.01-0.15 J/cm^2 and a surface scanning speed 400 μm/s provides efficient sampling of trace elements concentrate without the contribution of the substrate material. Analytical possibilities of the LA-ICP-MS analysis using thin layer method were estimated by high-purity nitric acid analysis with preliminary concentration of trace elements. It is shown that using LA-ICP-MS analysis with thin layer method allows improve the LODs of analytes comparing to standard ICP-MS analysis. The accuracy of the proposed method is confirmed by «added-found» experiment. So the using of LA-ICP-MS with thin layer method is promising for the analysis of high-purity substances with preliminary concentration of trace elements.*

Введение. Масс спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) в настоящее время является одним из наиболее информативных методов количественного химического анализа (КХА) как по числу определяемых элементов, так и по их пределам обнаружения (ПО). Стандартный способ пробоподготовки для ИСП-МС анализа это растворение и разбавление проб с последующим введением

растворов в индуктивно связанную плазму (ИСП) с использованием пневматического распыления. Аналитических возможностей метода ИСП-МС не всегда достаточно для определения содержания примесных элементов на требуемом уровне содержаний. Снизить ПО аналитов позволяет использование предварительного концентрирования примесей и альтернативных высокоэффективных способов введения проб в ИСП. Как правило, концентраты примесей представляют раствор объемом несколько мкл или сухой остаток массой 10-100 мг. Для проведения стандартного ИСП-МС анализа требуется раствор объемом 2-5 мл, что приводит к необходимости значительного (100-1000 раз) разбавления концентратов примесей. В результате происходит снижение аналитического сигнала, увеличение риска загрязнения пробы и ухудшение ПО аналитов.Ранее был предложен ряд методик анализа веществ высокой чистоты с использованием метода тонкого слоя и предварительного концентрирования примесей в сочетании с искровой масс-спектрометрией [1]. Метод тонкого слоя заключается в выпаривании раствора концентрата примесей на поверхности специально подготовленной подложки (кремниевая пластина) и последующем анализе сухого остатка. К преимуществам метода тонкого слоя относятся отсутствие необходимости разбавления концентратов примесей, что позволяет улучшить ПО аналитов и снизить вероятность внесения неконтролируемых загрязнений. Наиболее подходящим способом введения проб в ИСП при использовании метода тонкого слоя в настоящее является лазерная абляция (ЛА).

Целью настоящей работы является развитие метода тонкого слоя в сочетании с ЛА-ИСП-МС и оценка его аналитических возможностей на примере анализа азотной кислоты высокой чистоты с предварительный концентрированием примесей.

Экспериментальная часть. Оборудование. Для проведения количественных измерений использовали квадрупольный ИСП-МС спектрометр iCAP Qc (Thermo Scientific, США). Анализируемые пробы вводили в ИСП с использованием устройства лазерного пробоотбора NWR-213 (ESI, США). Пробы при ЛА-ИСП-МС анализе с применением метода тонкого слоя испаряли с кремниевой подложки, помещенной в герметичную ячейку.

Реактивы. При работе использовали азотную кислоту ос.ч. 27-5, которую дополнительно очищали перегонкой без кипения с помощью системы DuoPUR (Milestone, США). Деионизованную воду сопротивлением более 18 Мом получали с использованием системы очистки Direct-Q3 (Millipore, США). Для приготовления растворов, используемых для количественных измерений, использовали стандартные многоэлементные растворы МЭС 1-4 и МЭС РЗМ (ООО Скат, Новосибирск, Россия). Процедуру пробоподготовки проводили следующим образом. Поверхность кремниевой пластины очищали спиртовым раствором и деионизованной водой. Аликвоту анализируемого раствора (10 мкл) наносили на поверхность кремниевой пластины и проводили выпаривание под ИК-лампой в чистом боксе, подключенном к вытяжной вентиляции с очисткой воздуха через фильтр. Сухой остаток пробы анализировали методом ЛА-ИСП-МС.

Концентрирование примесей проводили следующим образом. В чистую фторопластовую чашу добавляли 1 мл концентрированной азотной кислоты и упаривали досуха в чистом боксе под ИК лампой. Далее к высушенному остатку добавляли 10 мкл раствора внутреннего стандарта (индий, концентрация 100 ppb). Полученный раствор концентрата примесей наносили на предварительно подготовленную кремниевую пластину и выпаривали под ИК-лампой, после чего проводили ЛА-ИСП-МС анализ.

Результаты. Выбор параметров лазерного пробоотбора. Для обеспечения эффективного отбора анализируемой пробы выбирали оптимальную плотность энергии лазерного излучения и скорость сканирования поверхности образца. При выборе плотности энергии ЛА изучали ее влияние на аналитический сигнал (АС) определяемых элементов и фоновый сигнал. Плотность энергии ЛА при измерениях варьировали в диапазоне от 0,001 до 1,1 Дж/см^2. Установлено, что наибольшая величина аналитического сигнала и наиболее низкие ПО (рассчитаны по 3s критерию) большинства определяемых элементов достигаются при плотности мощности лазерного излучения в диапазоне от 0,01 до 0,15 Дж/см^2.

Для выбора оптимальной скорости сканирования поверхности при лазерном пробоотборе изучали влияние этого параметра на сигнал аналитов. Скорость сканирования поверхности пробы при измерениях изменяли от 10 до 1000 мкм/с. Показано, что с увеличением скорости сканирования поверхности значения АС определяемых элементов и АС кремния возрастают. Оптимальная скорость сканирования поверхности пробы, обеспечивающая наибольший сигнал определяемых элементов составляет 400 мкм/с, при больших значениях наблюдалось ухудшение повторяемости результатов анализа.

Анализ растворов. Для оценки аналитических возможностей предложенного метода анализа была проведена оценка ПО аналитов при анализе раствора 0,5 М азотной кислоты. Использование внутреннего стандарта (индия) позволило учесть возможную неравномерность распределения элементов на поверхности подложки при выпаривании растворов. ПО аналитов при использовании индия в качестве внутреннего стандарта составляют от $5\cdot10^{-10}$ до $4\cdot10^{-6}$ % мас.

Анализ концентратов примесей. Проведена оценка ПО аналитов при ЛА-ИСП-МС анализе азотной кислоты с использованием метода тонкого слоя и предварительного концентрирования примесей. Установлено, что ПО аналитов находятся в диапазоне от $n\cdot10^{-11}$ до $n\cdot10^{-8}$ % мас. Выполнено сравнение полученных ПО аналитов с ПО при стандартном ИСП-МС анализе концентратов примесей. Показано, что использование метода тонкого слоя позволяет существенно снизить ПО большинства аналитов.

Заключение. Предложен способ ЛА-ИСП-МС анализа веществ высокой чистоты с использованием метода тонкого слоя и предварительного концентрирования примесей. Выбраны условия пробоподготовки и инструментальные параметры ЛА-ИСП-МС анализа. Проведена оценка аналитических возможностей предложенного способа анализа на примере анализа азотной кислоты высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей. Показано, что способ ЛА-ИСП-МС анализа с использованием метода тонкого слоя является перспективным для анализа веществ высокой чистоты с предварительным концентрированием примесей, поскольку позволяет исключить стадию разбавления концентратов примесей. Это обеспечивает увеличение коэффициента концентрирования, снижение вклада контрольного опыта в аналитический сигнал определяемых элементов и снижение пределов их обнаружения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сапрыкин А.И., Шелпакова И.Р., Чанышева Т.А., Юделевич И.Г. Метод тонкого слоя в искровой масс-спектрометрии. Анализ поверхности кремниевых пластин // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – № 7. – С. 1238-1242.

УДК 666

ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ $MgAl_2O_4$, АКТИВИРОВАННАЯ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ ПЕРЕМЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Линь Чаолу, В.Д. Пайгин
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Д.Т. Валиев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: chaolu1@tpu.ru

$MgAl_2O_4$ CERAMICS DOPED WITH DIFFERENT EUROPIUM IONS CONCENTRATION

Lin Chaolu, V.D. Paygin
Scientific Supervisor: Associate Professor, Ph.D. D.T. Valiev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: chaolu1@tpu.ru

Abstract. *$MgAl_2O_4$ ceramics doped with Eu^{3+} ions was prepared by the SPS method. Its crystal structure and luminescent properties have been studied. The X-ray diffraction spectrum showed that the two-phase structure of $MgAl_2O_4$ and $AlEuO_3$ appeared after the doped Eu concentration exceeded 3%. There are several emission bands in the luminescence spectrum of the $MgAl_2O_4$: Eu ceramics were recorded. The nature of luminescent centers and decay time parameters discussed in detail.*

Введение. На сегодняшний день, текущие исследования $MgAl_2O_4$: Eu^{3+} в основном посвящены получению и исследованию порошков шпинели [1]. В литературе отсутствуют систематические исследования по синтезу керамики $MgAl_2O_4$: Eu^{3+}, оптимальной концентрации легирования и характеристикам люминесценции. В данной работе методом спарка плазменного спекания синтезирована люминесцентная керамика на основе $MgAl_2O_4$, активированная ионами Eu^{3+}. Цель работы заключается в исследовании влияния концентрации ионов европия на структурные и люминесцентные свойства керамических образцов $MgAl_2O_4$:Eu^{3+}.

Экспериментальная часть. Исходным материалом для люминесцентной $MgAl_2O_4$-керамики служил коммерчески доступный нанопорошок шпинели $MgAl_2O_4$ (Baikowski Malakoff Inc., США, чистота выше 99,999%, средний размер частиц 200 нм). Для изготовления керамики использовали порошки редкоземельных элементов Eu_2O_3 (чистота 99,999 %, средний размер частиц 50 нм, Неваторг, Россия). Консолидацию порошка проводили на установке искрового плазменного спекания SPS 515S (Syntex Inc., Япония) с получением плотной керамики. Желаемое количество порошка (2,8 г) помещали в графитовую фильеру с внутренним диаметром 20 мм. Условия СПС были следующими: температура спекания T = 1400°C, вакуум P = 10^{-3} Па, давление 72 МПа, скорость нагрева 5°C/мин. Продолжительность нагрева составляла 10 мин. Приготовленные керамические образцы представляли собой цилиндрические пластины толщиной 2,5 мм и диаметром 20 мм. Перед характеризацией образцы полировали на полировальной машине (300 Pro Buehler, Германия) с алмазной суспензией MetaDi (Buehler, Германия). Рентгенодифракционный анализ (РФА) полученного керамического образца

проводился с использованием дифрактометра XRD-7000S Shimadzu (Японии). Для возбуждения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) использовали сильноточный ускоритель электронов ГИН-600 ($t_{1/2–10}$ нс, средняя энергия электронов 250 кэВ, плотность энергии возбуждения ~23 мДж/см^2).

Результаты. На рис. 1 представлены рентгенограммы образцов керамики $MgAl_2O_4$, активированных ионами Eu^{3+}. Все положения рефлексов соответствуют стандартным данным согласно PDF № 21-1152 и PDF № 30-0012. Образцы имеют кубическую сингонию. При концентрации легирования Eu_2O_3 менее 3 мас.% в образцах наблюдается фаза шпинели. При увеличении концентрации активатора больше 3 мас.%, проявляется вторая фаза алюмината европия $AlEuO_3$, что свидетельствует о том, что ионы Eu^{3+} занимают преимущественно узлы Mg решетки шпинели.

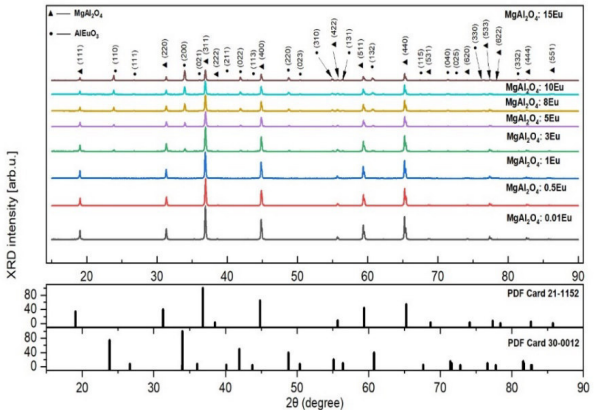


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов $MgAl_2O_4$: xEu керамики

В спектре катодолюминесценции $MgAl_2O_4$ керамики полосу излучения вблизи 440 нм в синей области обычно относят к вакансии Mg^{2+} [2]. Полоса излучения в спектральной области 500 – 550 нм, дискуссионна и может быть приписана излучательным переходам $4f^7–4f^65d^1$ иона Eu^{2+} [1]. Полоса излучения вблизи 614 нм соответствует электро-дипольному переходу $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, обусловленному тем, что Eu^{3+} занимает позицию Mg^{2+}. Соотношение интенсивностей полос излучения приведены на рис. 2б. Серия полос излучения в красной области спектра при 688 нм соответствует излучательным переохдам в ионое хрома [2]. Как показано на рисунке 2(б), чувствительность каждого пика излучения к концентрации ионов европия различна. Оптимальные концентрации, соответствующие пикам излучения при 412, 520, 614 и 688 нм, составляют 8 мас. %, 0,01 мас. %, 8 мас. % и 10 мас. %, соответственно.

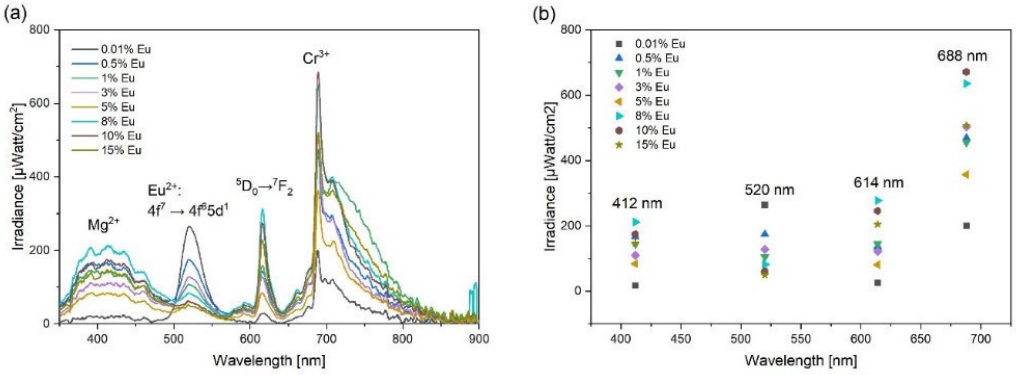


Рис. 2. (а) спектр импульсной катодолюминесценции образцов $MgAl_2O_4$ керамики, активированных ионами Eu^{3+} переменной концентрации; (б) значения максимальной интенсивности для различных полос излучения

Заключение. В результате проведенных исследований были получены образцы керамики на основе $MgAl_2O_4$. Были обнаружено влияние концентрации на структурные и люминесцентные свойтсва шпинели активированной ионами европия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 21-73-10100. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. CR García, LA Diaz-Torres, J Oliva, GA Hirata. Green $EuAlO_3$: Eu^{2+} nanophosphor for applications in WLEDs // Optical Materials. – 2014. – V. 37. – P. 520-524.
2. Valiev D., Khasanov O., Dvilis E., Stepanov S., Polisadova E., Paygin V. Luminescent properties of $MgAl_2O_4$ ceramics doped with rare earth ions fabricated by spark plasma sintering technique // Ceramics International. – 2018. – V. 44. – №. 17. – P. 20768-20773.

УДК 543.054:543.51:543.544.5.068.7:547.563:615.22

ОПРЕДЕЛЕНИЕ 4-МЕТИЛ-2,6-ДИИЗОБОРНИЛФЕНОЛА И ЕГО МЕТАБОЛИТОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ МЕТОДОМ ВЭЖХ–МС/МС

А.П. Лакеев[1,2]

Научный руководитель: с.н.с., к.б.н. Е.А. Яновская[1]

[1]Научно-исследовательский институт фармакологии и регенеративной медицины им. Е.Д. Гольдберга, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 634028

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

E-mail: lakeevs@mail.ru

QUANTIFICATION OF 4-METHYL-2,6-DIISOBORNYLPHENOL AND ITS METABOLITES IN BIOLOGICAL SAMPLES BY HPLC–MS/MS

A.P. Lakeev[1,2]

Scientific Supervisor: Senior Researcher, PhD E.A. Yanovskaya[1]

[1]Goldberg of Pharmacology and Regenerative Medicine, Russia, Tomsk, Lenin ave., 3, 634028

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

E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. *Dibornol (4-methyl-2,6-diisobornylphenol, IBP) is a semi-synthetic, nontoxic phenolic antioxidant with neuro- and cardioprotective properties. In this regard, IBP has attracted considerable attention in recent years in Russia. Currently, there are no validated analytical methods that allowed the simultaneous determination of IBP and its metabolites (3,5-diisobornyl-4-hydroxybenzyl alcohol, IBP–OH; 3,5-diisobornyl-4-hydroxybenzaldehyde, IBP–CHO) in various biological samples. Therefore, the aim of the present study was to develop and validate a simple and sensitive HPLC–MS/MS method for quantification of IBP, IBP–OH and IBP–CHO in rat plasma. The liquid-liquid extraction technique using MTBE, hexane and diethyl ether (50:37.5:12.5, v/v/v) was adapted for taking out the analytes from the matrix. The separation was conducted using C_{18} column at 40°C under isocratic elution with 5 mM $HCOONH_4$ in water (A) and CH_3CN (B) mobile phases (3:97, v/v, respectively). The flow rate was 0.25 ml/min with a total analysis time of 3.50 min. IBP–OH, IBP–CHO and IBP were eluted at 1.39 ± 0.02, 1.69 ± 0.03 and 2.65 ± 0.02 min, respectively. Butylated hydroxytoluene was used as an internal standard. The analytes were identified using multiple reaction monitoring scans in negative polarity mode. The ion transitions were set at m/z 395.1 → 377.4 (IBP–OH), 393.2 → 270.1 (IBP–CHO) and 379.1 → 256.3 (IBP). The developed method was successfully applied to pharmacokinetic studies of the IBP–OH, IBP–CHO and IBP in rats after a single oral dose of IBP (10 mg/kg).*

Введение. В настоящее время актуальной задачей является поиск эффективных и нетоксичных природных или полусинтетических молекул, обладающих антиоксидантными свойствами. Одним из таких соединений является 4-метил-2,6-диизоборнилфенол (**ИБФ**, рис. 1) – вещество, синтезированное из продуктов лесопереработки в институте химии НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и продемонстрировавшее на этапе скрининга выраженные антиоксидантные, кардио- и нейропротекторные свойства [1].

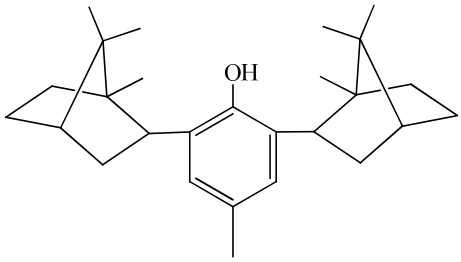


Рис. 1. Структурная формула 4-метил-2,6-диизоборнилфенола

В НИИ фармакологии и регенеративной медицины имени Е.Д. Гольдберга (Томск) проведен целый комплекс фармакокинетических исследований (**ФКИ**) ИБФ на лабораторных животных. Несмотря на это лишь в одной работе [1] представлена валидированная методика определения соединения методом ВЭЖХ с флюориметрическим детектированием (общее время анализа 18 мин). Кроме того, интерес представляет оценка содержания метаболитов ИБФ, образующихся в результате реакций первой фазы метаболизма, а именно 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензилового спирта (**ИБФ–ОН**) и 3,5-диизоборнил-4-гидроксибензальдегида (**ИБФ–СНО**), биоаналитические методы определения которых в настоящий момент отсутствуют, насколько нам известно. В связи с чем целью настоящей работы являлась разработка и валидация экспрессной, чувствительной и селективной методики определения ИБФ и его метаболитов в плазме крови крыс методом ВЭЖХ–МС/МС для проведения дальнейших ФКИ.

Экспериментальная часть. В качестве стандартных образцов использовали субстанции (содержание основного вещества не менее 99.00%) ИБФ, ИБФ–ОН, ИБФ–СНО и ионола, выступающего в роли внутреннего стандарта (**ВС**).

Валидацию биоаналитической методики совместного определения указанных аналитов проводили в соответствии с рекомендациями [2] по следующим параметрам: селективность, чувствительность, линейность, правильность и прецизионность, стабильность, степень переноса предыдущей пробы и извлечения аналитов из матрицы, матричный эффект, разбавление.

Пробоподготовка образцов интактной плазмы крови крыс, хранившейся при –32°C с добавлением гепарина в качестве антикоагулянта, проводилась с помощью роботизированной системы Microlab STARlet. Для этого к градуировочным, контрольным и нулевым образцам общим объемом 300 мкл добавляли 50 мкл ВС заданной концентрации, 300 мкл 3 М раствора $(NH_4)_2SO_4$ и 800 мкл экстрагента – метил-*трет*-бутиловый эфир, гексан и диэтиловый эфир (50:37.5:12.5, по объему); в пробы холостых образцов вместо ВС вносили 50 мкл CH_3CN. Далее смесь перемешивали на вихревом встряхивателе (2100 об/мин, 8 мин), центрифугировали (12000×g, 4°C, 10 мин), отбирали 700 мкл органической фракции и высушивали в вакуумном концентраторе Eppendorf. Полученные остатки перерастворяли в 300 мкл CH_3CN, перемешивали и помещали в виалу для анализа (объем вкола составил 3 мкл).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили с использованием аналитической системы на базе жидкостного хроматографа LC-20 Prominence и масс-спектрометра с тройным квадруполем и ионной ловушкой AB Sciex QTRAP 3200. Хроматографирование осуществляли в изократическом режиме с использованием 5 мМ водного раствора $HCOONH_4$ и CH_3CN в качестве элюента А и Б соответственно (3:97, по объему; 0.25 мл/мин) на аналитической колонке Macherey–Nagel C18 (октадецил, 50×2 мм, 3 мкм, 100 Å) при 40°C. Общее время анализа составило 3.50 мин со средними временами удерживания 1.39 ± 0.02 мин (ИБФ–ОН), 1.69 ± 0.03 мин (ИБФ–СНО) и 2.65 ± 0.02 (ИБФ) (рис. 2). Фрагментацию

соединений проводили методом электрораспылительной ионизации при 500°C. Для их идентификации использовали режим мониторинга заданных реакций с регистрацией отрицательно заряженных ионов на основе величин *m*/*z*: 395.1 → 377.4 (ИБФ–ОН), 393.2 → 270.1 (ИБФ–СНО), 379.1 → 256.3 (ИБФ).

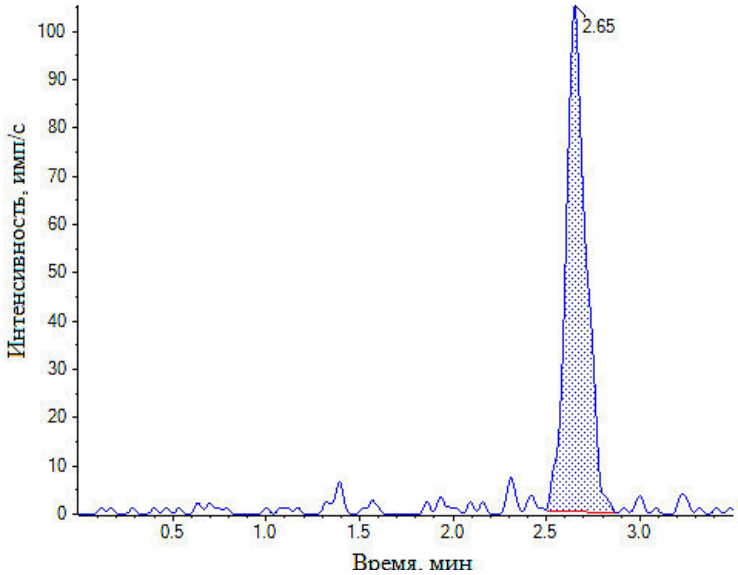


Рис. 2. Репрезентативная хроматограмма стандартного образца 4-метил-2,6-диизоборнилфенола, экстрагированного из плазмы (C = 20 нг/мл)

Результаты. Разработана и валидирована в соответствии с [2] экспрессная, чувствительная и селективная биоаналитическая методика определения ИБФ и его метаболитов в плазме крови крыс методом ВЭЖХ–МС/МС с использованием ионола в качестве внутреннего стандарта. Предложенная методика отличается простым способом пробоподготовки, коротким временем анализа и возможностью одновременного определения ИБФ, ИБФ–ОН и ИБФ–СНО. Разработанная методика была также успешно применена для анализа плазмы крови крыс после однократного внутрижелудочного введения ИБФ в дозе 10 мг/кг.

Заключение. Таким образом, описанная в данной работе методика количественной оценки ИБФ и его метаболитов может быть использована для проведения ФКИ указанных соединений. Кроме того, методика является пригодной для качественной оценки других метаболитов ИБФ, например различных конъюгатов, образующихся на второй фазе метаболизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-25-00575).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яновская Е.А. Фармакокинетика 4-метил-2,6-диизоборнилфенола (экспериментальное исследование): автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Томск, 2016. – 22 с.
2. Государственная Фармакопея РФ XIV издания. М.: ФГБУ «Научный центр экспертизы средств медицинского применения» Минздрава России, 2018 [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://femb.ru/femb/pharmacopea.php (дата обращения: 28.02.2022).

УДК 53.043

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЛИСТОВЫХ СТРУКТУР AlOOH-Fe

Н.С. Лаптева[1], Е.А. Ворнакова[2]

Научные руководители: доцент, к.х.н., Л.Б. Наумова[1], с.н.с., д.т.н., О.В. Бакина[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

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

E-mail: laptevan99@mail.ru

SYNTHESIS AND APPLICATION OF AlOOH-Fe NANOPETAL STRUCTURES

N.S.Lapteva[1], E.A. Vornakova[2]

Scientific Supervisor: docent, PhD L.B.Naumova[1], senior researcher, Dr. O.V.Bakina[2]

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

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

E-mail: laptevan99@mail.ru

Abstract. *In the present study, AlOOH-Fe structures were obtained by water oxidation under mild conditions using Al-Fe bimetallic nanopowder as a precursor. AlFe nanopowder was obtained by electric explosion of two twisted wires in an argon atmosphere. Bimetallic AlFe nanoparticles were chemically active and interacted with water at 60°C. The possibility of nanostructure application for the As(V) removal was shown. The nanostructures adsorb more than 200 mg/g As(V) from aqueous solution. The adsorption kinetics corresponds to the pseudo-second order, and the isotherm is described by the Freundlich equation. The use of non-toxic nanostructures opens up new possibilities for water treatment.*

Введение. Наноструктурные материалы активно исследуются в последнее десятилетие. Благодаря морфологии, они обладают комплексом свойств, характерных для эффективных адсорбентов: высокой удельной поверхностью, открытопористой структурой, химической активностью, свойственной наноматериалам, и вместе с тем устойчивостью к агломерации и стабильностью свойств. Это определяет их использование в области защиты окружающей среды, в частности, для очистки воды [1, 2]. Весьма токсичным и широко распространенным загрязнителем воды в ряде регионов мира является мышьяк, присутствующий в природной воде и почве, чаще всего в виде арсенит- и арсенат-ионов [3]. Для сорбции мышьяка обычно используют материалы, содержащие железо, которое имеет высокое сродство к мышьяку и образует с ним труднорастворимые соединения. В качестве сорбентов в основном используют наночастицы, содержащие железо. В настоящей работе предложен простой одноступенчатый метод получения композитных наноструктур AlOOH/Fe с морфологией в виде цветка реакцией электровзрывного порошка Al/Fe с водой. Синтез не требует специального оборудования, повышенной температуры и давления и обеспечивает высокую степень конверсии за 1 час. Изучены адсорбционные характеристики полученного композита по отношению к арсенат-иону.

Экспериментальная часть. Наночастицы Al/Fe получали совместным электрическим взрывом двух свитых проволочек алюминия и железа в атмосфере аргона (Al/Fe). Морфологию наночастиц и наноструктур исследовали методами сканирующей электронной микроскопии ((LEO EVO 50) и просвечивающей электронной микроскопией (JEOL-2100). Фазовый состав образцов определяли рентгенофазовым анализом с $Cu_{K\alpha}$ излучением (XRD-6000). Площадь удельной поверхности частиц Al/Fe и текстурные характеристики наноструктур AlOOH/Fe определяли методом тепловой десорбции азота с помощью анализатора удельной поверхности Сорбтометр М (Катакон, Россия) с расчетом по методу БЭТ в интервале относительного давления 0,05-0,35. Иерархические микро/наноструктуры AlOOH/AlFe были синтезированы простой одностадийной реакцией нанопорошка Al/Fe с водой. В типичном синтезе 4,0 г нанопорошка добавляли к 400 мл деионизованной воды. Затем суспензию помещали в реактор и нагревали до 60 °C 3 ч. В течение всего синтеза смесь перемешивали и барботировали воздух. Продукты реакции отделяли центрифугированием и высушивали при 100 °C в течение 4 часов. Раствор арсената натрия с концентрацией As (V) = 100 мг/л готовили растворением навески 0,2403±0,0001 г Na_3AsO_4 в 1,00 литре обратноосмотической воды. Растворы с меньшей концентрацией получали разбавлением полученного раствора обратноосмотической водой. Все тесты по кинетике адсорбции проводили при постоянной температуре 25 °C. Навеску AlOOH/Fe (50 мг) вносили в стеклянный сосуд с 50 мл водного раствора As (V) с концентрацией 100 мг/л. Смесь перемешивали со скоростью 200 об/мин (механический шейкер Biosan) заданное время. Концентрацию As(V) в водном растворе определяли спектрофотометрически (Specol 1300, Analytic Yena AG) стандартным методом с молибденовой синью [4].

Результаты. В результате были получены микро/наноструктуры AlOOH/Fe простой одностадийной реакцией порошка Al/Fe(N_2) с водой при атмосферном давлении и температуре 60 °C. Порошок в свою очередь, был получен совместного электрического взрыва алюминиевой и железной проволочек в атмосфере азота. Установлено, что частицы порошка Al/Fe имеют сложный состав и состоят из химически активного Al и пассивного в исследованных условиях интерметаллида AlFe. В ходе реакции Al и AlN реагировали с водой и трансформировались в нанопластинки бемита AlOOH, которые и формируют иерархическую структуру и текстурные характеристики образцов. Включения фазы интерметаллида AlFe придают полученным структурам магнитные свойства. Сорбционные свойства иерархических микро/наноструктур AlOOH/Fe проанализированы на примере адсорбции As(V) из его водных растворов. (рис.) Установлено, что кинетика адсорбции хорошо описывается уравнением псевдовторого порядка, в то время как экспериментальной изотерме адсорбции ближе всего модель Sips. Это говорит об энергетической неоднородности поверхности адсорбента и многослойной адсорбции.

Заключение. В результате проведенных исследований получены перспективные нетоксичные материалы для очистки воды. Возможность магнитной сепарации и мягкие условия синтеза позволяют избежать применения сложного оборудования для гидротермальной обработки, фильтрации или высокоскоростного центрифугирования. Предложенный способ получения композитов с использованием биметаллических нанопорошков может стать хорошей альтернативой гидротермальному методу и послойной сборке.

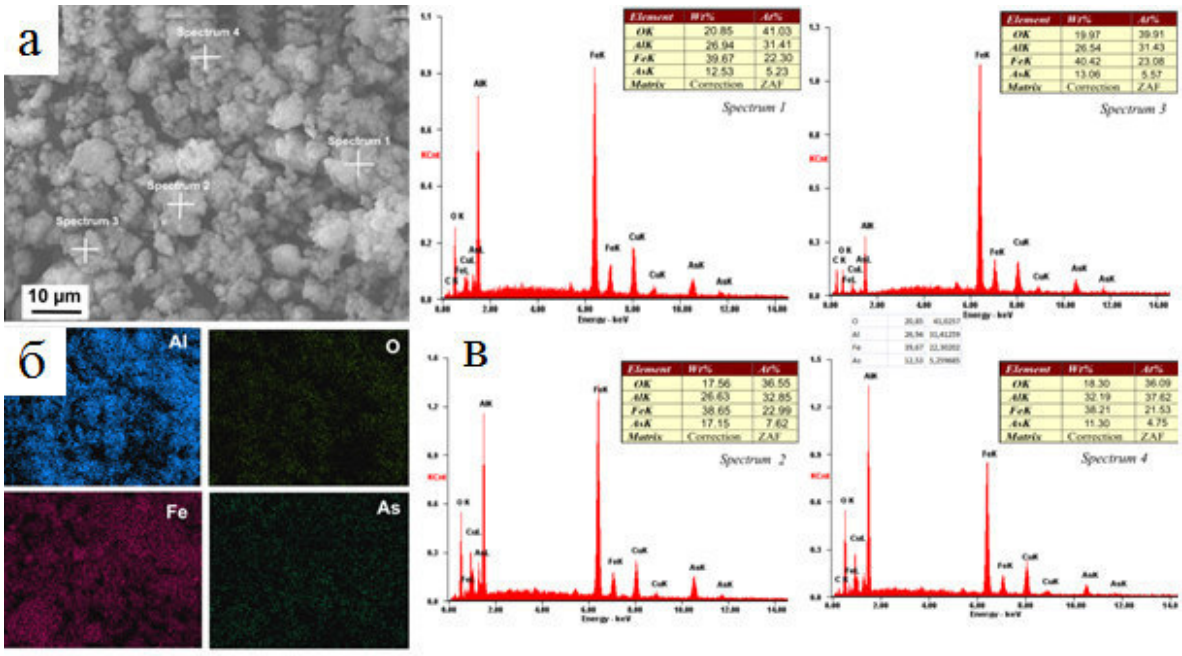


Рис. 1. а) СЭМ-изображения, б) картирование СЭМ-изображений, в) элементный анализ в точках наноструктур AlOOH/Fe после сорбции мышьяка

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ) и Министерством науки и технологий Израиля в соответствии с исследовательским проектом № 19-53-06006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ren Z., Guo Y., C. Liu H.., Gao P.X. Hierarchically nanostructured materials for sustainable environmental applications // Frontiers in Chemistry. Green and Environmental Chemistry. – 2013. – V. 1 (18). – 22 p.
2. Cai W., Guan G., Li Y. Hierarchical Micro/Nanostructured Materials: Fabrication, Properties and Application. – 2014. – 400 p.
3. Shakoor M.B., Nawaz R., Hussain F., Raza M., Ali, S. Rizwan M., Oh S.E., Ahmad S. Human health implications, risk assessment and remediation of As-contaminated water: A critical review // Science of the Total Environment. – 2017. – V. 601–602. – P. 756–769.
4. Dhar R.K., Zheng Y., Rubenstone J., Geen A. van. A rapid colorimetric method for measuring arsenic concentrations in groundwater // Analytica Chimica Acta. – 2004. – V. 526. – P. 203-209.

УДК 54-116

ВЛИЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

О.А. Лапуть, С.В. Кудряшов, Ю.Х. Ахмадеев, И.А. Курзина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: olesyalaput@gmail.com

EFFECT OF ION-PLASMA TREATMENT ON THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND BIOCOMPATIBILITY OF MATERIALS BASED ON POLYLACTIDE

O.A. Laput, S.V. Kudryashov, Yu. H. Akhmadeev, I.A. Kurzina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: olesyalaput@gmail.com

Abstract. *The effect of a nitrogen barrier and arc low-temperature plasma on the surface physicochemical properties and biocompatibility of the polylactide based scaffolds is investigated. The chemical composition of the modified scaffolds surface has been researched by X-ray photoelectron spectroscopy. The viability of cells on modified surface of polylactide based scaffolds was assessed after cultivation.*

Введение. Скаффолды на основе полилактида (ПЛ) нашли мировое применение в регенеративной медицине благодаря своей биосовместимости. Но изделия на основе ПЛ обладают не развитой морфологией поверхности, в то время как для изделий медицинского назначения желательна шероховатая поверхность для лучшей адгезии живых клеток. Известно, что данная проблема может быть решена путем обработки поверхности потоками низкотемпературной плазмы [1], т.к. является наиболее эффективным методом поверхностной модификации полимерных материалов с точки зрения активации поверхности. Целью данной работы является исследование влияния модификации низкотемпературной плазмы в потоке азота на физико-химические свойства и биосовместимость поверхности скаффолдов на основе полилактида.

Экспериментальная часть. Экспериментальные скаффолды на основе ПЛ получены методом электроспиннинга на установке Nanon-01. Модификация поверхности полученных образцов осуществлялась с использованием плазмогенераторов на основе барьерного разряда [2] и дугового разряда [3] в потоке азота. При обработке ПЛ в плазме барьерного разряда расход газа составлял – 60 мл/мин и время экспозиции – 120 с. Модификация поверхности скаффолдов с использованием дугового разряда, проводилась при токе разряда – 5-10 А, с варьированием времени обработки 5-28 минут. Химический состав модифицированных скаффолдов исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) при помощи PHIX-tool automated XPS microprobe. Жизнеспособность клеток оценивали после культивирования (оценка метаболизма). Оценка

жизнеспособности клеток проводилась методом флуоресцентного анализа с использованием реактива Alamar Blue (Sigma, США) на 6-ые сутки после культивирования.

Результаты. На основании результатов РФЭС, выявлено, что для скаффолдов ПЛ после обработки плазмой азота барьерного и дугового разряда, наблюдается увеличение атомной концентрации углерода, при увеличении доли связей атома углерода в координации -CH_3-C (рис. 1). Данные эффекты свидетельствуют о том, что в процессе обработки плазмой азота, вероятно, происходит деструкция полимерных связей, следовательно, наблюдается карбонизация поверхности скаффолдов. Выявлено, что после воздействия плазмой азота дугового разряда на поверхность скаффолда наблюдается образование связи –C-N, максимальная атомная концентрация связи –C-N составляет 15,67 ат.%, при обработке плазмой в течение 5-ти минут поверхности скаффолдов. При обработке поверхности ПЛ плазмой азота барьерного разряда, напротив, не происходит образования –C-N, но наблюдается формирование несвязных атомов азота с концентрацией 4,19 ат.%.

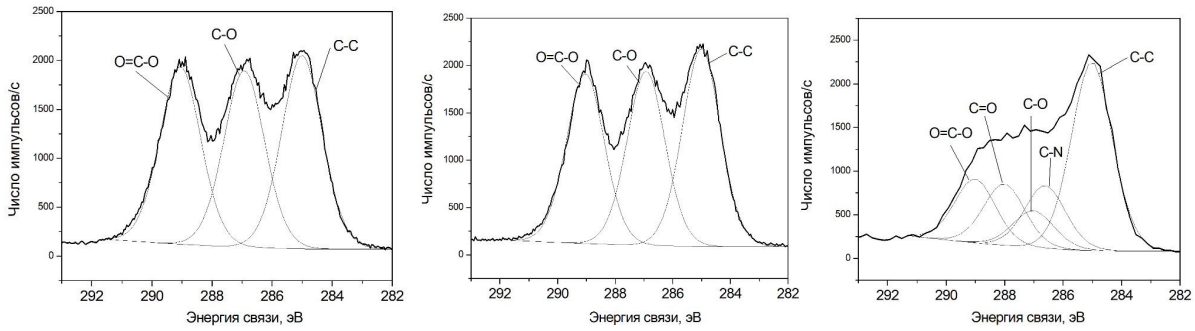


Рис. 1. РФЭ-спектры скаффолдов а) исходного ПЛ; б) ПЛ, обработанного плазмой азота барьерного разряда; в) ПЛ, обработанного плазмой азота дугового разряда (5 минут)

Изменение химического состава в условиях плазменного воздействия в потоках азота, оказывает влияние на смачиваемость поверхности скаффолдов ПЛ. Доказано, что значения краевого угла смачивания (КУС) для скаффолдов ПЛ, модифицированного в плазме азота дугового разряда при контакте с водой <90°, по сравнению со значениями для исходных скаффолдов – 105,0°. Следовательно, поверхность плазменно-модифицированных образцов становится гидрофильной (рис. 2).

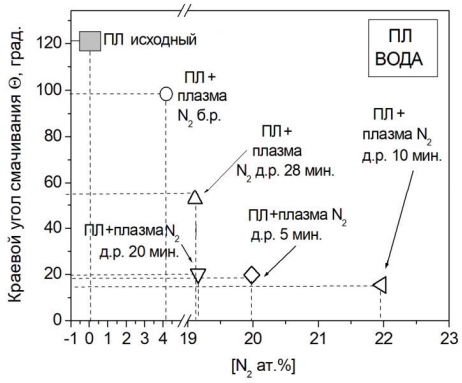


Рис. 2. Изменение значений краевого угла смачивания от концентрации азота после плазменного воздействия на поверхности скаффолдов на основе ПЛ при контакте с водой

Доказано, что снижение значений КУС при контакте с водой, при обработке плазмой в потоке азота, зависит от увеличения атомной концентрации азота на поверхности. При максимальном содержании атомов азота после обработки плазмой дугового разряда в течение 10 минут наблюдается максимальное содержание N_2, ат.% и минимальное значение КУС – 15,4°, в то время, как при понижении концентрации атомов азота при обработке плазмой в течение 28 минут, наблюдается повышение краевого угла смачивания, но является ниже, чем для исходного материала. Минимальное значение концентрации атомов азота наблюдается при времени обработки плазмой в течение 28 минут с одновременным повышением значения КУС до 52,7°. Для образца ПЛ при содержании атомов азота 4,19 ат.% после обработки плазмой барьерного разряда, наблюдается незначительное снижение КУС до 98°.

На основании результатов по исследованию физико-химических характеристик скаффолдов на основе ПЛ, наиболее перспективными экспериментальными образцами для оценки биосовместимости являются скаффолды с модифицированной поверхностью плазмой азота дугового разряда в течение 5 и 10 минут. Результаты анализа цитотоксичности показали, что жизнеспособность клеток в присутствии исходного ПЛ снижается по сравнению с контрольным образцом, при этом остается выше негативного контроля. При воздействии на поверхность скаффолдов плазмой азота со временем обработки 5 минут наблюдается незначительное увеличение жизнеспособности и роста макрофагов по сравнению с необработанными образцами. С увеличением времени обработки до 10 минут жизнеспособность макрофагов в присутствии модифицированного ПЛ увеличилась выше контроля до 102 %. Вероятно, данный эффект связан с образованием связи –C-N после воздействия плазмой азота дугового разряда.

Заключение. Выявлено, что после воздействия плазмой азота дугового разряда на поверхность скаффолда наблюдается образование связи –C-N, максимальная атомная концентрация связи составляет 15,67 ат.%, при обработке плазмой в течение 5-ти минут поверхности скаффолдов. Доказано, что снижение значений КУС при контакте с водой, при обработке плазмой в потоке азота, зависит от увеличения атомной концентрации азота на поверхности. Доказана высокая жизнеспособность и пролиферация макрофагов до 102 % при контакте со скаффолдами, обработанных плазмой азота дугового разряда в течение 10-ти минут.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030). Исследование частично выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90175.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапуть О.А., Васенина И.В., Зуза Д.А. Поверхностные свойства композиционных материалов на основе полилактида и гидроксиапатита, обработанных потоками низкотемпературной плазмы // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2018. № 12. – С. 16-24.
2. Ян Ч., Лапуть О.А., Горошкина У.В. Воздействие низкотемпературной плазмы барьерного разряда на поверхностные физико-химические свойства полилактида // Вестник Томского государственного университета. Химия. – 2020. № 20. – С. 38-43.
3. Денисов В.В., Ахмадеев Ю.Х., Коваль Н.Н., Лопатин И.В., Островерхов Е.В. Несамостоятельный тлеющий разряд с полым катодом при низких напряжениях горения // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2019. – Т. 62., № 4 (736). – С. 3-8.

УДК 669-1

КОМПЛЕКСНАЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННАЯ ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ ШТАМПОВОЙ СТАЛИ

А.А. Леонов, Ю.А. Денисова, В.В. Денисов, М.В. Савчук, В.Н. Тищенко
Научный руководитель: к.т.н. Ю.А. Денисова
Институт сильноточной электроники СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/3, 634055
E-mail: laa-91@yandex.ru

COMPLEX ION-PLASMA SURFACE TREATMENT OF DIE STEEL

A.A. Leonov, Yu.A. Denisova, V.V. Denisov, M.V. Savchuk, V.N. Tishchenko
Scientific Supervisor: PhD. Yu.A. Denisova
Institute of High Current Electronics SB RAS, Russia, Tomsk, Academic str., 2/3, 634055
E-mail: laa-91@yandex.ru

Abstract. *The paper presents the evolution patterns of the tribological properties of nitrided layers and nitride coatings on the surface of Cr12MoV die steel, created by the methods of ion-plasma nitriding, plasma-assisted electric arc depositing, and a combination of these methods, and also determines the optimal and efficient modes of ion-plasma treatment of die steel, which increase its wear resistance.*

Введение. Сталь марки Х12МФ – это инструментальная сталь для холодного деформирования, которую еще называют штамповой сталью, она широко применяется в производстве штампов и инструментов благодаря своим исключительным свойствам, таким как высокое сопротивление размягчению, хорошая износостойкость, высокая закаливаемость и т.д. [1]. Однако в процессе механической обработки, высокие температуры и циклические термомеханические нагрузки вызывают повреждения на поверхности штампов. Следовательно, актуальной задачей является повышение твердости и износостойкости поверхности штампового инструмента при высоких температурах, чтобы продлить срок службы и снизить производственные расходы. Для улучшения свойств поверхности и повышения износостойкости инструментальных сталей существует множество способов модификации поверхности, например, термическая обработка, азотирование, лазерная обработка, обработка электронным пучком, ионная имплантация, нанесение износостойких керамических покрытий [2-8]. Цель работы: выявление закономерностей эволюции триботехнических свойств азотированных слоев и нитридных покрытий на поверхности штамповой стали Х12МФ, созданных методами ионно-плазменного азотирования, плазменно-ассистированного электродугового напыления и комбинацией этих методов, а также определение оптимальных и эффективных режимов ионно-плазменной обработки штамповой стали, повышающих ее износостойкость.

Экспериментальная часть. В качестве материала для исследования использовали штамповую сталь Х12МФ (1,45-1,65 масс. % C; 11-12,5 масс. % Cr; 0,4-0,6 масс. % Mo; 0,15-0,3 масс. % V). Образцы подвергали трем видам ионно-плазменной обработки: 1 – азотирование; 2 – нанесение покрытий, 3 – комбинированная обработка, включающая азотирование и последующее нанесение покрытий.

Азотирование штамповой стали проводили в плазме тлеющего разряда с полым катодом [7]. В качестве рабочего газа использовали азот высокой чистоты и смесь газов Ar+N_2. Определение влияния содержания азота в азот-аргоновой газовой смеси на свойства азотированного слоя проводилось при одном и том же давлении 1 Па для следующих значений содержания азота в рабочей смеси: 100, 50, 25 и 10 %. Ток тлеющего разряда составлял несколько десятков ампер. На держатель образцов, который располагался в центре камеры, подавалось электрическое смещение (– 200, – 600 В) от отдельного источника питания. Температура образцов во время азотирования составляла 520 °С, время азотирования 3 ч. Нагрев и отчистка поверхности образцов осуществлялись под действием бомбардировки ионами азота и аргона. Напыление покрытий осуществляли плазменно-ассистированным электродуговым методом на модернизированной установке ННВ 6.6-И1 [8]. Для генерации потока металлической плазмы использовались два дуговых испарителя с цилиндрическими катодами диаметром 80 мм из Ti марки ВТ1-0 и Cr (99,8 %). Источник газовой плазмы с накаленным и полым катодом «ПИНК» использовали для нагрева стальных образцов и предварительной очистки их поверхности путём ионного травления газовыми ионами, а также для дополнительной ионизации газа и ассистирования при напылении покрытий. Все покрытия напылялись при напряжении смещения подложки (–) 150 В, температуре подложки 390-400 °С в азот-аргоновой газовой смеси (90 % (N_2) и 10 % (Ar)) при давлении 0,6 Па. Напылялись однослойные покрытия системы (Ti, Cr)N, в которых варьировалось содержание Cr с помощью изменения тока хромового электродугового испарителя (40, 60, 80, 100 А). Многослойные покрытия CrN/TiN, в которых изменялась толщина каждого слоя и количество слоев (500 нм – 8-слойное, 250 нм – 16-слойное и 125 нм – 32-слойное), напылялись при токах электродуговых испарителей 80 А (Ti) и 90 А (Cr). При комбинированной обработке азотирование проводили по двум режимам: 1 – газовая среда N_2 при давлении 1 Па (образцы имели «белый» нитридный слой) и 2 – смесь газов 50 % N_2 и 50 % Ar при общем давлении 0,25 Па (образцы без нитридного слоя). Постоянными параметрами в процессах азотирования были: напряжение смещения подложки (–) 600 В, температура подложки 520 °С и время азотирования 3 ч. Перед напылением покрытий азотированные образцы полировали. Напыление покрытий на полированные, азотированные образцы осуществляли плазменно-ассистированным электродуговым методом по лучшим режимам напыления с точки зрения триботехнических свойств, а именно, напыляли покрытие CrN, однослойное покрытие TiCrN (80/80) и 32-слойное покрытие CrN/TiN. Триботехнические испытания осуществляли на трибометре Tribotechnic в условиях сухого трения при возвратно-поступательном перемещении образца относительно контртела в виде шара из Al_2O_3 диаметром 6 мм.

Результаты. Азотирование стали Х12МФ в плазме несамостоятельного тлеющего разряда низкого давления позволяет повысить износостойкость материала на два порядка. Наиболее низкий коэффициент износа наблюдается для состава газовой смеси N_2 (10 %)+Ar (90 %), при котором отсутствует «белый» нитридный слой. Нитридный слой, основной фазой которого является ε-$Fe_{2-3}N$ очень хрупкий и в процессе изнашивания он разрушается и начинает действовать как абразив.

Установлено, что однослойные покрытия TiCrN имеют достаточно низкий коэффициент трения, порядка 0,13-0,14. Наиболее износостойкое покрытие TiCrN формируется при токах электродуговых испарителей 80 А (Ti) и 80 А (Cr) и имеет коэффициент износа $3{,}8\times10^{-7}$ мм^3/Н*м, т.к. в данном покрытие основной фазой выступает (Ti, Cr)N – фаза с гранецентрированной кубической решеткой типа NaCl.

Показано, что изменение архитектуры многослойных покрытий путем уменьшения толщины слоев позволяет плавно уменьшить коэффициент износа и коэффициент трения до значений $6{,}8\times10^{-7}$ мм^3/Н*м и 0,28, соответственно, характерных для 32-слойного покрытия CrN/TiN.

При комбинированной обработке покрытия, осажденные на сталь в исходном состоянии и после азотирования (с нитридным слоем и без него), имеют близкие значения коэффициента износа. Однако результаты скретч-теста однозначно показывают, что покрытия на азотированном слое имеют значительно более высокую стойкость к разрушению и комбинированная обработка наиболее целесообразна в случаях приложения высоких нагрузок на поверхность штампового инструмента.

Заключение. Эффективность разных типов ионно-плазменной обработки для повышения износостойкости исследуемой штамповой стали Х12МФ, оцениваемая по абсолютному значению коэффициента износа, наиболее высокая после комбинированной обработки.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации по теме № FWRM-2022-0001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: учебник для высших технических учебных заведений. – М.: Машиностроение, 1990. – 528 с.
2. Leonov A.A., et al. Structure and properties of the surface layer of «Ti/SiC-ceramic» system irradiated by low-energy pulsed electron beam // Journal of Physics: Conference Series. – 2018. – V. 1115. – P. 032040.
3. Leonov A.A., et al. Improving the mechanical properties of SiC-ceramics by means of vacuum electron-ion-plasma alloying with titanium // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – V. 731. – P. 012015.
4. Leonov A.A., et al. Structure, phase composition, and mechanical properties of composites based on ZrO_2 and multi-walled carbon nanotubes // Inorganic Materials: Applied Research. – 2021. – V. 12. – P. 482–490.
5. Леонов А.А. и др. Влияние нановолокон Al_2O_3 на уплотнение, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе ZrO_2, полученных свободным вакуумным спеканием // Вопросы материаловедения. – 2020. – № 4 (104). – С. 132–143.
6. Леонов А.А. и др. Армированные одностенными углеродными нанотрубками композиты на основе ZrO_2, полученные свободным вакуумным спеканием // Письма о материалах. – 2021. – Т. 11., № 4. – С. 452–456.
7. Denisova Y., et al. Influence of nitrogen content in the working gas mixture on the structure and properties of the nitrided surface of die steel // 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE). – 2020. – P.522-525.
8. Денисов В.В. и др. Осаждение многослойного покрытия в газометаллическом пучково-плазменном образовании при низком давлении // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2021. – Т. 64., № 1 (757). – С. 125–129.

УДК 544.556.1

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ВОЗДУХОМ ПРИ РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА

А.В. Лещик

Научный руководитель: д.х.н., г.н.с. С.В. Кудряшов

Институт химии нефти СО РАН,

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

E-mail: ms.leshzchik7@mail.ru

REGULARITIES OF OXIDATION OF BENZENE WITH AIR AT DIFFERENT TEMPERATURES OF A PLASMA-CHEMICAL REACTOR

A.V. Leshchik

Scientific Supervisor: Dr. S.V. Kudryashov

Institute of petroleum chemictry SB RAS, Russia, Tomsk, ave. Akademicheskiy 4, 634055

E-mail: ms.leshzchik7@mail.ru

Abstract. *Direct oxidation of benzene to phenol in the non-thermal barrier discharge plasma by air under conditions which enable the effective removal of reaction products from the discharge zone is demonstrated. It is established that control both the conversion of benzene and composition of the products mixture can be managed by changing the temperature of the reactor. The probable mechanism of the process is proposed.*

Введение. В настоящее время для синтеза фенола из бензола преимущественно используют кумольный метод. Несмотря на его повсеместное применение, ряд его недостатков делает актуальными поиски его альтернативного получения. Перспективным является прямое окисление бензола в фенол в низкотемпературной плазме барьерного разряда (БР) [1], однако ряд принципиальных проблем сдерживает его реализацию. В первую очередь, это обусловлено низкой селективностью процессов, протекающих в объёме низкотемпературной плазмы, и образованием отложений на поверхности электродов реактора, и связано с недостатком данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений в электрических разрядах. В связи с этим изучение способа прямого окисления бензола в фенол в плазме БР является актуальной задачей.

В данной работе приведены результаты изучения закономерностей прямого окисления бензола в фенол в плазме БР при различной температуре плазмохимического реактора.

Экспериментальная часть. Эксперименты проведены на установке (рисунок 1) с вертикально расположенным проточным плазмохимическим реактором [2]. Реактор представляет из себя две стеклянных коаксиально расположенных трубки, в зазор между которыми перистальтическим насосом подаётся бензол и компрессором нагнетается воздух. Стенки реактора термостатируются. Температуру стенок реактора регулировали в пределах от 10 °C до 40 °C, что соответствовало диапазону начальных концентраций паров бензола в исходной смеси $2{,}0\cdot10^{-4}$–$7{,}3\cdot10^{-4}$ г/см^3. Во всех экспериментах объёмный расход бензола составлял 0,26 см^3/мин, воздуха – 60 см^3/мин. Время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора составило 10,5 с. Пары бензола, попадая на стенки реактора, конденсируются

на их поверхности и образуют плёнку жидкого бензола. Продукты окисления бензола растворяются в этой плёнке и стекают в приёмник. Смесь полученных продуктов окисления бензола была проанализирована методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

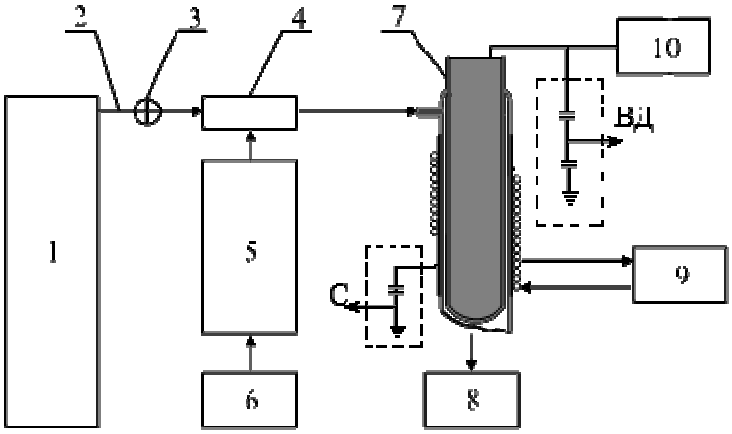


Рис. 1. Схема экспериментальной установки с плазмохимическим реактором

1 – газовый баллон; 2 – газовая линия; 3 – регулировочный вентиль; 4 – смеситель; 5 – испаритель; 6 – перистальтический насос; 7 – реактор; 8 – приёмник; 9 – термостат; 10 – высоковольтный генератор; ВД – высоковольтный делитель напряжения; С – ёмкостной шунт

Результаты. При окислении бензола воздухом в БР при различной температуре реактора было установлено (рисунок 2), что с её ростом с 10 °С до 40 °С конверсия бензола возрастает с 0,4 % мас. до 0,5 % мас. (энергозатраты при этом незначительно снижаются).

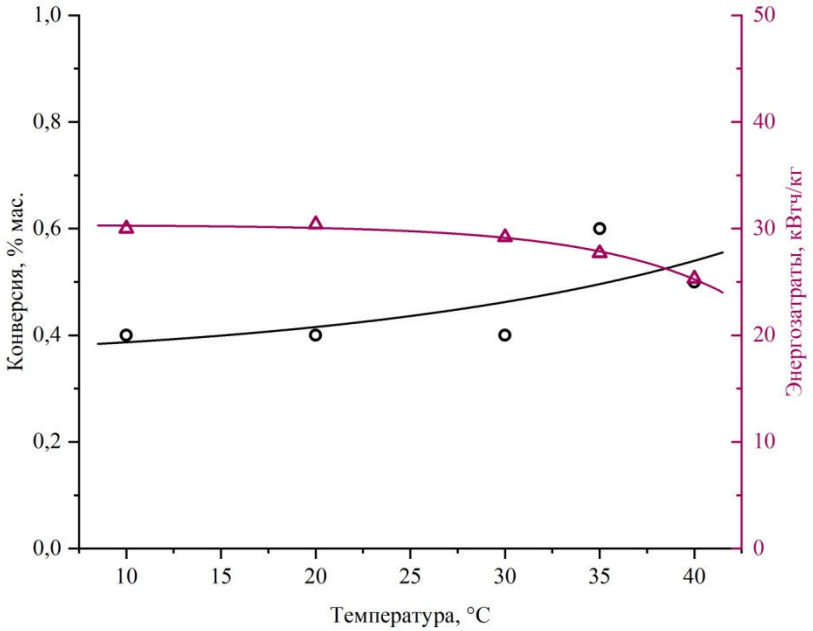


Рис. 2. Зависимость конверсии бензола от температуры реактора при его окислении воздухом в БР

Изучена зависимость содержания фенола, гидрохинона и пирокатехина в смеси продуктов окисления бензола от температуры реактора (рисунок 3). Установлено, что при самой низкой температуре реактора в смеси продуктов окисления бензола содержание двухатомных фенолов больше, чем при самой высокой температуре исследованного диапазона. В частности, содержание гидрохинона

возрастает в 4 раза. При этом содержание фенола в целом слабо подвержено влиянию температуры проведения процесса.

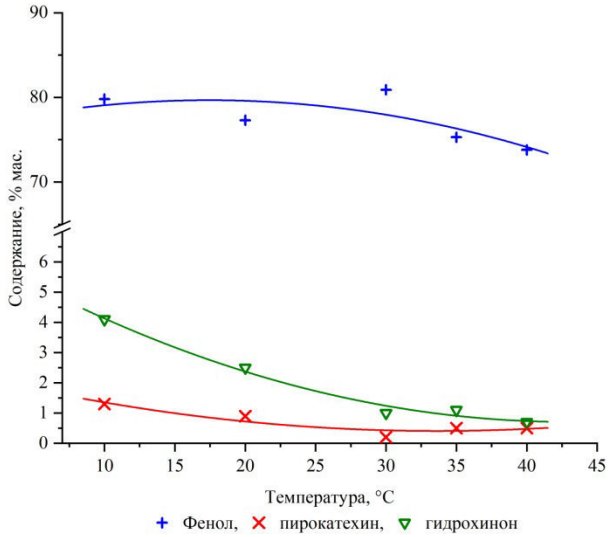


Рис. 3. Зависимость содержания фенола, гидрохинона и пирокатехина в смеси продуктов окисления бензола от температуры плазмохимического реактора при его окислении воздухом в БР

Заключение. Изучены закономерности прямого окисления бензола в фенол воздухом в плазме БР при различной температуре плазмохимического реактора. Основным продуктом синтеза является фенол, а также в незначительном количестве двухатомные фенолы (гидрохинон и пирокатехин). Показано, что контроль температуры реактора в процессе окисления бензола в плазме БР целесообразен для управления как величиной конверсии бензола, так и составом продуктов реакции.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН на 2021–2025 г. (проект 121031500049-8), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ascenzi D. Franceschi P., Guella G., Tosi P. Phenol production in benzene/air plasmas at atmospheric pressure. Role of radical and ionic routes // Journal of physical chemistry A. –2006. – V. 110. – No. 25. – P. 7841–7847.
2. Kudryashov S.V. Ochered'ko A.N., Ryabov A.Yu., Shchyogoleva G.S. Oxidation of propylene with oxygen and air in a barrier discharge in the presence of octane // Plasma chemistry and plasma processing. – 2011. – V. 31. – P. 649–661.

УДК 546.41 + 547-31/-39

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОСОВМЕСТИМЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА НАПОЛНЕНЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОМ

Д.Н. Лыткина, Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев
Научный руководитель: 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.

SYNTHESIS AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF BIOCOMPATIBLE POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS FILLED WITH HYDROXYAPATITE

D.N. Lytkina, R.T. Sadykov, A.A. Chernyshev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050
E-mail: darya-lytkina@yandex.ru

Abstract. *The influence of establishing the influence of the concentration of PVA and hydroxyapatite obtained in the presence of PVA on the properties of the cryogel of the HA-PVA composite cryogel is considered. As a result of the studies, it was found that the melting temperature and elastic modulus of HA-PVA composite cryogels are affected not only by the concentration of the polymer component, but also by the time of mixing the reaction mixture.*

Введение. Одна из ключевых практических задач регенеративной медицины – создание материалов-заменителей тканей, с соответствующими механическими свойствами, микроструктурой, способствующей прикреплению, росту клеток и образованию новой костной ткани. Используемые на сегодняшний день имплантаты для восстановления костной ткани в основном изготавливаются из металлических и керамических нерезорбирумых материалов, которые требуют повторного оперативного вмешательства для их удаления. Отсутствие биосовместимости вызывает дискомфорт для пациента, и, более того, может приводить к остеолизису, снижая качество жизни носителя имплантата. Несмотря на прогресс в развитии биомедицинского материаловедения, на сегодняшний день в клинической практике отсутствуют резорбируемые имплантаты для реконструкций костной ткани с прогнозируемыми физико-химическими свойствами [1]. Одним из вариантов решения этой задачи может стать разработка новых материалов на основе гидроксиапатита, который стимулирует остеосинтез, включенного в полимерную матрицу. Гидроксиапатит является одним из самых подходящих веществ для использования его в качестве основного компонента материала для восстановления костной ткани, его в составе кости содержится от 50 до 95 % [2]. Полимерной матрицей может выступать криогель на основе поливинилового спирта (ПВС), т.к. он обладает всеми требуемыми свойствами для таких материалов – он биосовместим, обладает упругостью, может принимать форму дефекта. Криогели являются одними из биоматериалов с трехмерной каркасной структурой, в которые могут быть включены клетки в соответствии с потребностями в клинических исследованиях тканевой инженерии. Благодаря их макропористости, криогели обеспечивают подходящую среду для передачи клеток, инфильтрации и неоваскуляризации [3].

Целью работы является установление влияния концентрации ПВС и гидроксиапатита, полученного в присутствии ПВС, на свойства криогеля композиционного криогеля ГА-ПВС.

Экспериментальная часть. Композиционные материалы были получены добавлением раствора фосфорной кислоты в суспензию, состоящую из гидроксида кальция в растворе поливинилового спирта с последующими стадиями перемешивания реакционной смеси и дальнейшим замораживанием-оттаиванием в температурном интервале −20…+20 °С. Компоненты для получения гидроксиапатита использовались в стехиометрическом соотношении согласно уравнению реакции:

$$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 \rightarrow Ca_{10}(PO)_6(OH)_2 + 18H_2O$$

Количество гидроксиапатита составляет 4 масс.% от массы всей смеси. Концентрация раствора поливинилового спирта варьировалась в пределах 5-15 масс.%.

Измерение прочности на сжатие и расчёт модуля упругости производили на установке, собранной на базе Arduino Board Mega 2560 и тензодатчика при деформации образца 20 %. Измерение температуры плавления определяли как момент, когда металлическая сфера, помещенная на гель, уходила в расплав.

Результаты. На рисунке 1 показано, что с ростом концентрации поливинилового спирта в материале, происходит значительное увеличение модуля упругости от 18,85 кПа для 5 % ПВС до 395 кПа для 15 % ПВС соответственно, т.е. возрастает в 21 раз.

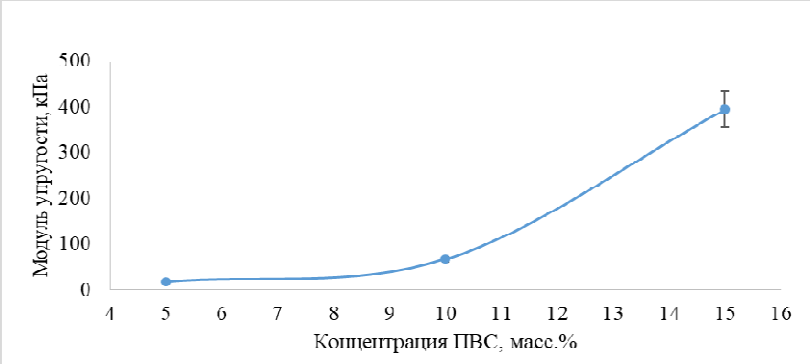


Рис. 1. Влияние концентрации ПВС на модуль упругости композиционных материалов ГА-ПВС

Также установлено, что концентрация поливинилового спирта оказывает существенное влияние на температуру плавления материала (рисунок 2). С ростом концентрации ПВС температура плавления повышается от 67 °С для 5 % ПВС до 85 °С для 15 % ПВС соответственно. Что объясняется усиление межмолекулярных взаимодействий между гидроксильными группами поливинилового спирта в процессе синтеза материала.

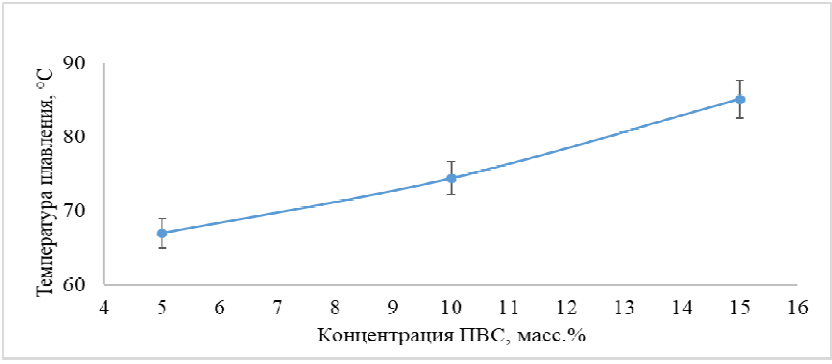


Рис. 2. Влияние концентрации ПВС на температуру плавления композиционных материалов ГА-ПВС

При увеличении времени синтеза от 2 до 20 часов показало увеличение модуля упругости и температуры плавления материала ГА-ПВС (10 %), что может свидетельствовать о том, что на данные свойства влияет не только концентрация макромолекул (таблица 1). Ориентация функциональных групп макромолекул ПВС происходит уже в процессе перемешивания с формирующимся гидроксиапатитом, а не только в процессе замораживания/оттаивания.

Таблица 1

Влияние времени синтеза на модуль упругости и температуру плавления материала ГА-ПВС (10%)

Время синтеза, ч	Модуль упругости, кПа	$T_{пл}$, °C
2	180 ± 9	78,0 ± 0,3
20	395 ± 19	85,1 ± 0,4

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что на температуру плавления и модуль упругости композиционных криогелей ГА-ПВС оказывает влияние не только концентрация полимерной компоненты, но и время перемешивания реакционной смеси.

Работа выполнена при поддержке грантов президента российской федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук мк-2182.2022.1.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lytkina D.N. Fedorishin D.A. Kalachikova P.M. Plyaskina A.A. Babeshin A.R. Kurzina I.A. Cryo-Structured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis // Journal of Functional Biomaterials. – 2021, – Vol. 12, – P. 18.
2. Hench L.L. Bioceramics // Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81. – P. 1705–1728.
3. Hixon K.R.; Lu T.; Sell S.A. A comprehensive review of cryogels and their roles in tissue engineering applications // Acta Biomaterialia. – 2017. – Vol. 62, – P. 29–41.

УДК 669

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И ФАЗОВОГО СОСТАВА ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМЫ Ti-Al, ПОЛУЧЕННОГО EBM

Лю Юаньсюнь, Ху Чжэньфэн
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Ж.Г. Ковалевская
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: liuyuanx110@163.com

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF INTERMETALLIDES OF THE Ti-Al SYSTEM OBTAINED BY EBM

Yuanxun Liu, Zhenfeng Hu
Scientific Supervisor: Prof., Dr. Zh.G.. Kovalevskaya
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: liuyuanx110@163.com

Abstract. *In this paper the structure of samples obtained by the EBM method when aluminum wire was built up on a titanium substrate in order to obtain an intermetallic compound is studied.It is shown that TiAl and Al3Ti intermetallides with high nanohardness values were formed in the samples.*

Введение. Интерметаллические соединения титан-алюминий являются одними из наиболее перспективных металлов в области высокотемпературных стойких сплавов благодаря их низкой плотности, высокой жаропрочности и прочности по сравнению с основным материалом [1].

Использование технологии электронно-лучевого плавления (EBM) позволяет производить аэрокосмические материалы с превосходными свойствами. Технология EBM является одной из самых популярных коммерческих технологий в области аддитивного производства. Благодаря вакуумной среде, используемой в процессе производства, можно производить детали лучшего качества, в то время как структура и характеристики детали зависят от многих факторов, таких как уровень тока, положение точки подачи проволоки, скорость сканирования и др. [2].

В этой статье исследовано строение образцов, полученных методом EBM при наращивании алюминиевой проволоки на подложку из титана, с целью получения интерметаллидного соединения.

Экспериментальная часть. В работе использовалась установка электронно-лучевого плавления, разработанная Томским политехническим университетом (Томск, Россия), со следующими характеристиками: ускоряющее напряжение 40 КБ, вакуумное давление $5*10^{-3}$ Па, максимальный ток 200 мА, минимальный диаметр луча 150 мкм, площадь сборки 150*150 мм и мощность 6 кВт [3]. Экспериментальные образцы были изготовлены из алюминиевой проволоки диаметром 2 мм, марки СвА97 (99,97% Al). Роль подложки выполнял технически чистый титан марки ВТ1 (99,7% Ti).

Серия образцов была напечатана при силе тока 6,5 мА, 8 мА и 9,5 мА и точке подачи проволоки 1,5 мм, а также при точках подачи проволоки 1,5 мм, 2,0 мм и 3,5 мм и силе тока 8 мА.

Металлографический анализ поперечных шлифов образцов проводился на оптическом микроскопе Zeiss Axiovert 200 M. Нанотвердость и модуль упругости измерялись на приборе NANO Hardness Tester NHT-S-AX-000X С нагрузкой 250 Н.

Рентгеновские съемки осуществлялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (Буревестник, Россия) в CoKα-излучении. Съемка осуществлялась в симметричной геометрии по схеме Брегга-Брентано.

Результаты эксперимента. На основе металлографического анализа полученных образцов было определено, что проволока может получить достаточную энергию, когда значение тока находится в диапазоне 6.5-9.5 мА, но по мере увеличения тока большее количество передаваемой энергии способствует формирование большей по объему ванны расплава. Это приводит к большему взаимодействию жидкого алюминия с титановой подложкой, образуя больше интерметаллида. Исходя из этого, был выбран режим получения образцов для дальнейшего исследования – ток электронного пучка 9,5 мА, расстояние между точками подачи проволоки – 3,5 мм.

Как видно на рисунке 1, полученный образец имеет четкие границы между алюминием сверху и титаном снизу, между которыми металлический материал образует интерметаллическое соединение.



Рис. 1. Оптическое изображения образца, полученного при токе 9.5 мА и расстоянием между точками подачи проволоки – 3,5 мм

На рисунке 2 показана дифрактограмма интерметаллидного слоя образца. Как можно видеть, фазовый состав соответствует фазам Al3Ti, TiAl и $TiAl_2O_5$. Кристаллические решетки фаз Al_3Ti и TiAl относятся к тетрагональной сингонии, в то время как решетка $TiAl_2O_5$ относится к ромбической сингонии. Объемная доля фазы Al_3Ti составила 20%, TiAl – 74% и $TiAl_2O_5$ – 6%. Результаты измерения микротвердости в рисунке 3.

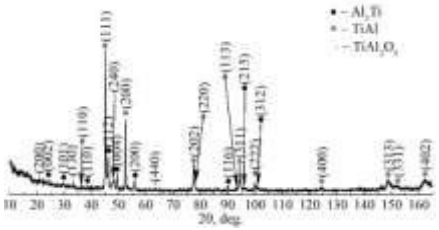
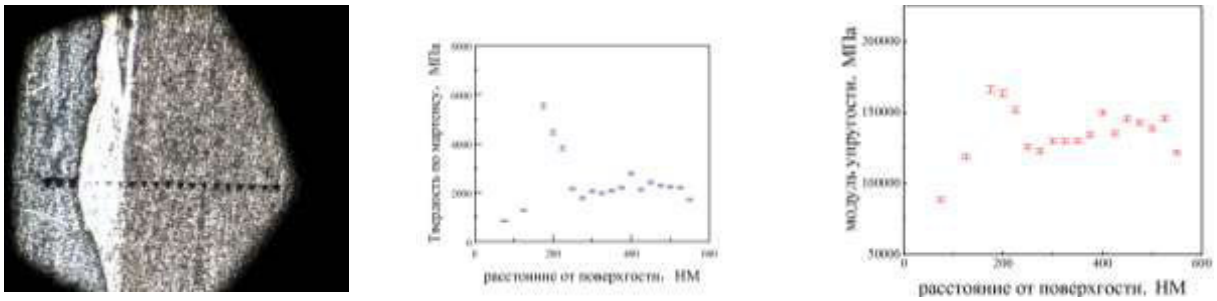


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма с выполненной идентификацией фаз образца Ti-Al

На основании экспериментальных данных видно, что детали, изготовленные по технологии EBM, обладают замечательными физическими свойствами, с модулем упругости 87023,71 МПа и твердостью 901,06 МПа для чистого алюминия и 134626,3 МПа и твердостью 2154,0 МПа для титана, по сравнению с интерметаллическим соединением титан-алюминий, которое имеет модуль упругости 87023,71 МПа и твердость 901,06 МПа. значения значительно выше - 286055,0 МПа и 8179,0 МПа соответственно. Таким образом, что в процессе производства образуются новые фазы, совершенно отличные от титана и алюминия, и этот результат согласуется с результатами экспериментов по рентгеновской дифракции, т.е. новыми образующимися фазами являются TiAl и Al_3Ti.



(а) (б) (в)

Рис. 3. Оптическое изображение исследуемого образца с отпечатками нанотвердомера (а), график изменения значений модуля упругости (б) и значений нанотвердости (в)

Заключение. В данном исследовании были получены титан-алюминиевые интерметаллические соединения на основе технологии электронно-лучевой плавки при разных силах тока.

Проведен рентгенофазовый анализ образцов, показано, что в образцах образовались интерметаллиды TiAl и Al_3Ti, имеющие высокие значения нанотвердости. А появление $TiAl_2O_5$ в результатах может быть связано с проблемой вакуумной среды или с образованием оксидов в контакте с воздухом, когда проводилось шлифование поверхности.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержано проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Murr L.E. et al. Microstructures and mechanical properties of electron beam-rapid manufactured Ti–6Al–4V biomedical prototypes compared to wrought Ti–6Al–4V // Materials characterization. – 2009. – V. 60. – №. 2. – P. 96-105.
2. Li N. et al. Progress in additive manufacturing on new materials: A review // Journal of Materials Science & Technology. – 2019. – V. 35. – №. 2. – P. 242-269.
3. Pushilina N.S. et al. Beam Current Effect on Microstructure and Properties of Electron-Beam-Melted Ti-6Al-4V Alloy // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2019. – V. 28. – №. 10. – P. 6165-6173.

УДК 546.05

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОДУКТОВ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ТИТАН-ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

А.Е. Матвеев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.С. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: cool.mr.c@mail.ru

STRUCTURAL-PHASE STATE OF PRODUCTS OF THE EXOTHERMIC REACTION TITANIUM-POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

A.E. Matveev
Scientific supervisor: Prof., Dr. A.S. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Ave., 634050
E-mail: cool.mr.c@mail.ru

Abstract. *Plastic pollution is one of the most pressing environmental problems, and a huge amount of effort and money is directed towards solving it. The main component of all plastic materials (CxHy) is carbon. In the present study the phase composition and structure of the reaction products Ti + C10H8O4 (polyethylene terephthalate) are studied. It is established that the phase composition of the reaction products depends on the concentration of plastic chips in the initial mixture. Increase of the plastic in the mixture to 35 wt. % leads to the formation of pure titanium carbide, the average particle size of which is 1.2 microns. The results obtained will help create the basis for the development of a fundamentally new, cost-effective technology for processing plastic waste into carbides and carbide-containing materials.*

Введение. Активное загрязнение окружающей среды бытовыми отходами стало одной из главных мировых проблем, на решение которой направлено огромное количество усилий и финансовых ресурсов [1-3]. Наибольшие проблемы вызывают пластиковые отходы [4]. Только 9-14% всех пластиковых отходов перерабатывается или утилизируется. Остальная часть попадает на свалки, загрязняя окружающую среду, что приводит к катастрофическим последствиям. Основным компонентом всех пластиковых материалов (CxHy) является углерод. Имеет смысл рассматривать пластик как углеродсодержащее сырье, которое может быть использовано в химической промышленности для получения таких неорганических соединений, как карбид титана (TiC). Этот материал применяется в различных областях промышленности: жаропрочные материалы, керамика, легированные компоненты, пористые материалы, абразивные основы [5].

Цель работы - исследование фазового состава и структуры продуктов реакции Ti + $C_{10}H_8O_4$ (полиэтилентерефталат).

Экспериментальная часть. В качестве углеродсодержащего сырья использовали хлопья полиэтилентерефталата ($C_{10}H_8O_4$), полученные измельчением пластиковых отходов (ПЭТ-бутылок). Полученные хлопья смешивались с порошком Ti ($\delta \leq 280$ мкм), концентрация пластика в смеси равна 20,

25, 35 масс.%. Полученную смесь нагревали в металлической емкости до температуры 200-250 °С. После расплавления пластиковых хлопьев компоненты перемешивали до образования однородной массы, которую протирали через сито (фракция 1 мм) до получения гранул одинакового размера. Из полученных гранул прессовались образцы диаметром 23 мм, которые помещались в реактор закрытого типа. Реактор вакуумировался и заполнялся аргоном до давления 2 атм, инициирование реакции синтеза (горения) осуществлялось путем локального нагрева верхней поверхности образца молибденовой спиралью.

Результаты. Результаты рентгенофазового анализа продуктов реакции Ti + $C_{10}H_8O_4$ представлены в таблице 1. Установлено, что продукты реакции смесей Ti + 20 масс. % $C_{10}H_8O_4$ и Ti + 25 масс. % $C_{10}H_8O_4$ содержат фазы карбида и оксикарбида титана. Увеличение концентрации пластика от 20 до 25 масс. % приводит к снижению доли оксикарбида титана в продуктах реакции от 50 до 18 масс. %. Увеличение содержания пластика в исходной смеси до 35 масс.% приводит к образованию чистого карбида титана.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа продуктов реакции Ti + $C_{10}H_8O_4$

Смесь	**Фазовый состав продуктов**	**Содержание, масс. %**
Ti + 20 масс. % $C_{10}H_8O_4$	TiC_225	50
	TiCO_225	50
Ti + 25 масс. % $C_{10}H_8O_4$	TiC_225	82
	TiCO_225	18
Ti + 35 масс. % $C_{10}H_8O_4$	TiC_225	100

Рисунок 1 демонстрирует РЭМ изображение продуктов реакции смеси Ti + 35 масс. % $C_{10}H_8O_4$. По результатам рентгенофазового анализа, а также элементного анализа локальных областей структуры установлено, что продукты реакции Ti + 35 масс. % $C_{10}H_8O_4$ состоят из частиц карбида титана, средний размер которых равен 1,2 мкм.

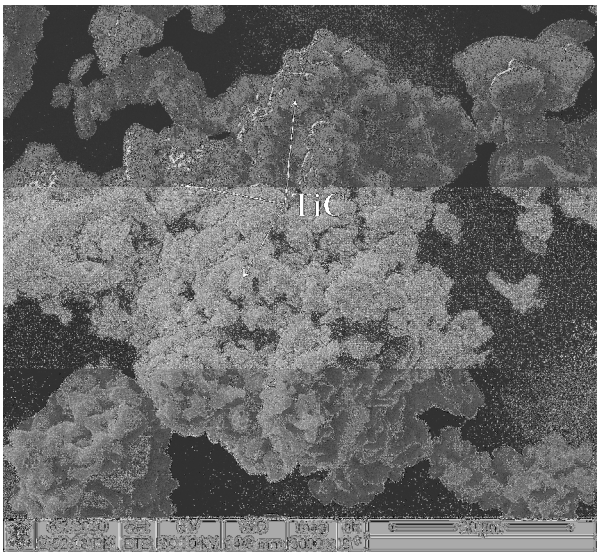


Рис. 1. РЭМ-изображение продукта реакции Ti + 35 масс. % $C_{10}H_8O_4$

Заключение. Исследованы фазовый состав и структура продуктов реакции Ti + $C_{10}H_8O_4$ (полиэтилентерефталат). Установлено, что фазовый состав продуктов зависит от концентрации

пластиковой стружки в исходной смеси. Увеличение содержания пластика в смеси до 35 масс. % приводит к образованию чистого карбида титана, средний размер частиц которого равен 1,2 мкм. Полученные результаты помогут создать основу для разработки принципиально новой, экономически эффективной технологии переработки пластиковых отходов в карбиды и карбидсодержащие материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fayiga A.O., Ipinmoroti M.O., Chirenje T. Environmental pollution in Africa //Environment, development and sustainability. – 2018. – V. 20. – №. 1. – P. 41-73.
2. Gutberlet J., Uddin S. M. N. Household waste and health risks affecting waste pickers and the environment in low-and middle-income countries // International journal of occupational and environmental health. – 2017. – V. 23. – №. 4. – P. 299-310.
3. Hill M.K. Understanding environmental pollution. – Cambridge University Press, 2020.
4. Miandad R. et al. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil //International biodeterioration & biodegradation. – 2017. – V. 119. – P. 239-252.
5. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов // Машиностроение. – 2007. – С. 567.

УДК 544.723.21

КОМПОЗИТ MIL-100(Fe)/ДИАТОМИТ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕНОЛА

П.А. Мацкан, Е.В. Евдокимова
Научный руководитель: к.х.н. Г.В. Мамонтов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: pmackan2002@gmail.com

A MIL-100(Fe)/DIATOMITE COMPOSITE FOR PHOTOCATALYTIC DESTRUCTION OF PHENOL

P.A. Matskan, E.V. Evdokimova
Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: pmackan2002@gmail.com

Abstract. *Two MIL-100(Fe)/diatomite composites (with a surface area of 441 and 322 m^2/g and pore volume of 0.31 and 0.21 cm^3/g respectively) were synthesized by the assembly of MIL-100(Fe) metal-organic frameworks inside wide pores of diatomite. It was shown that synthesized composites are characterized with hierarchical pore structure. The study of adsorption and catalytic activity showed that the samples can be used as adsorbents for removal of volatile organic compounds from air and catalysts in the Fenton reaction for deep oxidation of aromatic compounds.*

Введение. Сегодня наиболее эффективными и перспективными в решении проблем очистки воды и воздуха от загрязнителей являются подходы, в которых применяются сорбционные и каталитические материалы. В качестве эффективного сорбента в таких подходах, благодаря высокой удельной поверхности и большому объему пор, может быть использован металлорганический координационный полимер MIL-100(Fe). Более того, из-за наличия ионов железа MIL-100(Fe) проявляет фотокаталитическую активность в реакции Фентона. При добавлении H_2O_2 протекает реакция с Fe(II), в результате которой образуется большое количество •OH радикалов, которые могут разлагать органические загрязнители [1]. Однако, однородная микропористая структура MIL-100(Fe) является причиной возникновения диффузионных ограничений при транспорте молекул газа и жидкости к активным центрам сорбции или катализа, что снижает эффективность работы таких материалов. Для устранения этих недостатков MIL-100(Fe) может быть нанесен на первичный высокопористый носитель, в частности на диатомит — природный материал, который представляет собой оксид кремния со сложной мезо-макропористой структурой (>50 нм) из однородных, взаимопроникающих каналов.

В связи с этим, **целью данной работы** является синтез металлорганического координационного полимера MIL-100(Fe), нанесенного на диатомит, исследование его текстурных характеристик, сорбционной и каталитической активности в нейтрализации ароматических соединений.

Экспериментальная часть. Композиты получали направленным ростом частиц MIL-100(Fe) в порах и на поверхности диатомита. Для синтеза был взят коммерческий диатомит компании «Квант» (Россия).

Композит MIL-100(Fe)/диатомит_1 получали гидротермальным одностадийным методом. Для этого раствор нитрата железа (5,3027 г в 11 мл H_2O) и тримезиновую кислоту добавляли к 10 г диатомита, перемешивали и выдерживали в стальном автоклаве при 160 °С в течение 12 ч. Полученный образец промывали водой и этанолом, затем подвергали сушке при 120 °С в течение 12 часов.

Для получения MIL-100(Fe)/диатомит_2 10 г диатомита пропитывали раствором нитрата железа (5,3027 г) по влагоемкости и сушили при 70°С. После, к пропитанному нитратом железа диатомиту приливали раствор тримезиновой кислоты, полученную смесь выдерживали в стальном автоклаве при 160°С в течение 12 ч. Полученный образец промывали водой и этанолом, затем подвергали сушке.

Пористую структуру образцов исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на анализаторе удельной поверхности и пористости 3Flex (Micromeritics, США). Для измерения сорбционной емкости по отношению к парам толуола заранее дегазированные образцы помещали в эксикатор с насыщенными парами толуола и выдерживали до насыщения образцов парами толуола. Сорбционную емкость определяли по изменению массы образцов.

Каталитические свойства полученных образцов исследовали в модельной реакции окисления фенола в водном растворе перекисью водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении под УФ-облучении на различных катализаторах, а также без катализатора [2, 3]. Изменение концентрации фенола фиксировалось с помощью спектрофлуориметра Solar CM2203 (SOLAR, Беларусь) в диапазоне волн от 275 до 380 нм, при длине волны возбуждения 270 нм, размер щели 2 нм. Для расчета конверсии фенола проводили калибровку в рабочем диапазоне концентраций.

Результаты. Изотермы адсорбции-десорбции азота для диатомита (рисунок 1(а)) указывают на наличие крупных мезопор в его структуре. Изотерма адсорбции-десорбции азота для полученных образцов указывает на наличие в структуре композитов как микропор MIL-100(Fe), так и мезопор диатомита, что указывает на их иерархическую пористую структуру композитов: наличие широких пор размером более 50 нм и поры размером 0.6-4 нм (рисунок 1 (б).

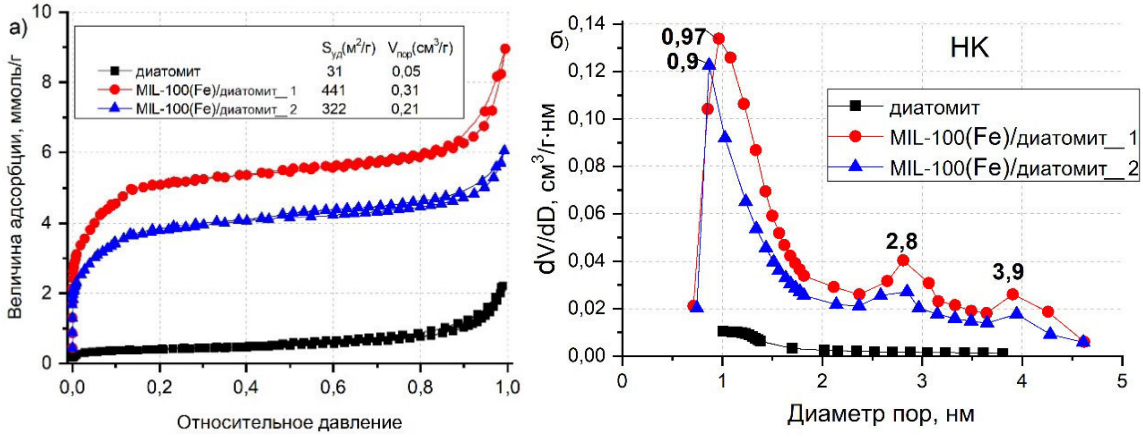


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота для исследуемых образцов (а) и соответствующие дифференциальные распределения пор по размерам (метод Horward-Kawazoe) (б)

Полученные MIL-100(Fe)/диатомит композиты характеризуются относительно высокой величиной удельной поверхности и объема пор (441 $м^2$/г и 0,31 $см^3$/г для образца MIL-100(Fe)/диатомит_1 и 322 $м^2$/г

и 0,21 см^3/г, для MIL-100(Fe)/диатомит_2) и имеют относительно высокую сорбирующую способность по отношению к толуолу (а = 254 и 160 мг/г), что выше значений сорбционной емкости для некоторых классических микропористых и мезопористых сорбентов [4].

На рисунке 2 представлена схема фотоокисления фенола на синтезированных катализаторах по реакции Фентона. С течением времени при проведении каталитического эксперимента в присутствии MIL-100(Fe) или композитов на его основе, концентрация фенола уменьшалась до полного его исчезновения.

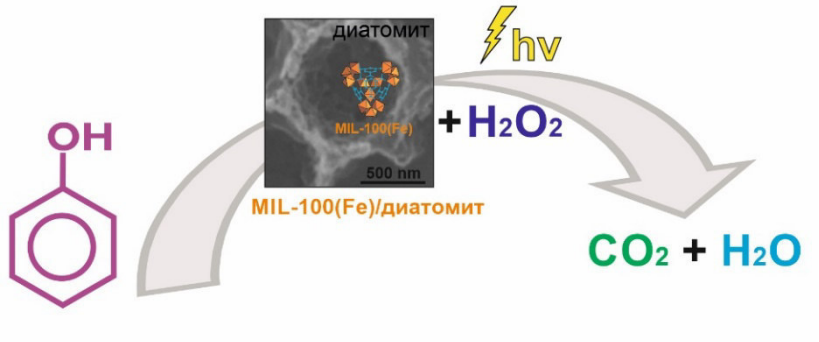


Рис. 2. Схема фотокисления фенола в реакции Фентона в присутствии MIL-100(Fe)/диатомит

Заключение. Таким образом, методом гидротермального синтеза были получены MIL-100(Fe)/диатомит композиты с иерархической пористой структурой (микро- мезо- и макропоры). Значения их удельной поверхности и объема пор составили 441 м^2/г и 0,31 см^3/г для образца MIL 100(Fe)/диатомит_1 и 322 м^2/г и 0,21 см^3/г, для MIL-100(Fe)/диатомит_2. Материалы показали относительно хорошую сорбирующую способность по отношению к парам толуола (а = 254 и 160 мг/г), а значит, могут быть использованы в качестве сорбентов для ЛОС (толуола). Композиты могут выступать в качестве катализаторов разложения ароматических соединений (фенола) в реакции Фентона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-43-700008 р_а)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Du C., Zhang Y., Zhang Z., Zhou L., Yu G., Wen X., et al. Fe-based metal organic frameworks (Fe-MOFs) for organic pollutants removal via photo-Fenton: A review // Chemical Engineering Journal. – 2022. – Vol. 431. – P. 133932.
2. Mohammadifard Z., Saboori R., Mirbagheri N. S., & Sabbaghi S. Heterogeneous photo-Fenton degradation of formaldehyde using MIL-100 (Fe) under visible light irradiation // Environmental Pollution. – 2019. – Vol. 251. – P. 783-791.
3. Chávez A. M., Rey A., López J., Álvarez P. M., Beltrán F. J. Critical aspects of the stability and catalytic activity of MIL-100 (Fe) in different advanced oxidation processes // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 255. – P. 117660.
4. Evdokimova E. V., Matskan P. A., Mamontov G. V. MIL-100(Fe)/Diatomite Composite with Hierarchical Porous Structure for Sorption of Volatile Organic Compounds // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2022. – Vol. 96. – P. 171-178.

УДК 543.544.33

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЛЯНЫХ ЭКСТРАКТОВ ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ ХВОЙНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.Е. Мудрикова, Н.В. Понарин
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

INVESTIGATION OF OIL EXTRACTS OF CONIFEROUS TREE GREENS BY GAS CHROMATOGRAPHY

A.E. Mudrikova, N.V. Ponarin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

Abstract. *In this work, the chromatographic conditions for the separation of key and minor components of coniferous greenery oil extracts were developed. A method for the quantitative determination of key components in oil extracts was developed and their quantitative content in the presented samples was determined. The quantitative distribution of the target components (borneol, bornyl acetate) by fractions was investigated.*

Введение. Высокими перспективами обладают вещества растительного происхождения, обладающие низкой токсичностью и высокой биологической активностью. Примером таких препаратов могут служить препараты на основе камфоры, используемые в медицине в качестве аналептических средств. При изготовлении препаратов для внутреннего применения используют D- и L-камфору. Основным сырьём для получения L-камфоры является масло пихты сибирской (Abies sibirica). Содержащийся в масле борнилацетат омылением переводят в борнеол, который затем окисляют в камфору [1].

Борнилацетат — сложный эфир уксусной кислоты и борнеола, который является производным терпенов. Борнилацетат представляет собой кристаллы или жидкость в зависимости от температуры окружающей среды (температура плавления от 27 ^{o}C до 29 ^{o}C); является гидрофобным, имеет хвойно-камфорный запах. Борнеол также является гидрофобным, обладает хвойно-камфорным запахом, но отличается от борнилацетата температурой плавления (от 208 ^{o}C до 209 ^{o}C).

В настоящее время представляет интерес получение борнилацетата и борнеола из пихтового масла в виде сухого порошка для дальнейшего приготовления лекарственных средств и получения полусинтетической камфоры. Таким образом, целью данной работы является качественный и количественный анализ масляных экстрактов древесной зелени хвойных пород методом газовой хроматографии и газовой хромато-масс-спектрометрии.

Оборудование, реактивы и материалы. Весы неавтоматического действия GR-200; газовый хроматомасс-спектрометр GCMS - QP2020, Shimadzu Corporation; газовый хроматограф «Хроматэк-Кристалл 5000.2», № 254326, 2012; дозатор автоматический жидкостный ДАЖ 2М, №610373;

Экспериментальная часть. Масляный экстракт зелени хвойных пород получен в процессе углекислотной экстракции в докритических условиях, затем разделён по фракциям с помощью паровой и прямой дистилляции. В результате было получено 14 масляных фракций, сухой кристаллический порошок и кубовый остаток.

Основным методом исследования растительных экстрактов, содержащих борнилацетат и борнеол является газовая хроматография. Существует ГОСТ ISO 10869-2015 на анализ масла эфирного пихты сибирской [2]. Однако, хроматограммы воспроизведённые по представленным условиям газохроматографического анализа не дают разрешения хроматографических пиков борнилацетата и изоборнилацетата, что затрудняет количественный анализ компонентов.

Учитывая важность хроматографического разделения пиков борнилацетата и изоборнилацетата, подобрали условия разделения на полярной колонке на основе модифицированного полиэтиленгликоля. Для увеличения разделяющей способности выбранной системы подобрали градиентный температурный режим. Подобранные условия позволили получить достоверное разделение. Типичная хроматограмма исследуемых образцов представлена на рисунке 1.

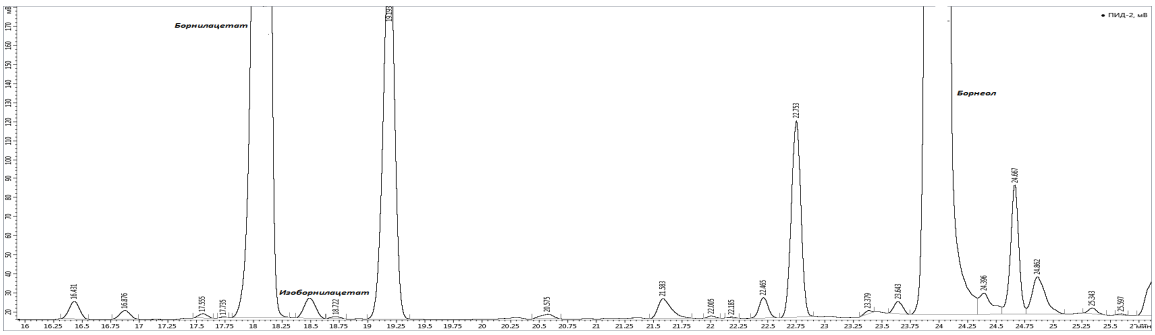


Рис. 1. Увеличенный фрагмент типичной хроматограммы масляной фракции (3-14)

Для установления количественного содержания ключевых компонентов фракций разработан способ количественного анализа с использованием внутреннего стандарта, изложенный в [3], поскольку предложенный в ГОСТ метод внутренней нормализации не позволяет устанавливать содержание компонентов с требуемой точностью. Разработанный способ позволяет определять содержание компонентов во всём интервале их возможного содержания в пробе.

Результаты. Качественный анализ масляных фракций проводили методом газовой хромато-масс-спектрометрии согласно библиотеке The NIST-14 Mass Spectral Library в диапазоне m/z = 40-280. На хроматограммах образцов (по общему ионному току) наблюдается серия хроматографических пиков, среди которых обнаружили целевые пики борнеола и его сложных эфиров: t_R = 15,9 мин (борнилацетат), t_R = 16,2 мин (изоборнилацетат), t_R = 21,0 мин (борнеол).

Результаты количественного распределения ключевых компонентов в масляных фракциях, кристаллическом порошке и кубовом остатке представлены на рисунке 2.

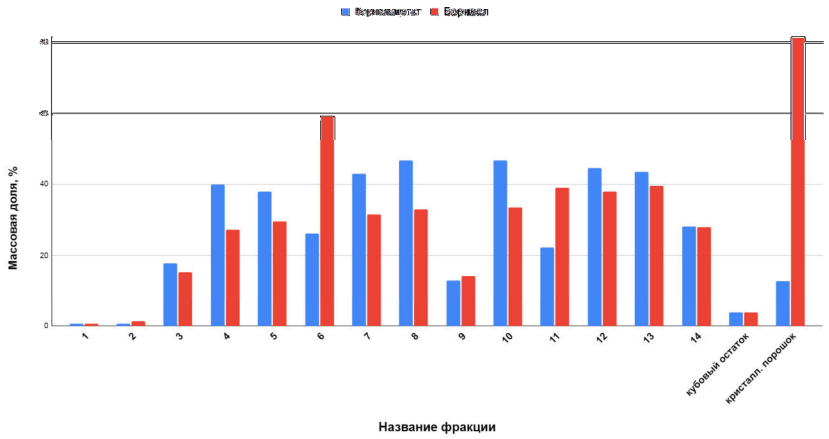


Рис. 2. График количественного распределения борнеола и борнилацетата в представленных образцах

Наибольшее содержание борнеола отмечено в кристаллическом порошке (81,5%), наибольшее содержание борнилацетата - во фракциях 8 (46,6%) и 10 (46,6%). Учитывая полученные данные, необходимо улучшение условий дистилляции масляного экстракта, поскольку ключевые компоненты в значительном количестве распределяются между несколькими фракциями. Однако, даже эти условия позволяют получить кристаллический порошок со значительный массовой долей борнеола.

Заключение. В ходе выполнения работ разработаны хроматографические условия, обеспечивающие разделение ключевых и минорных компонентов экстрактов из хвойного сырья. Разработан способ количественного определения ключевых компонентов и определено их количественное содержание. Методом газовой хромато-масс-спектрометрии проведена идентификация химического состава фракций. Исследовано распределение целевых компонентов по фракциям, что открывает возможности для комплексной переработки растительного сырья.

Работа выполнена совместно с компанией ООО "Солагифт" в рамках проектной части государственного задания Министерства науки и высшего образования России в сфере научной деятельности (проект № FSWM-2021-0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саратиков А.С. Камфора // Большая медицинская энциклопедия : в 30 т. / гл. ред. Б.В. Петровский. – 3 изд. – Москва : Советская энциклопедия, 1979. – Т. 10. Кабаков - Коалесценция. – 528 с.
2. ГОСТ ISO 10869-2015. Межгосударственный стандарт масло эфирное сибирской пихты (Abies sibirica Lebed). Технические условия : нац. Стандарт Рос. Федерации : дата введения 2016-07-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 12 с.
3. Заявка 2021138885 Российская Федерация, МПК G01N 30/02, G01N 30/18, G01N 30/94. Способ количественного определения борнеола и его сложных эфиров в масляном экстракте древесной зелени хвойных пород методом газовой хроматографии / Мудрикова А.Е., Понарин Н.В., Новиков Д.В. (РФ); заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет» (РФ); заявл. 27.12.2021; номер заявки W21081330 (РФ). – 8 с. : ил.

УДК 621.793.79:669.27

ВЛИЯНИЕ РАССТОЯНИЯ ДО ПОДЛОЖКИ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ КУБИЧЕСКОГО КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А. Насырбаев
Научный руководитель: профессор, д.т.н. А.А. Сивков
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: arn1@tpu.ru

EFFECT OF THE DISTANCE TO THE SUBSTRATE ON THE FORMATION OF A COATING FROM CUBIC TUNGSTEN CARBIDE BY THE PLASMA DYNAMIC METHOD

A. Nassyrbayev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Sivkov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: arn1@tpu.ru

Abstract. *The paper shows the possibility of obtaining coatings from cubic tungsten carbide by the plasma dynamic method. According to X-ray phase analysis, the coating consists mainly of cubic tungsten carbide (up to 97%), hexagonal modifications - W_2C and WC, also unreacted tungsten and carbon. The optimal location of the substrate relative to the cut of the graphite electrode-barrel was determined, which provides the maximum content of cubic tungsten carbide, as well as the largest deposition area, which amounted to 55÷65 mm.*

Введение. Одной из современных инженерных задач является увеличение срока службы и эксплуатационных характеристик промышленных изделий. В связи с чем широкое распространение получили технологии создания защитных покрытий, позволяющие улучшить коррозионную стойкость, износостойкость и механические свойства. Защитные покрытия нашли свое применение в различных областях производства для защиты рабочих инструментов, а также технических материалов, таких как медь, применяемой во множестве отраслях промышленности ввиду своих высоких электро- и теплопроводности, хорошей коррозионной стойкости и высокой температуры плавления. Однако использование меди в чистом виде ограничено как в нормальных, так и в высокотемпературных условиях ввиду плохих механических характеристик, таких как низкая твердость, предел прочности и ползучесть [1]. В связи с этим уделяется большое внимание повышению характеристик технических изделий из меди путем создания различных композитов, а также нанесением упрочняющих покрытий. Перспективным материалом для этих целей служит карбид вольфрама (WC), обладающий высокими значениями твердости, модуля Юнга и износостойкостью [2]. Среди фазовых модификаций карбида вольфрама выделяется кубическая фаза WC_{1-x}, обладающая повышенными механическим характеристиками [3]. Однако существующие методы получения покрытий из WC_{1-x} недостаточно эффективны.

Материалы и методы исследования. Получение покрытий из кубического карбида вольфрама WC_{1-x} производилось с использованием сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами (КМПУ). Прекурсорами выступали порошок вольфрама и углерод,

нарабатываемый в ходе электроэрозии с графитовых электродов. В рамках работы [4] по получению дисперсного WC_{1-x} было установлено, что наиболее оптимальными условиями формирования кубического карбида вольфрама в дисперсном виде (до 95 мас. %,) являются: зарядное напряжение U = 3,0 кВ; емкость накопителя С = 6,0 мФ; газовая среда – аргон (10^5 Па). С учетом полученных данных выбор оптимального расстояния от среза графитового электрода-ствола до подложки производился в этих условиях синтеза. Была произведена серия экспериментов, в ходе которой производилась оценка влияния расстояния от среза графитового электрода-ствола до подложки на фазовый состав получаемого покрытия. Все исследования выполнялись при использовании медных подложек с параметрами 50х50х4 мм.

Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuKα -излучение, счетчик-монохроматор Shimadzu CM-3121) без предварительной обработки. Идентификация фаз производилась по базе PDF4 (выпуск 2018 г.).

Результаты. В таблице 1 представлены основные энергетические параметры серии экспериментов, которые свидетельствуют о практически идентичных условиях проведения экспериментов, что позволяет исключить из оценки фазового состава получаемых покрытий влияние энергетики процесса.

Таблица 1

Исходные данные и энергетические параметры серии экспериментов по определению оптимального расстояния до подложки

№	$l_{ст\text{-}под}$, мм	Энергетические параметры экспериментов								
		Исходные пар-ры			Данные осциллографирования					
		C, мФ	$U_{зар}$, кВ	$W_с$, кДж	W, кДж	$t_{имп}$, мкс	$I_{макс}$, кА	$U_д$, кВ	$P_{макс}$, МВт	$P_{ср}$, МВт
1	**45**	6	3	27	17,93	300,0	96,4	1,2	120,5	59,8
2	**55**	6	3	27	18,61	310,0	97,2	1,3	126,8	60,0
3	**65**	6	3	27	18,71	310,0	96,4	1,3	122,7	60,4
4	**75**	6	3	27	18,41	310,0	96,4	1,4	133,9	59,4

В результате серии экспериментов были получены образцы покрытий, которые в последствие анализировались методами рентгеновской дифрактометрии. Данные количественного рентгенофазового анализа состава полученных покрытий приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты количественного рентгенофазового анализа покрытий, полученных в экспериментах с различным расстоянием от среза ускорителя до подложки

№	$l_{ст\text{-}под}$, мм	Исходные пар-ры			C/W	Состав покрытия по XRD, %				
		W	C	Σ		WC_{1-x}	C	W	W_2C	WC
1	**45**	0,506	0,012	0,518	0,36	84,10	0,65	5,40	9,38	0,47
2	**55**	0,507	0,014	0,521	0,42	**96,97**	0,75	0,84	1,03	0,41
3	**65**	0,507	0,012	0,519	0,36	**90,09**	2,09	2,61	4,79	0,42
4	**75**	0,507	0,015	0,522	0,45	63,98	0,49	6,75	28,35	0,42

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что наиболее приемлемые покрытия с позиции максимального выхода фазы кубического карбида вольфрама получены в экспериментах с расстоянием от ускорителя до подложки $\boldsymbol{l_{ст\text{-}под}}$ = 55 мм и $\boldsymbol{l_{ст\text{-}под}}$ = 65 мм. Данные материалы характеризуются высокой

чистотой выхода фазы WC_{1-x} (более 90 мас. %) и минимальным содержанием примесных гексагональных фаз карбида вольфрама. Удаление подложки на расстояния свыше 75 мм от среза ускорительного канала приводит к изменению параметров распыления и формированию большего количества гексагональных фаз. Покрытие, полученное на меньшей длине, характеризуется достаточно высоким содержанием кубической фазы карбида вольфрама, однако анализ внешнего вида (рисунок 1) полученных образцов медных подложек свидетельствует о наличии наплава в центральной части, вызванного высокоинтенсивным воздействием плазменного потока с большей скорость. Покрытия, синтезированные при $\boldsymbol{l_{ст\text{-}под}}$ = 65 мм, выглядят более равномерными и качественными с позиции получения как можно большей площади напыления без прогаров и наплавок.

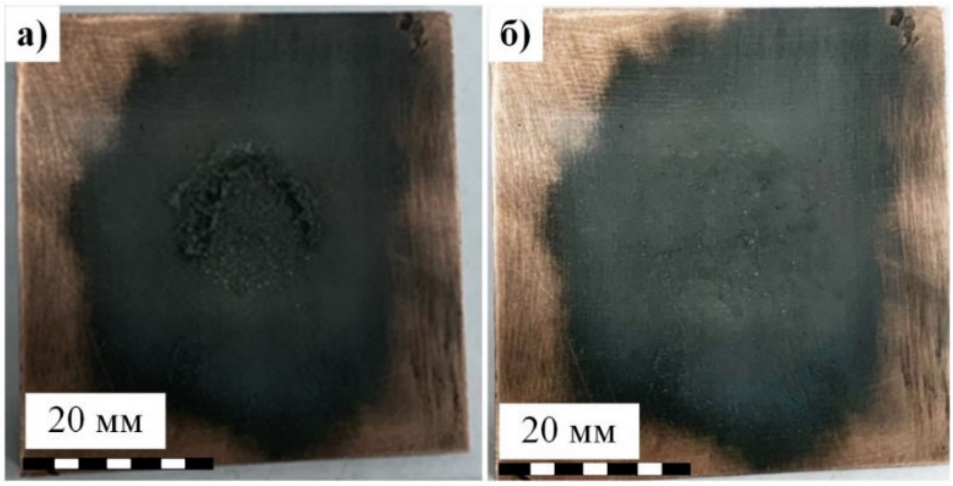


Рис. 1. Образцы медных подложек с покрытием из кубического карбида вольфрама, полученные при $l_{ст\text{-}под}$ = 45мм (а) и $l_{ст\text{-}под}$ = 65 мм (б)

Заключение. В работе показана возможность получения покрытий кубического карбида вольфрама плазмодинамическим методом. Согласно рентгенофазовому анализу покрытие состоит преимущественно из кубического карбида вольфрама (до 97 %), гексагональных модификаций – W_2C и WC, также непрореагировавшего вольфрама и углерода. По результатам проведенной серии экспериментов определено оптимальное местоположение подложки относительно среза графитового электрода-ствола, обеспечивающее максимальное содержание WC_{1-x}, а также наибольшую площадь напыления, которое составило 55÷65 мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Akbarpour M.R., Alipour S. Wear and friction properties of spark plasma sintered SiC/Cu nanocomposites // Ceramics International. – 2017. – V. 43, – №. 16. – P. 13364–13370.
2. Liu K. et al. CBN tool wear in ductile cutting of tungsten carbide // Wear. – 2003. – V. 255. – №. 7-12. – P. 1344-1351.
3. Fuchs K. et al. Reactive and non-reactive high rate sputter deposition of tungsten carbide // Thin Solid Films. – 1987. – V. 151. – №. 3. – P. 383-395.
4. Pak A. et al. Synthesis of ultrafine cubic tungsten carbide in a discharge plasma jet // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2015. – V. 48. – P. 51-55.

УДК 544.54:665.6

ВОЗДЕЙСТВИЕ ПУЧКА ЭЛЕКТРОНОВ НА АСФАЛЬТЕНЫ НЕФТИ НУРЛАТСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.Л. Нейфельд

Научный руководитель: профессор, д.х.н. Ю.В. Савиных

Институт химии нефти СО РАН,

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

E-mail: artyomt397@mail.ru

IMPACT OF AN ELECTRON BEAM ON ASPHALTENES OF OIL OF THE NURLATSKY FIELD

A.L. Nejfel'd

Scientific Supervisor: Prof., Dr. Yu.V. Savinykh

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky str., 634055

E-mail: artyomt397@mail.ru

Abstract. *As a result of the studies carried out, it was shown that an electron beam of low intensity (90 keV) does not lead to the destruction of chemical bonds in the asphaltenesl. When exposed to an electron beam, a slight oxidation of asphaltenes in the air atmosphere is observed. In a neutral and reducing atmosphere, a slight emission of resins is observed.*

Введение. Воздействие электронного пучка на нефть и нефтепродукты исследуется достаточно интенсивно. Многочисленные работы по воздействию пучка электронов на углеводороды (УВ) нефти показывают, что образующиеся при радиолизе УВ продукты можно разбить на три основные группы: продукты разрушения или деструкции с молекулярной массой меньше исходного УВ; продукты изомеризации и соединения с более высокой молекулярной массой [1, 2]. Большое значение имеет УВ состав нефти. Так, при высоком содержании ароматических УВ в нефти её вязкость возрастает вследствие сшивки ароматических колец и образования полифениленов [3]. Воздействие пучка электронов на нефть приводит к разнонаправленным эффектам, в зависимости от дозы. Так, при воздействии на нефть при дозе менее 20 кГр происходит увеличение вязкости и плотности, при дозах более 30кГр – снижение этих параметров [4]. Воздействие пучка электронов на высокомолекулярные соединения нефти – смолы и асфальтены практически не изучено.

Цель этой работы – определить эффекты воздействия пучка электронов на сфальтеныа в атмосфере различных газов.

Экспериментальная часть. Образцы асфальтенов выделены из нефти Нурлатского месторождения путем их осаждения гексаном по стандарту ASTM D4055.

Радиолиз асфальтенов проводили в атмосфере воздуха, аргона, водорода, смеси пропан-бутан на импульсном сильноточном электронном ускорителе «Астра» [5]. Параметры ускорителя: кинетическая энергия электронов 90 кэВ, плотность тока пучка 65А/см 2, энергия в пучке 0,2 Дж за импульс, длительность импульса выведенного тока 60 нс (на полувысоте), частота следования импульсов 5 имп./сек. Исследуемый образец облучали в кювете из нержавеющей стали с внутренним диаметром 40

мм и глубиной 15 мм. Облучение образцов проводили в одинаковых условиях при стандартной дозе в 448 кГр при 150 ^{0}C.

Анализ образцов асфальтенов после радиолиза проводили с использованием ИК-спектроскопии на спектрометре Thermo Scientific ‘Nikolet 5700’ FTIR Spectrometer equipped with a Raman module (Thermo Electron Corporation, USA) в таблетках KBr в области 400-4000 см$^{-1}$. Элементный анализ проводили на приборе Vario EL CUBE. Анализ группового состава проводили градиентной хроматографией по методике [6].

Дифрактограммы порошкообразных образцов асфальтенов были получены на рентгеновском дифрактометре Discover D8 (фирма Bruker, Германия), используя монохромное CuKα-излучение, длина волны λ = 1.54184 Å. Сканирование проводили в интервале углов 2θ от 0° до 90° при температуре 20 °C. Дифрактограммы обрабатывались с помощью программ Origin Pro 8 и DIFFRAC EVA v1.3 (Bruker-AXS). Расчёт параметров проводился по формулам, приведенными в работах [7-9].

Результаты. Воздействие электронного пучка на исходный образец асфальтена не оказало существенного влияния на его деструкцию в атмосфере воздуха (табл.1). В атмосфере аргона и водорода образовалось незначительное количество смол (4%). В атмосфере пропан-бутана кроме смол присутствуют парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды. Их образование может быть связано как с деструкцией асфальтена (смолы и ароматические соединения), так и с синтезом из пропана и бутана в результате радикально-цепных реакций (парафино-нафтеновые углеводороды).

Таблица 1

Групповой состав образцов после воздействия пучка электронов на асфальтены Нурлатской нефти

Образец в атмосфере:	Содержание, % масс.			
	Парафино-нафтеновые УВ	Ароматические УВ	Смолы	Асфальтены
Исходный	0	0	0	100
Воздух	0	0	0	100
Аргон	0	0	4	96
Водород	0	0	4	96
Пропан-бутан	8	6	9	77

В ИК-спектрах наблюдается изменения только для образца, обработанного электронным пучком на воздухе. Появляются полосы поглощения при 1703 см$^{-1}$ (карбонильная группа) и 3147 см$^{-1}$ (гидроксильная группа).

РФА анализ (табл.2) показал, что исходные асфальтены имеют среднюю толщину пачки (Lc) около 12.90 Å, количество слоев в пачке (M) около 4.5. Средний диаметр пачки (La) составляет 65.90 Å и число ароматических ядер в слое (Na) равное 24.71. Среднее межслоевые расстояния в пачках (dm) составляет около 3.66 Å. Расстояние между алифатическими цепями и нафтеновыми листами (dr1) составляет около 5.90 Å.

Наиболее заметно параметры макроструктуры асфальтенов меняются после обработки пучком в среде пропан- бутановой смеси. Увеличивается среднее число слоёв в пачке (M) до с 4,5 5,1 и размер ароматического ядра с ~ 24,7 ароматических колец в исходных асфальтенах до ~ 32,3. Заметно меняется расстояние межслоевое (dm) и между насыщенными фрагментами (dr). это Указанные изменение (увеличение ароматических колец в слое и возможно снижение доли насыщенных фрагментом) могут указывать на процессы деструкции и ароматизации насыщенных структур, что подтверждается увеличением фактора ароматичности faXRD.

Таблица 2

Параметры макроструктуры асфальтенов

Образец в атмосфере:	dm, Å	dr, Å	Lc, Å	M	La, Å	Na	f_a^{XRD}	φa
Исходный	3,66	5,90	12,90	4,53	65,90	24,71	0,45	0,29
Воздух	3,69	5,92	12,48	4,38	57,70	22,01	0,43	0,26
Аргон	3,67	5,86	13,27	4,61	61,97	23,24	0,48	0,32
Водород	3,67	5,82	13,64	4,72	66,48	24,93	0,44	0,28
Пропан-бутан	3,62	5,60	14,96	5,13	86,04	32,26	0,55	0,41

где: dm - межслоевые расстояния в пачках, dr - расстояние между насыщенными фрагментами молекул, Lc - средняя толщина пачек, M - среднее количество слоев в пачке, La - средний диаметр уложенных в пачки плоских ароматических фрагментов молекул, Na - количество ароматических колец в слое, f_a^{XRD} - фактор ароматичности.

Заключение. В результате проведенных исследований показано, что электронный пучек малой интенсивности (90 кэВ) не приводит к деструкции химических связей в асфальтовых компонентах нефти. При воздействии электронного пучка наблюдается незначительное окисление асфальтенов в атмосфере воздуха. В нейтральной и восстановительной атмосфере наблюдается незначительное выделение смол.

Примечание. Работа выполнена в рамках государственного задания, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации по проекту 1_4_3_4_N Института химии нефти СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савиных Ю.В., Орловский В.М. Инициирование окисления углеводородов воздействием электронного пучка // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – V. 5,. № 9-3. –P. 143-145.
2. Zaykin, Y.A. and Zaykina, R.F. Bitumen Radiation Processing // Radiation Physics and Chemistry. –2004. – V. 71. – P. 471-474.
3. Савиных Ю.В., Орловский В.М., Лоскутова Ю.В. Воздействие электронного пучка на вязкостные характеристики нефти // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2015. –Т. 58, № 9-3. – С. 131-134.
4. Махмудов О.М., Аскерова В.Р., Гарибов А.А. // Физико-химические основы новейших технологий XXI века: тезисы докл. IV Ваковской конференция по радиационной химии. – Москва, 2005.– С.125-128
5. Gubanov V.P., Korovin S.D., Orlovskii V.M., Stepchenko A.S., Tarasenko V.F., Kuvshinov V.A., Savinykh Yu.V. Radiation-chemical reactor on the basis of high-current nanosecond pulsed electron beam // Instruments and Experimental Techniques. – 1998. – V. 41, № 3. – P. 368-369.
6. Sokolova V.I., Kolbin M.A. Liquid chromatography of petroleum products.- M: Chemistry, 1984. – P. 41-51.
7. Yen T.F., Erdman J.G., Pollack S.S. Investigation of the structure of petroleum asphaltenes by X-ray diffraction.// Analytical chemistry. – 1961. –V.33, №11. – P.1587-1594.
8. Liu D. et al. Investigation on asphaltene structures during Venezuela heavy oil hydrocracking under various hydrogen pressures.// Energy & fuels. – 2013. – V.27, №7. – P.3692-3698.
9. Zhang N. et al. Storage stability of the visbreaking product from Venezuela heavy oil // Energy & fuels. – 2010. – V24, №7. – P.3970-3976.

УДК 544.6

ГИБКАЯ БИОСЕНСОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ЧЕЛОВЕКА

У.В. Носкова, П.И. Зырянова, А.О. Пивень
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Скорб
Национальный исследовательский университет ИТМО,
Россия, г. Санкт-Петербург, Кронверкский проспект, д.49, лит. А, 197101,
E-mail: noskova@infichemistry.ru

FLEXIBLE BIOSENSING SYSTEM FOR DIAGNOSTICS OF THE PHYSIOLOGICAL STATE OF A PERSON

Y.V. Noskova, P. I. Zyryanova, A.O. Piven
Scientific Supervisor: Prof. Dr. E.V.Skorb
ITMO University, Russia, St. Petersburg, Kronverksky Pr. 49, bldg. A, 197101,
E-mail: noskova@infichemistry.ru

Abstract. *In this research we use carbon fiber to create ion-selective electrodes for sensing K^+, Ca^{2+}, Na^+. This approach helps us to make sensitive, convenient, and easy to use electrodes for multipurpose platform.*

Введение. Дефицит витаминов и минералов является глобальной проблемой здравоохранения, отчасти из-за того, что тяжело проследить изменение состояние микроэлементов у населения. Натрий, калий и кальций – это одни из самых важных микроэлементов, которые играют важную роль в как в жизни клеток, так и в жизни человека в целом. Многочисленные исследования показывают, что резкий недостаток неорганического вещества в организме проявляется различными симптомами, которые в том числе могут привести и к летальному исходу. Недостаток калия и натрия приводит к нарушению работы сердца и кровеносной системы. Так как данные ионы являются идеальными проводниками электрических импульсов, которые заставляют сердце биться, а другие мышцы реагировать на всю информацию, передаваемую мозгом. Кроме того, натрий и калий отвечают за регуляцию водно-солевого баланса в организме, поэтому в спорте очень важно следить за содержанием этих микроэлементов. Концентрация ионов кальция так же важна в повседневной жизни человека. Недостаток или избыток кальция приводит к серьезным проблемам с костями, а также сигнализирует о проблемах с почками, желудочно-кишечном тракте и даже гормонами. Именно поэтому наличие данной платформы является одной из самых актуальных тем в науке.

Экспериментальная часть. В качестве основы электродов выбрано углеволокно, которое обладает такими характеристиками, как компактность, доступность и простота в использовании. Кроме того, углерод является хорошим гибким проводником, что позволяет качественно отслеживать изменения концентрации в реальном времени. [1-3] На начальном этапе было подготовлено углеволокно, размер одного фрагмента составил 80 мм. Рабочая сторона электрода была покрыта серебряным проводящим клеем и оставлена для высыхания на воздухе в течение 30 минут. После этого рабочая часть электрода была опущена в 1М HCl и промыта дистиллированной водой. Таким образом, получен

электрод, покрытый AgCl. Рабочая поверхность электрода в следующем была модифицирована методом послойного наслаивания (layer-by-layer, LBL). Метод послойного наслаивания прост в исполнении и не требует специального дорогостоящего оборудования, поэтому представляется наиболее доступным. Рабочую поверхность электрода последовательно погружали в растворы полиэлектролитов: PEI и PSS. Поверхность промывали между погружениями дистиллированной водой. Таким образом, собрано 16 слоев (8 слоев PEI и 8 слоев PSS). Часть волокна, покрытую полимерами, погружали в ионообменную мембранную смесь четыре раза с перерывами в 2 минуты для сушки. Затем электрод подвешивали вертикально для схватывания мембраны в течение 40–90 минут при комнатной температуре [4-6]. Далее электроды помещали в растворы соответствующих солей для кондиционирования в течение суток. В каждом эксперименте ионы калия, натрия и кальция погружали в стандартные растворы соли (NaCl, KCl и $CaCl_2$ соответственно), при этом концентрацию раствора изменяли поэтапно, а потенциалы разомкнутой цепи непрерывно контролировались с помощью потенциостата. Электродвижущая сила (ЭДС) измерялась между ИСЭ и электродом сравнения.

Результаты. В процессе создания ИСЭ было проверено качество осаждения полиэлектролитной сборки PEI-PSS методом LBL с помощью кварцевого микровзвешивания (QCM). Осаждение полиэлектролитов на углеволокно и на золотой электрод осуществляется аналогично. Таким образом, данная проверка была необходима с целью выявления оптимального состава мембраны.

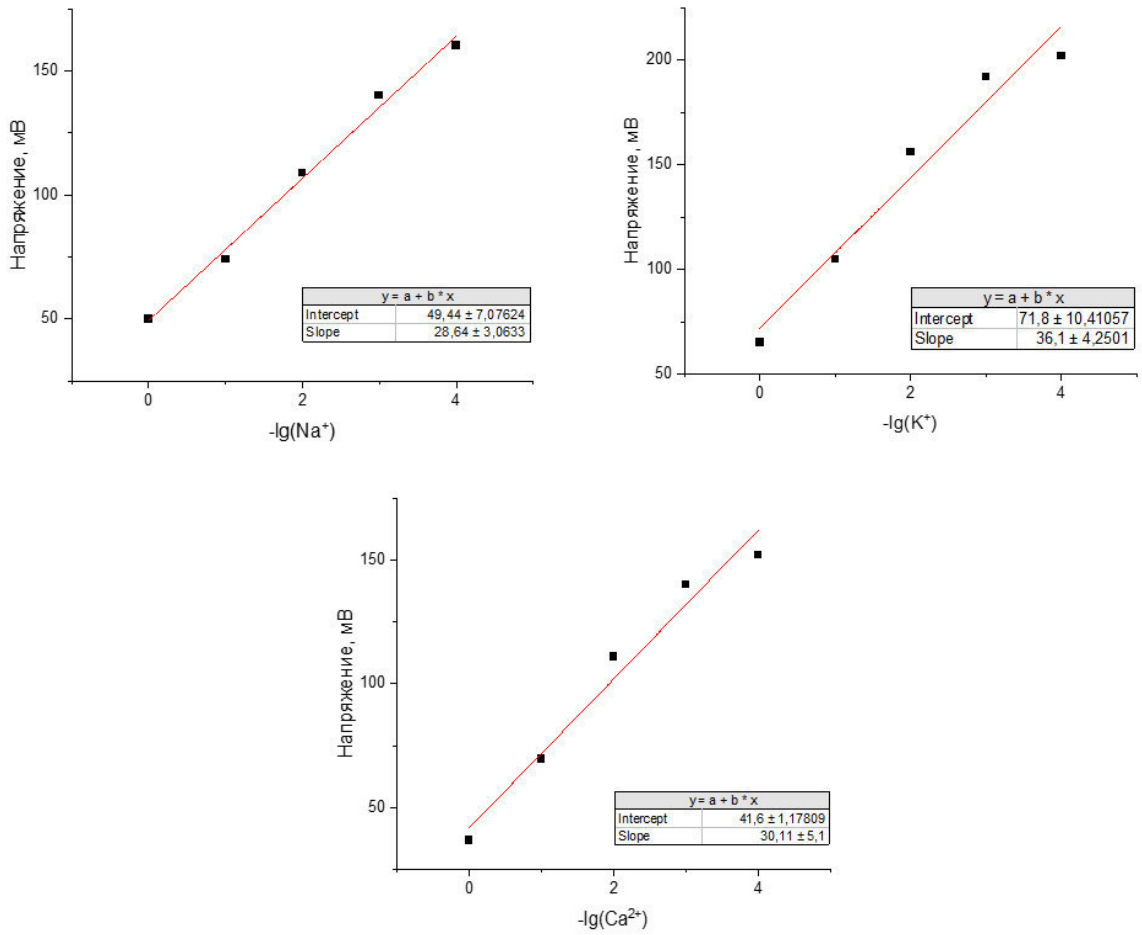


Рис. 1. Калибровочный графики для Ca^{2+} (a), K^{+} (b), Na^{+}(c)

Результаты осаждения говорят о том, что данная сборка полиэлектролитов стабильная, а также обладает гидратационной активностью и поэтому данная сборка может служить внутренним электродным раствором в датчике. В результате проведенных экспериментов по определению концентрации ионов в стандартных растворах установлено, что измерения ИСЭ точны и близки к значениям Нернста. Калибровочные кривые представлены на рисунке 1.

Калибровочные графики для ионов натрия, калия и кальция (рис. 1) показывают отклик Нернста в диапазоне от 10^{-3} до 10^{-1} М, указывающий на то, что мембрана работает должным образом. Угол наклона полученных кривых и по Нернсту представлены в таблице 1.

Таблица 1

Калибровочные данные значений ИСЭ

Ион, к которому селективен электрод	Наклон ИСЭ, мВ	Наклон по Нернсту, мВ
K^+	36.1	58.0-59.0
Na^+	28.6	58.0-59.0
Ca^{2+}	30.1	29.0-29.6

Заключение. Биосенсоры, полученные в процессе работы, помогут в создании портативной платформы, которая сможет определять концентрацию ионов K^+, Na^+, Ca^{2+} в образце, и результаты такой проверки могут легко отображаться на устройстве в режиме реального времени. Модифицированные электроды в настоящее время используются в различных областях: в экологии при измерении загрязнения окружающей среды (воздуха, воды), определении влажности, а также в медицине. Создание такой платформы еще больше приблизит нас к персонализированной медицине. А ее использование не требует специальных знаний, квалифицированного персонала и лабораторных условий, так что эту платформу можно применять в повседневной жизни. Например, спортсмены смогут контролировать свои физико-химические показатели во время занятий спортом и принимать необходимые меры для восстановления баланса организма, соотносить питание и физическую активность, что приведет к оптимизации спортивных результатов и улучшению общего физиологического состояния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stekolshchikova A. A. et al. Thin and flexible ion sensors based on polyelectrolyte multilayers assembled onto the carbon adhesive tape // ACS omega. – 2019. – V. 4, №. 13. – P. 15421–15427.
2. Nikolaev.K.G. et al. ElectroSens Platform with a Polyelectrolyte-Based Carbon Fiber Sensor for Point-of-Care Analysis of Zn in Blood and Urine // ACS omega. – 2020. – V. 5, №30. P. 18987–18994.
3. Sena, S. F. et al Measurement of ionized calcium in biological fluids: Ion-selective electrode method. Metallobiochemistry Part A // Methods in Enzymology. – 1988. – P. 320-334.
4. Yang, Y.; Gao, W. et al Wearable and flexible electronics for continuous molecular monitoring // Chem. Soc. Rev. – 2019. – P. 1465-1491.
5. Brothers. M. C. et al. Achievements and Challenges for Real-Time Sensing of Analytes in Sweat within Wearable Platforms // Acc. Chem. Res. – 2019. – V. 2, № 52. – P. 297–306.
6. Wenji Lan, Xu U. Zou. et al Paper-Based Potentiometric Ion Sensing // Anal.Chem. – 2014. – V. 86., №19. – P. 9548–9553.

УДК 54.057

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ, ОБЛАДАЮЩЕЙ АНТИМИКРОБНЫМ ДЕЙСТВИЕМ

В.О. Окладникова, О.С. Очиров, М.Н. Григорьева
Научный руководитель: к.х.н. С.А. Стельмах
Байкальский институт природопользования СО РАН
Россия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д.6, 670047
E-mail: lera-okladnikova@mail.ru

DEVELOPMENT OF THE COMPOSITION OF A POLYMER-POLYMER MIXTURE WITH ANTIMICROBIAL ACTIVITY

V.O. Okladnikova, O.S. Ochirov, M.N. Grigor'eva,
Scientific Supervisor: Ph.D. S. A. Stelmakh
Baikal Institute of Nature Management, SB RAS, Russia, Ulan-Ude, st. Sakhyanova, 6, 670047
E-mail: lera-okladnikova@mail.ru

Abstract. *In this paper, the study aims to develop the composition of a polymer-polymer mixture (PPS) with antimicrobial activity to identify the assessment of antimicrobial activity and consider the subsequent use of PPS as a disinfectant for surfaces and objects.*

Введение. Сейчас антибактериальные средства востребованы как никогда. Разнообразие дезинфицирующих средств, имеющихся на рынке, поражает воображение. Это и различные гели, спреи, жидкости, и влажные салфетки, в том числе и с антибактериальным эффектом. Среди антимикробных препаратов особый интерес, в связи с широким спектром действия, представляют полимерные производные полигуанидинов. В настоящей работе предлагается получение полимер-полимерной смеси (ППС) для использования в качестве дезинфицирующего средства пролонгированного действия.

Экспериментальная часть. *Подбор водорастворимых пленкообразующих полимеров термодинамически совместимых с полимерами гуанидинового ряда:* Поливиниловый спирт (ПВС) является превосходным эмульгирующим, адгезионным, пленко- и гелеобразующим полимером. Обладает высокой прочностью на разрыв и гибкостью. Широкое применение ПВС обусловлено рядом его свойств: безвредностью, растворимостью в воде, маслостойкостью, устойчивостью к органическим растворителям, прочностью, пленкообразующей способностью. Пленки обладают высокой гидроскопичностью, высокими механическими свойствами и меньше, чем полиамидные пленки, газопроницаемостью для водорода, кислорода, азота, сероводорода, воздуха и других газов. Около 20% всех изготовленных ПВС идут на производство упаковочных пленок, которые отличаются прозрачностью, не токсичностью, химической стойкостью, прочностью и растворимостью в воде.

Синтез полигексаметиленгуанидин гидрохлорида: Полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГгх) был получен путем поликонденсации в расплаве гексаметилендиамина и гуанидин гидрохлорида [1].

Получение пленочных материалов ПВС и ПГМГгх: Был взят раствор ПГМГгх с концентрацией 24.59 $^{г}/_{дл}$, раствор ПВС концентрации 6 $^{г}/_{дл}$. Получение смеси проводилось в водной среде по следующим таблицам:

Таблица 1

Соотношение ПВС:ПГМГгх

№	Содержание поливинилового спирта, мл	Содержание полигексаметиленгуанидин гидрохлорида, мл
1	1	0
2	1.8	0.2
3	1.6	0.4
4	1.4	0.6
5	1.2	0.8
6	1	1.0

Таблица 2

Соотношение ПВС:ПГМГгх

№	$V_{(ПВС)}$, мл	$V_{(ПГМГгх)}$, мл
1	1.90	0.10
2	1.86	0.14
3	1.80	0.20
4	1.70	0.30

Таблица 3

Соотношение ПВС:ПГМГгх

№	$V_{(ПВС)}$, мл	$V_{(ПГМГгх)}$, мл
1	1.70	0.30
2	1.76	0.24
3	1.80	0.20
4	1.84	0.16
5	1.90	0.10

После высыхания, пленки обрабатывались 10% раствором формалина.

Результаты. Ранее в работе [2] была получена ППС в водной среде при разных массовых соотношениях полигексаметиленгуанидин гидрохлорида и поливинилового спирта. Из полученной смеси были отлиты пленочные материалы методом полива на стеклянную подложку. В таблице 4 представлены пленочные материалы с разным массовым соотношением ПВС/ПГМГгх и значение краевого угла смачивания. Получение пленок проводилось по схеме, представленной ниже (рис.1), далее пленки обрабатывались 10% раствором формалина для сшивки концевых аминогрупп ПГМГгх. После образцы были исследованы физико-химическими методами анализа. Измерение краевого угла проводилось методом сидячей капли, ГОСТ 7934.2-74. В результате все пленки показали $0^{o} < \theta < 90^{o}$, это говорит о том, что материал является гидрофильным. С увеличение концентрации ПГМГ в пленочной смеси увеличивается и значение угла смачиваемости.

Таблица 4

Массовое соотношение ПВС к ПГМГгх и Угол смачивания

Массовое соотношение ПВС к ПГМГгх и Угол смачивания №	Содержание ПВС/ПГМГгх, %	Краевой угол, Θ
1	100/0	-
2	80/20	36,47
3	85/15	31,00
4	90/10	26,05
5	92/8	15,28
6	95/5	15,00

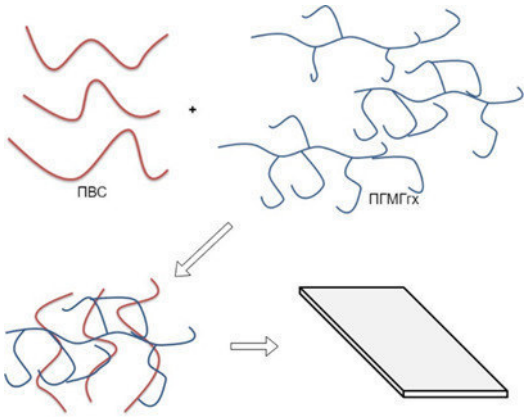


Рис. 1. Схематичное изображение получения пленочного материала ПВС:ПГМГгх

Вывод. В результате работы были получены пленочные материалы и установлено, что лучшими механическими свойствами обладает смесь, содержащая в себе 10% ПГМГгх [2]. Данный пленочный материал показал достаточно хорошую нагрузку на образец и прочность на разрыв. Определение краевого угла показала, что значения находится в пределах 15º <θ <37º это говорит о том, что материал является гидрофильным и предопределяет его хорошую адгезию к поверхностям.

Антимикробная активность ППС будет обеспечена за счет наличия ПГМГгх [3], в последующих исследованиях планируется изучение влияния ППС на вредоносную микрофлору, в том числе и возбудителей внутрибольничных инфекций.

Работа выполнена в рамках госзадания БИП СО РАН № 0273-2021-0007.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ochirov O.S., Stel’makh S.A., Mognonov D.M. Hydrogels based on polyalkylguanidines and aldehydes // Polym. Sci. Ser. B. – 2016. – Vol. 58, № 3. – P. 334–340.
2. Okladnikova V.O., Ochirov O.S., Grigor’eva M.N. et al. Obtaining a copolymer of polyhexamethylene guanidine hydrochloride and polyvinyl alcohol // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 1989. –P. 1-5.
3. Григорьева М.Н. Синтез сополимеров гидрохлоридов полиалкилгуанидинов и их антибактериальная активность в отношении условно-патогенных микроорганизмов BACILLUS CEREUS и ESCHERICHIA COLI // Химико-фармацевтический журнал. – 2014. – Т. 48, № 12. – С. 77-81

УДК 543.053

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ИЗ УГЛЕЙ КАРАГАНДИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

А.Т. Ордабаева, З.М. Мулдахметов, Ж.С. Шайкенова
Научный руководитель: академик З.М. Мулдахметов
Институт органического синтеза и углехимии РК,
Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова, 1, 100008
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

PHYSICO-CHEMICAL CHARACTERISTICS OF CARBON SORBENTS FROM THE COALS OF THE KARAGANDA COAL BASIN

A.T. Ordabaeva, Z.M. Muldakhmetov, Z. S. Shaikenova
Scientific Supervisor: academician Z.M. Muldakhmetov
Institute of organic synthesis and coal chemistry RK, Kazakhstan, Karaganda, Alikhanov St., 1, 100008
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Abstract. *The paper presents the results of a study of the physicochemical properties (ash content, bulk density, sorption capacity for iodine and methylene blue, total pore volume for water) of carbon sorbents from low-liquid fractions of carbonized materials of coke production in the Karaganda region. Sorbents were obtained by steam-gas activation at a temperature of 850ºC. The optimal conditions for obtaining a sorbent from low-liquid coke breeze are a temperature of 850^{0}C with an activation time of 2 hours. The absorption capacity of sorbents obtained by steam-gas activation of coke with a particle size of 2–5 mm was studied using phenol as an example. Based on the test results, it was found that the content of phenol in water on sorbents from cokes obtained from coals of the Shubarkol deposit and the K12 seam decreased by 3500 and 5800 times, respectively.*

Введение. Экологическая ситуация в Казахстане требует консолидации и усилий всего общества в реализации природоохранных мероприятий. Одной из причин тяжелых экологических последствий и негативного влияния на здоровье людей является загрязнение окружающей среды нефтяной, угольной и металлургической промышленностью. Высокая сорбирующая активность активных углей определяет широкую область их применения, в том числе возможность использования их для очистки от загрязняющих веществ. С развитием промышленного производства активного угля, применение этого продукта в мире неуклонно растет, так, в странах западной Европы, в соответствии с действующими природоохранными нормативами, применяются в качестве основного материала для очистки сточных вод и газовых выбросов. Исследования ученых проводятся в направлении поиска сырьевой базы для производства активированного угля на предмете низкой стоимости, легкодоступности, высокого содержания углерода и малой зольности. В настоящее время во многих странах мира наблюдается дефицит доступного низкозольного углеродосодержащего сырья, необходимого для получения качественных марок активных углей, производство которых, в связи с обострением экологических проблем, а также успешным освоением новых областей их применения, все более возрастает. В течение ряда лет в России и Украине ведутся исследования по получению из углей сорбентов экологического

назначения для очистки газовых выбросов и стоков промышленных предприятий [1, 2]. Ведутся работы в направлении производства угольных сорбентов непосредственно на коксо-химических производствах и для их экологических нужд, так как в процессе получения кокса образуется большое количество газообразных продуктов и промышленных вод, насыщенных фенолами, крезолами и другими вредными побочными продуктами [3, 4]. **Целью данной работы** является определение физико-химических свойств полученных сорбентов из коксовой мелочи коксохимических производств.

Экспериментальная часть. В качестве исходного продукта для приготовления сорбентов были взяты малоликвидные фракции коксохимических производств ТОО «Сары-Арка Спецкокс» и ТОО «Евромет» (г. Караганда). Коксовая мелочь класса 0-10 мм подвергалась дроблению и фракционированию до крупности 0,6 – 5 мм. Для изучения свойств выбранного угольного материала методами физико-химического анализа определены основные характеристики спецкоксов. ТОО «Сары-Арка Спецкокс» производит спецкокс, полученный из угля Шубаркольского месторождения со следующими физико-химическими характеристиками (%): A^{daf} —3–5; S^{daf}—0,3–0,44; V^{daf}—43,0–45,4; С—73,6–76,9; Н—5,35–5,8; фракция 1–4мм. Высокое содержание летучих соединений этого угля при надлежащей обработке должно обеспечивать высокую пористость продукта. ТОО «Евромет» производит кокс из углей пласта К12. Важным преимуществом предлагаемого метода является использование коксовой мелочи, что исключает из технологического процесса энергозатратную стадию карбонизации, при которой выделяется большое количество экологически вредных веществ (фенолы, крезолы, газообразные выбросы и т.д.). Для отработки оптимальных условий получения сорбентов, исходное сырье высушивали при температуре 120^{0}С в течение 3 часов и загружали 150-180 г в реактор и, после подключения всех систем, включали нагрев печи. По достижении температуры внутри реактора 600^{0}С в реактор подается пар из парогенератора. Температура активации 800 и 850 ^{0}С. Установленное время нагрева печи до заданной температуры – 10 минут, продолжительность активации 60 и 120 минут. По окончании времени активации нагрев и подачу пара прекращали и давали реактору остыть до комнатной температуры. После взвешивания полученных сорбентов определялись выходы продуктов, степени обгара и насыпная плотность. Известно, что зольность, насыпная плотность и средний диаметр частиц линейно связаны со степенью обгара при активации. Изучение поглотительной способности сорбентов на примере фенола проводили флуорометрическим анализом.

Результаты. В таблице 1 и 2 приведены данные, характеризующие степень активации кокса из каменных углей по его обгару, зольности, насыпной плотности, активности по йоду и метиленовому голубому, суммарному объему пор по воде и по структурной прочности.

Таблица 1

Физико-химические характеристики сорбентов из Шубаркольского месторождения и пласта «К12»

Режим получения сорбента		Обгар, %		Зольность,%		Насыпная плотность, г/дм^3	
Т, ^{0}С	время активации, ч	Шуб. мест.	«К12»	Шуб. мест.	«К12»	Шуб. мест.	«К12»
800	1	16,11	13,34	5,5673		532	370
800	2	26,50	21,00	8,9743	18,5813	453	361
850	1	19,54	17,87	9,0078	19,7283	435	421
850	2	28,34	30,18	9,4598	21,6820	428	345

Таблица 2

Физико-химические характеристики сорбентов из Шубаркольского месторождения и пласта «К12»

Режим получения сорбента		Сорбционная емкость				Суммарный объем пор по воде, $см^3/г$		Структурная прочность, %	
Т, ^{0}С	Время активации, ч	По йоду, %		По метиленовому голубому, мг/г					
		Шуб. мест.	«К12»	Шуб. мест.	«К12»	Шуб. мест.	«К12»	Шуб. мест.	«К12»
800	1	30,05	19,05	60	65	0,4853	0,4192	18,90	18,56
800	2	34,20	21,30	95	71	0,5612	0,5280	19,95	20,98
850	1	45,50	24,50	115	80	0,5864	0,5400	23,34	22,29
850	2	50,94	26,78	150	145	0,6982	0,7578	30,23	28,15

Результаты сорбционной активности по йоду (МРТУ № 6-16-1003-67) и осветляющей способности по метиленовому голубому (ГОСТ 4453-48) показали, что оптимальными условиями получения сорбента из коксовой мелочи являются: температура 850 ^{0}С и время активации 2 часа. Изучение поглотительной способности на примере фенола проводили на сорбенте, полученном парогазовой активацией кокса с размером частиц 2-5 мм. По итогам испытаний установлено, что содержание фенола в воде на сорбентах из коксов, полученных из углей Шубаркольского месторождения и пласта «К12» снизилось в 3500 и 5800 раз, соответственно. В результате высокотемпературного процесса активации водяным паром коксов получены углеродные сорбенты, обладающие высокими адсорбирующими свойствами.

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что образцы кокса ТОО «Сары-Арка Спецкокс» и ТОО «Евромет» (г. Караганда), представляют собой высокоактивный углеродистый материал с высоким содержанием углерода и низкой зольностью. Определены оптимальные технологические параметры получения углеродных сорбентов из отсевов коксохимических производств на лабораторной установке (температура 850 ^{0}С и время активации 2 часа).

Исследование финансировалось Комитетом науки Министерства образования и науки Республики Казахстан по программе № BR10965230.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кагасов В.М., Глянченко В.Д., Унтенбергер О.Г. и др. Производство углеродистых сорбентов экологического назначения. 1.Получение сорбентов на основе бурого угля Александрийского месторождения. // Кокс и химия. – 1999. – №3. – С.31-33.
2. Войтенко Б.И., Рубчевский В.Н., Кагасов В.М. и др. Производство углеродистых сорбентов экологического назначения. 2.Промышленное получение и использование адсорбентов на ОАО «Запорожкокс». // Кокс и химия. – 1999. – №3. – С.33-36.
3. Унтенбергер О.Г., Глянченко В.Д., Капустина Н.В. и др. Углеродистые сорбенты экологического назначения. // Кокс и химия. – 2001. – №3. – С.64-68.
4. Ларин А.С., Деменко В.В. Опыт проектирования установки для получения угольных адсорбентов. // Кокс и химия. –1999. – №7. – С.19-21.

УДК 54

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОКЕРАМИКИ, АКТИВИРОВАННОЙ ИОНАМИ МАРГАНЦА

А.Ю. Осипова, Д.Т. Валиев

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., Д.Т. Валиев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ayo2@tpu.ru

LUMINESCENT PROPERTIES OF GLASS-CERAMICS DOPED WITH MANGANESE IONS

A.Yu. Osipova, D. Valiev

Scientific Supervisor: PhD, AP, D.T. Valiev

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

E-mail: ayo2@tpu.ru

Abstract. *In this work lithium-germanate glasses and glass-ceramics annealed at 560 °C with different MnO_2 content were successfully prepared and characterized. The influence of different MnO_2 content on the spectral-luminescent properties of the studied samples was estimated.*

Введение. Стеклокерамика является поликристаллическим материалом, полученным путем контролируемой кристаллизации стекла. Как правило, материал состоит из одной или нескольких аморфных и кристаллических фаз [1]. Новые кристаллы, полученные таким образом, растут непосредственно в фазе исходного стекла и в то же время изменяют состав и свойства стекла, что позволяет сочетать в себе свойства аморфной и кристаллической фазы. Ионы переходных металлов представляют большой интерес в связи с необходимостью разработки новых составов стеклокерамик, которые могут быть использованы в технологических применениях [2]. Среди различных ионов переходных металлов ион Mn в значительной степени влияет на физические характеристики, включая спекатрально-люминесцентные свойства материала. Работа посвящена исследованию влияния концентрации ионов марганца на спектрально-люминесценцтные свойства литий-германатного стекла и стеклокерамики.

Экспериментальная часть. В работе были исследованы серии образцов исходных стекол и стеклокерамики состава Li_2O-GeO_2-$x$$MnO_2$ с переменной концентрацией ионов марганца (x= 0.005; 0.05; 0.1; 0.25 мол.%). Исследуемые образцы были получены в Университете ИТМО (г. Санкт-Петербург). Синтез образцов проводили в атмосфере воздуха при температуре 1250 °C с использованием корундовых тиглей. Для синтеза стеклокерамики на основе германатного стекла, образцы подвергали термообработке при 560 °C в программируемой муфельной печи (Nabertherm). После проведения изотермической обработки литиево-германатных стекол при температуре 560°C в течение двух часов в матрице стекла выделяются нанокристаллы германатов лития.

Регистрация интегральных спектров свечения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась при возбуждении потоком электронов наносекундной длительности ($E_{ср}$=250 кэВ, $t_{1,2}$-15

нс) оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм. Кинетика затухания люминесценции регистрировалась фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106.

Результаты. Облучение электронным пучком образцов литий-германатных стекол привело к появлению в спектре катодолюминесценции широкой полосы с максимумом в области спектра 650 – 660 нм, природа которой обусловлена ионами Mn^{2+} (рис. 1а). На положение полосы люминесценции Mn^{2+} может влиять концентрация ионов (чем выше концентрация активатора, тем максимум длины волны излучения смещается в длинноволновую область спектра) и степень упорядоченности окружения, которую можно охарактеризовать напряженностью кристаллического поля лиганда Δ/B. Обычно положение полосы люминесценции ионов Mn^{2+} гораздо более чувствительно к упорядочению окружения, чем люминесценция Mn^{4+}. Электронный пучок служил источником дополнительных электронов, что приводило к восстановлению ионов марганца из состояния 3+ в состояние 2+ (такой же эффект восстановления наблюдался в кристаллических оксидах марганца).

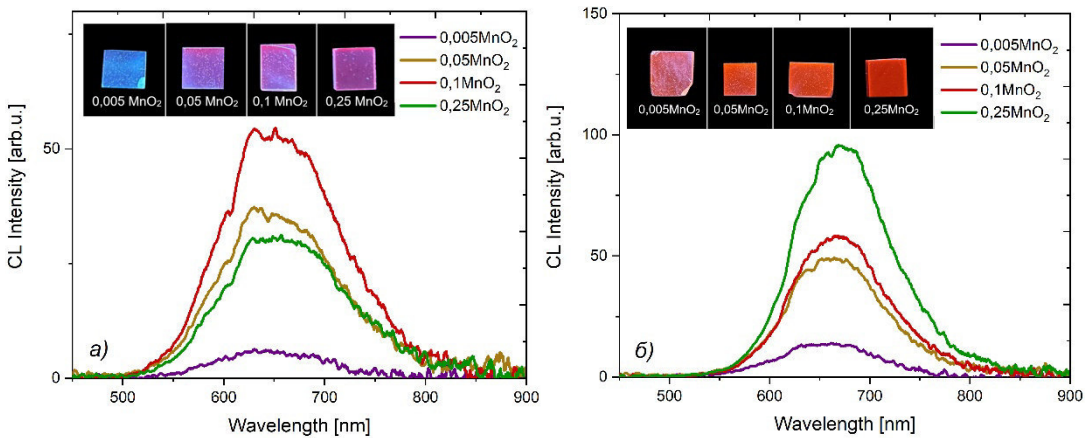


Рис. 1. Спектры импульсной катодолюминесценции литий-германатных стекол (а) и стеклокерамики, отожжённой при 560 °С (б) с различным содержанием MnO_2

В спектрах люминесценции (рис. 1б) видно, что с увеличением содержания оксида марганца максимум спектра сдвигается в красную область с 675 до 685 нм с увеличением интенсивности свечения. Это известный в литературе феномен: на данный момент авторы склоняются к тому, что в области 700 нм присутствует люминесценция ионных пар Mn-Mn, в области 620 нм – одиночных ионов Mn^{2+}. Так как в матрице стекла, могут присутствовать как одиночные ионы, так и ионные пары, то широкая полоса люминесценции материала представляет собой суперпозицию люминесценции двух центров свечения. Можно отметить, что при облучении УФ излучением образцов стекол и стеклокерамик наблюдается изменение цвета свечения (фото образцов под УФ лампой показано на вставке рис. 1 а, б).

Кинетика затухания люминесценции оценивалась в максимумах полос излучения для образцов стекол и стеклокерамики (рис. 2). Кинетика затухания люминесценции имеет двухэкспоненциальный характер. Длительное свечение проявляется в образце с концентрацией 0,05 % MnO_2 ($\tau_1 \approx 8$ мс, $\tau_2 \approx 20$ мс). С дальнейшим увеличением содержания оксида марганца время жизни люминесценции уменьшается, что свидетельствует о перераспределении излучения в матрице материала.

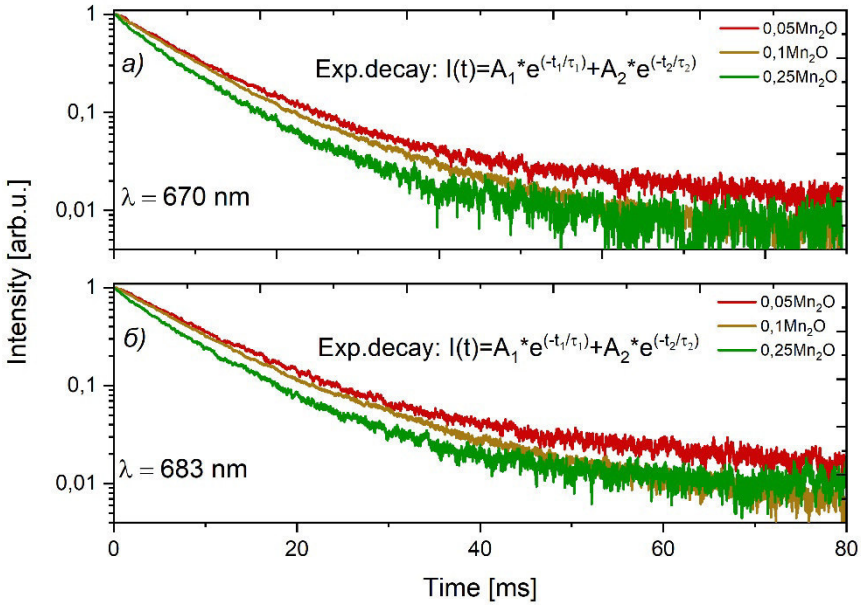


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции литий-германатных стекол (а) при λ_{em} = 670 нм и стеклокерамики (б) при λ_{em} = 683 нм с различным содержанием MnO_2

Заключение. В работе были синтезированы серии аморфных и полликристаллических образцов состава Li_2O-GeO_2, активированных переменной концентрации ионов марганца. Проведен комплекс спектроскопических исследований. Обнаружено влияние изменения концентрации ионов переходного металла в исследуемых образцах на спектрально-кинетические характеристики. В спектрах импульсной катодолюминесценции образцов наблюдается интенсивная широкая полоса свечения с увеличением концентрации марганца в спектральном диапазоне 500 – 850 нм и уменьшением времени затухания люминесценции (~10 мс). Литий-германатная стеклокерамика, легированная ионами марганца, может быть рассмотрена как перспективный материал для создания источников красного излучения для различных применений.

Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. Бабкиной А.Н. за предоставленные образцы для исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 19-72-10036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komatsu T. Design and control of crystallization in oxide glasses // J. Non. Cryst. Solids. –V.428. – 2015. – P. 156-175.
2. Chengguo M., Manting P. and all. Adjustable emission color in Mn^{2+}-doped Li_2O-CaO-Al_2O_3-SiO_2/P_2O glass ceramics // J. of Non-Crystalline Solids. – V. 492. – 2018. – P. 146-149.

УДК 66-97

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Y_2O_3-Al_2O_3

В.Д. Пайгин, Д.Е. Деулина
Научный руководитель: профессор, д.т.н. О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: vpaygin@mail.ru

EFFECT OF THE RATIO OF THE INITIAL PRECURSORS ON THE PHASE COMPOSITION OF POWDERS OF THE Y_2O_3-Al_2O_3 SYSTEM

V.D. Paygin, D.E. Deulina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: vpaygin@mail.ru

Abstract. *In this paper, the powers of the Y2O3-Al2O3 system were synthesized the method of co-precipitation from aqueous solutions. Phase composition of the obtained powders was carried out using the method of X-ray phase analysis. The effect of the ion ratio [Y3+]:[Al3+] on the phase composition of the powder is discussed.*

Введение. Иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$, ИАГ) перспективный оптический материал, обладающий высокой температурой плавления, повышенной радиационной и термической стойкостью, высокими электрофизическими свойствами, он прозрачен для электромагнитного излучения в широком диапазоне длин волн [1]. Изделия на основе иттрий-алюминиевого граната применяют в квантовой электронике, лазерной технике, в люминесцентных детекторах и дозиметрах [2].

Получение монокристаллов на основе иттрий-алюминиевого граната относительно дорого и весьма трудоемко, а сама технология выращивания монокристаллических материалов накладывает ограничения на форму изделий [3]. Поликристаллическая технология, с позиции гибкости и уменьшения стоимости производства, а также расширения номенклатуры изделий является более перспективной. Однако для получения керамики оптического качества необходимо использовать порошки высокой чистоты, отвечающие ряду известных требований по морфологии, гранулометрическому и фазовому составу [4].

Наиболее распространенным методом получения порошков ИАГ является твердофазный синтез [3, 4]. Он протекает при относительно высоких температурах (1600°C и выше) и занимает продолжительное время, что в свою очередь может привести к загрязнению материала и затрудняет контроль фазового и гранулометрического состава синтезируемого порошка.

Более перспективным, на наш взгляд, для синтеза «оптических» порошков являются низкотемпературные методы синтеза: осаждение из растворов, гидротермальный синтез, золь-гель синтез. В перечисленных методах смешивание компонентов происходит на молекулярном уровне. Это, в свою очередь, способствует повышению скорости реакций и снижению температуры термической обработки при образовании поликристаллических материалов [5].

В настоящей работе исследовано влияние соотношение исходных компонентов на фазовый состав порошков системы Y_2O_3-Al_2O_3, синтезированных методом совместного осаждения из растворов.

Материал и методики экспериментов. В качестве исходных компонентов использовали нитрат иттрия $Y(NO_3)_3$ (Химмедснаб, Россия), нитрат алюминия $Al(NO_3)_3$ (Химмедснаб, Россия), аммиак водный (25%, Сигма Тек, Россия) и дистиллированную воду.

Для подготовки прекурсоров готовили 0,5 М растворы солей иттрия и алюминия, затем их смешивали в пропорции $[Y^{3+}]$:$[Al^{3+}]$ = 3:5; 3,5:4,5; 2,5:5,5.

Суспензии получали методом обратного совместного осаждения путём добавления растворов солей алюминия и иттрия в аммиак. Осадитель брали в избытке. Образовавшийся осадок промывали дистилированной водой до полного удаления аммиака. Выделение порошков из суспензий проводили по методу фильтрации. Полученные порошки прокаливали при температуре 1000 °С в течение 3 часов.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000S (Shimadzu, Япония). Обработку полученных дифрактограмм проводили с использованием международной кристаллографической базы «PDF-4» и свободно распространяемого программного обеспечения «PowderCell 2.4».

Результаты исследования и их обсуждение. Фазовый состав порошков, определенный по результатам рентгенофазового анализа представлен в таблице 1. Видно, что порошок изготовленный из прекурсора стехиометрического состава содержит 77,4 об. % кубической фазы иттрий-алюминиевого граната. Порошок, полученный с переизбытком Y^{3+} содержит 45,1 об. % $Y_3Al_5O_{12}$, а порошок с недостатком Y^{3+} содержит 82,3 об. % $Y_3Al_5O_{12}$.

Таблица 1

Фазовый состав синтезированных порошков

Соотношение $[Y^{3+}]$:$[Al^{3+}]$	Содержание фазы $Y_3Al_5O_{12}$, об. %	Содержание фазы $Y_2Al_4O_9$, об. %	Содержание фазы $YAlO_3$, об. %	Содержание фазы Y_2O_3, об. %
3:5	77,4	13,5	-	9,1
3,5:4,5	45,1	53,1	1,8	-
2,5:5,5	82,3	17,7	-	-

Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР), свидетельствующий о средних размерах кристаллитов порошков, был определен для кубической фазы иттрий-алюминиевого (таблица 2).

Таблица 2

Средний размер ОКР

Соотношение $[Y^{3+}]$:$[Al^{3+}]$	Средний размер ОКР, $Y_3Al_5O_{12}$, нм
3:5	97
3,5:4,5	52
2,5:5,5	230

Увеличение средних размеров кристаллитов с 52 нм до 230 нм наблюдается при уменьшении содержания Y^{3+} в исходном прекурсоре.

Заключение. В результате работы синтезированы порошки системы Y_2O_3-Al_2O_3 методом совместного осаждения. Изучено влияние соотношения исходных компонентов на фазовый состав порошков.

Содержание фазы $Y_3Al_5O_{12}$ в порошках достигает 82,3 об. %. $Y_3Al_5O_{12}$, а средний размер кристаллитов лежит в диапазоне от 52 нм до 230 нм. Наблюдается увеличение средних размеров кристаллитов при уменьшении содержания Y^{3+} в исходном прекурсоре.

Для получения порошка высокого качества, подходящего для изготовления из него оптической керамики, необходимо проведения дальнейших оптимизационных исследований с целью увеличения содержания фазы кубического иттрий-алюминиевого граната.

Авторы выражают благодарность к.х..н. Ляминой Г.В. и к.т.н. Илеле А.Э. за обсуждение полученных результатов и ценные рекомендации.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ 21-71-10100. В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержано проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пайгин В.Д. и др. Люминесцентная керамика на основе иттрий-алюминиевого граната, полученная традиционным спеканием в воздушной атмосфере // Российские нанотехнологии. – 2019. – Т. 14. – №. 3-4. – С. 26-31.
2. Xiao Z. et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A // Materials Science & Engineering R. – 2020. – V. 139. – P. 100518.
3. Салихов Т.П. и др. Получение мелкокристаллического иттрий-алюминиевого граната в солнечных печах // Новые огнеупоры. – 2017. – №. 3. – С. 144-147.
4. Гаранин С.Г. и др. Лазерная керамика. 1. Методы получения //Оптический журнал. – 2010. – Т. 77. – №. 9. – С. 52-68.
5. Lyamina G. et al. Synthesis of Al_2O_3-ZrO_2 powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, – 2016. –V. 1772. – №. 1. – P. 020011.

УДК 54.052

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ pH-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ СОСТАВА: ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ/АЛЬГИНАТ НАТРИЯ

П.П. Пастух, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: профессор д.ф-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Росиия, г. Томск, пр Ленина 36, 634050
E-mail: polya.pastukh@yandex.ru

SYNTHESIS AND RESEARCH OF pH-SENSITIVE COMPOSITION SYSTEMS: POLYVINYL ALCOHOL/SODIUM ALGINATE

P.P. Pastukh, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: polya.pastukh@yandex.ru

Abstract. *PVA/SA hydrogels of various compositions were synthesized. Swelling was evaluated at a medium pH of 7. It was found that the concentration of PVA significantly affects the degree of swelling of the samples.*

Введение. В настоящее время особое внимание уделяется гидрогелевым носителям для адресной доставки и пролонгированного высвобождения лекарственных препаратов. Актуальная задача заключается в улучшении высвобождаемости лекарственных средств и равномерности всасывания в желудочно-кишечном тракте, а также предотвращение деградации в кислой среде желудка. Важную роль в гидрогелях как средстве доставки лекарств играет степень пористости биоматериала, которая контролируется сродством гидрогеля с водой и степенью сшивания [1].Синтетические полимеры обладают высокой механической прочностью, однако не всегда биоразлагаемы и биоактивны. Природные полимеры биоразлагаемы, нетоксичны и биосовместимы. Основным препятствием в их одиночном использовании является их низкая механическая прочность. Путём комбинирования природных полимеров с синтетическими получают гидрогели с требуемыми биологическими и механическими свойствами. Поливиниловый спирт (ПВС) в гидрогелевой форме за счёт своей нетоксичности, гидрофильности и эластичности обладает большим потенциалом для использования в медицине. Гидрогель ПВС биоинертен и не взаимодействует с биологическим окружением [2]. Криогели ПВС имеют развитую поверхность, которая обеспечивает достаточную площадь для диффузии низкомолекулярнх веществ, а высокая пористость обеспечивает более быстрое прохождение реакций, чем в непористых гидрогелях [3]. Активно используемый природный полисахарид – альгиновая кислота, состоящая из остатков β-D-маннуровой и α-L-гулуроновой кислот, а также её соли, к примеру, альгинат натрия (АН). Применение альгинатов в медицине обусловлено их способностью стимулировать процессы регенерации и эпетелизации [4]. Альгинатную матрицу можно приготовить путём физического и/или химического сшивания полимерных цепей. Карбонильные группы сшиваются поливалентными катионами (Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} и т.д.), образуя структуру «яичной коробки» [5]:

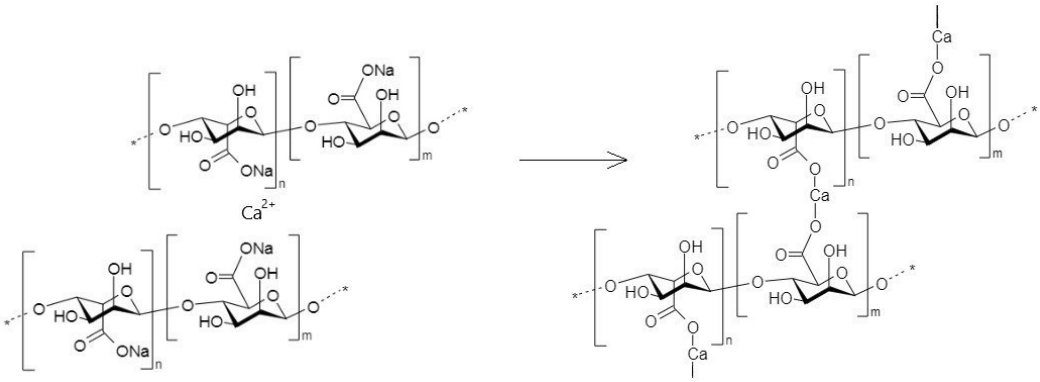


Рис. 1. Схематичное изображение структуры «яичной коробки», полученной посредством ионного взаимодействия карбоксилат-ионов и катионов кальция

Экспериментальная часть. Был приготовлен раствор ПВС путём растворения его навески в дистиллированной воде при 96 °С при перемешивании в течение 2 часов до полного набухания с последующим растворением. Аналогично был приготовлен раствор АН. Навеску растворяли в дистиллированной воде при 23°С. Полученные растворы смешивали в соотношении (ПВС/АН) 75/25, 66,6/33,3, 50/50 при перемешивании в течение 3 часов [6].

Таблица 1

Состав гидрогелей на основе ПВС и АН

Номер образца	1	2	3
Содержание ПВС, г	6	5,33	4
Содержание АН, г	2	2,67	4

Полимерную смесь через шприц пропускали в 5% раствор $CaCl_2$ для сшивания АН ионами Ca^{2+}. Далее гранулы дважды промывались дистиллированной водой через воронку Бюхнера и помещались в чашку Петри. Образцы подвергались одному циклу замораживания при -20 °С в течение 12 часов и оттаивания при 23 °С в течение 6 часов. В результате чего были получены гидрогели ПВС/АН. Образцы были высушены при 60 °С в сушильном вакуумном шкафу при 250 мПа до безводного состояния.

Результаты. Высушенные образцы с различным содержанием ПВС опускали в дистиллированную воду при 37□. Затем через каждые 25 минут образцы вынимали, обсушивали фильтровальной бумагой и взвешивали. Коэффициент набухания рассчитывали по формуле:

$$К_н = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

где m_t – масса набухших гидрогелей в момент времени t, m_0 – масса высушенного образца.

Из рис. 2. Видно, что коэффициент набухания больше всего у образца 1, что объясняется наибольшем содержанием ПВС. С уменьшением концентрации АН, уменьшается плотность сшивки, что увеличивает объём участков для размещения воды при набухании.

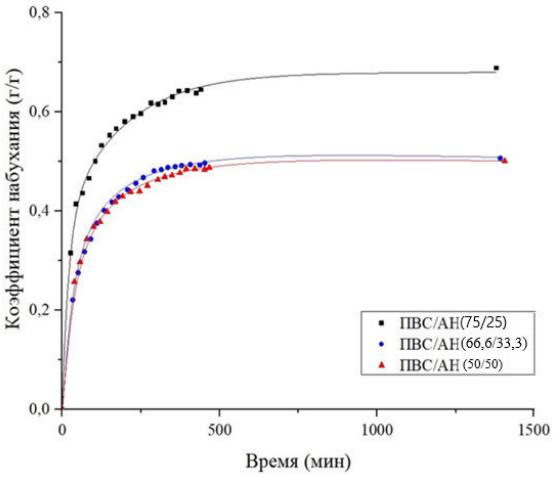


Рис. 2. Зависимость коэффициента набухания гидрогелевых гранул состава ПВС/АН от времени в дистиллированной воде при 37 °С

Заключение. Были получены криогелевые композиционные материалы состава ПВС/АН с соотношениями 75/25, 66,6/33,3 и 50/50. Установлена зависимость степени набухания от содержания ПВС в образце, исследование показало, что с увеличением доли ПВС степень набухания гидрогеля увеличивается. В пределах концентраций 66,6/33,3 и 50/50 изменения набухания незначительны.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rizwan M, Yahya R, Hassan A, et al. pH Sensitive Hydrogels in Drug Delivery: Brief History, Properties, Swelling, and Release Mechanism, Material Selection and Applications // Polymers. – 2017. – V. 9(4), 137. – P. 1-37.
2. Appel A.A et al. Imaging challenges in biomaterials and tissue engineering // Biomaterials. – 2013. – V. 34 (28). – P. 6615-6630.
3. Dainiak M.B., Kumar A., Galaev I.Y. and Mattiasson B., Detachment of affinity-captured bioparticles by deformation macroporous hydrogel // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2006. – V. 103. – №. 4. – P. 849-854.
4. Оберюхтина, И.А. Физико-химическая характеристика структурообразования и фазовых состояний в водных растворах полисахаридов клеточной стенки бурых водорослей: Автореф. Дис…. канд. хим. наук. – М.: 2003. – 20 с.
5. Agüero Lissette et al. Alginate microparticles as oral colon drug delivery device: A review // Carbohydrate polymers. – 2017. – V.168 (15). – P. 32-43.
6. Черкасов А.А., Чернышев А.А., Лыткина Д.Н. Получение и исследование свойств гидрогелей состава: поливиниловый спирт-альгинат натрия // Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных трудов XVIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 27-30 апреля 2021 г., Томск : в 7 т. Т. 2 : Химия. Томск: Изд-во ТПУ, 2021. – С. 268-270.

УДК 661.143

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ НА МОРФОЛОГИЮ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА РАДИОЛЮМИНОФОРА ZNS:Cu

В.Д Пахомова, В.С. Вайсблат, В.И. Куулар

Научный руководитель: профессор, к.х.н. Т.С. Минакова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: lera.paxomova.99@list.ru

EFFECT OF COPPER CONTENT ON THE MORPHOLOGY AND ACID-BASE PROPERTIES OF ZNS:Cu RADIOLUMINOPHOR

V.D. Pakhomova, V.S. Vaisblat, V.I. Kuular

Scientific Supervisor: Prof., Ph.D. T.S. Minakova

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

E-mail: lera.paxomova.99@list.ru

***Abstract**. The physic-chemical properties of ZnS:Cu, Cl, Br radioluminophor, with copper content of 0; 0,01; 0,1 and 0,6 mas, % were studied. This radioluminophor was synthesized in СПбГТИ (ТУ) by calcination of load in crucible under the layer of activated carbon. Load processing was subjected to electron beam modification. The resulting phosphors were subjected to low-temperature annealing at temperature of 650 °C. It was shown, that the studied samples are polydisperse powders. The sizes and shapes of crystals of phosphor powders change with a change in copper concentration. The size distribution and agglomeration degree of powders were determined by laser diffraction on Analyzette 22 NanoTec (Fritsch, Germany) laser analyzer. The distributions are characterized by the presence of one or two maxima. The distribution maxima lie in the region of diameters D ~ 10 μm, or D ~ 5 μm. In two maxima case, they lie in the region of diameters D ~ 7 μm, and D ~ 11.5 μm. The acid-base surface state of the phosphor samples, determined by pH-metry and the indicator method, is affected by both the content of activator and the samples dispersity. The formation of ZnO or CuO oxide compounds on the surface of phosphor particles during annealing, the precipitation of additional Cu_xS phase in defects and on the particles surface, and the different content of wurtzite and sphalerite phases are important factors that influence on acid-base state of phosphor surface.*

Введение. Научные исследования люминофоров имеют долгую историю, насчитывающую более 100 лет. Среди всех неорганических люминофоров важным классом люминофоров являются цинксульфидные люминофоры, применяющиеся в разных областях науки и техники. Их основой является сульфид цинка [1].

К настоящему времени цинксульфидные люминофоры имеют особое значение, выступая в качестве радиолюминофоров при создании твердотельных радиолюминесцентных источников света (ТРИС) на основе радиоактивного изотопа. Несмотря на то, что к настоящему времени лучшие яркостные и спектральные характеристики проявляют люминофоры состава ZnS:Cu, однако и они требуют усовершенствования [2].

Целью работы является выявление влияния различного содержания меди на изменение физико-химических свойств радиолюминофора ZnS:Cu.

Экспериментальная часть. Объектами исследования являлись люминофоры состава ZnS:Cu, Cl, Br с содержанием меди 0; 0,01; 0,1 и 0,6 масс. %, синтезированные путем прокаливания шихты в тигле под слоем активированного угля. В качестве дополнительной обработки шихта подвергалась электронно-лучевому модифицированию путем облучения на средне энергетическом ускорителе электронов резонансно-трансформаторного типа при энергии электронов 900 кэВ и дозе облучения 60 Мрад. Полученные люминофоры подвергались низкотемпературному отжигу при температуре 650 °С. Синтез ZnS:Cu, Cl, Br осуществлялся в СПбГТИ(ТУ).[2]. Анализ микроструктуры образцов проводился методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа Hitachi TM-1000. Кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора определялось методом pH-метрии и индикаторным методом. Измерение значений pH и их изменения во времени проводилось с помощью иономера «Анион-4111» с использованием комбинированного pH-электрода общего назначения ЭСК-10601/7 со стеклянным корпусом и сферической мембраной. Для определения величины адсорбции индикаторов Гаммета использовался спектрофотометр SOLAR PB 2201 [3].

Результаты. На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии исследуемых образцов:

1– ZnS:Cu (0% Cu), 2–ZnS:Cu (0,01% Cu), 3–ZnS:Cu (0,1% Cu), 4–ZnS:Cu (0,6% Cu):

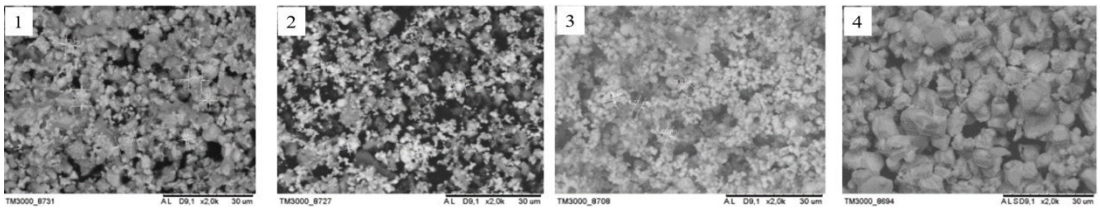


Рис. 1. Микрофотографии образцов цинксульфидного радиолюминофора

На рисунке 2 представлено распределение частиц по размерам и содержание их в исследуемых образцах: ZnS:Cu (0%), ZnS:Cu (0,01%), ZnS:Cu (0,1%), ZnS:Cu (0,6%). Распределение характеризуется наличием одного или двух максимумов. Максимумы распределений лежат в области диаметров D ~ 10 мкм, или D ~ 5 мкм, а в случае наличие двух максимумов лежат в области диаметров D ~ 7 мкм, и D ~ 11,5 мкм.

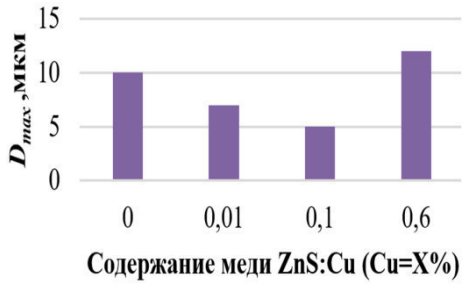


Рис. 2. Распределение диаметров частиц на образцах цинксульфидного люминофора

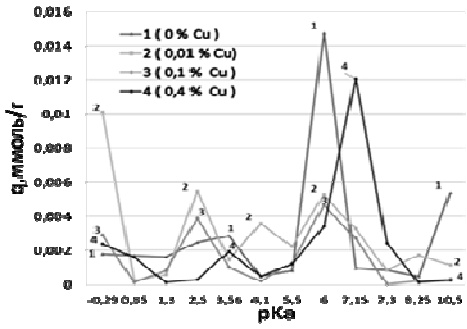


Рис. 3. РЦА на поверхности образцов люминофора ZnS:Cu

Как видно из рисунка 2, наблюдается планомерное уменьшением диаметра частиц от 0%Cu к 0,1% Cu и последующим увеличением диаметра при 0,6% Cu активатора меди. Результаты проведенного

кислотно-основного анализа методом кинетической pH-метрии представлены в таблице 1. Кинетические кривые показывают, что у образцов с содержанием меди 0,1% и 0,6% масс. с увеличением концентрации меди в люминофоре pH $_{ИИТ}$ смещается в слабокислую область. В то время, как $pH_{ИИТ}$ у образцов с содержанием меди 0 и 0,01 %масс. смещается в более основную область.

Таблица 1

Значения pHиис для образцов люминофоров ZnS:Cu с разным содержанием активатора меди

Образец	ZnSCu(0%Cu)	ZnSCu(0,01%Cu)	ZnSCu(0,1%Cu)	ZnSCu(0,6%Cu)
pHиит	7,7	8,0	6,6	6.1

Отжиг приводит к образованию на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO илCuO, а также выделение дополнительной фазы Cu_XS в дефектах и на поверхности частиц. Кроме того, лучевая обработка способствует образованию дополнительной фазы Cu_XS на поверхности частиц и внутренних дефектах, которая, наоборот, приводит к усилению кислотных свойств

На рисунке 3 показано распределение активных центров на поверхности образцов Из анализа, проведенного индикаторным методом следует, что на поверхности радиолюминофоров ZnS:Cu присутствуют центры трех типов: льюисовские основные – S, pKa –0,29); бренстедовские сильно основные Zn–OH, pKa (+8,25) – (+10,5); бренстедовские сильно кислотные Cu_XS –H, pKa (1,3…3,56) и бренстедовские слабо кислотные , pKa (+4 – +7). В таблице 2 показано суммарное количество адсорбированных индикаторов со значением pKa в интервале от –.0.29 до +10.5, т.е общее количество бренстедовских и льюисовских центров на поверхности люминофоров.

Таблица 2

Результаты расчета суммарного количества сорбированных индикаторов на люминофоре ZnSCu при разном содержании активатора меди

pKa индикаторов от – 0.29 до +10.5	∑qpKa, ммоль/г			
	ZnSCu(0%)	ZnSCu(0,01%)	ZnSCu(0,1%)	ZnSCu(0,4%)
	$3,41*10^{-2}$	$3,58*10^{-2}$	$1,80*10^{-2}$	$2,62*10^{-2}$

Заключение. На кислотно-основное состояние поверхности образцов люминофора, определенное методом pH-метрии и индикаторным методом, влияет как содержание активатора, так и дисперсность образцов. Немаловажными факторами являются: образованию при отжиге на поверхности частиц люминофора оксидных соединений ZnO или CuO, выделение дополнительной фазы Cu_XS в дефектах и на поверхности частиц, различное содержание вюртцитной и сфалеритной фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огурцов К.А., Сычев М.М., Бахметьев В.В., Ерузин А.А., Минакова Т.С. Получение люминесцентных структур ядро-оболочка ионно-плазменным методом. // Неорганические материалы. — 2015. – Т.51, №14. – С. 4–7.
2. Зеленина Е.В, Сычев М.М., Костылев А.И., Огурцов К.А. Перспективы создания твердотельных радиолюминесцентных источников света на основе трития. // Радиохимия. – 2019. – Т 61, № 1. – С. 51-55.
3. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел. – Томск.: Изд-воТом.ун-та, 2007. – 284 с.

УДК 666.655+538.955

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДВУХСЛОЙНОГО КОМПОЗИТА BCZT/MFO

А.А. Прач, А.Ю. Рыбаченко, А.А. Волов

Научный руководитель: профессор, д.т.н., Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: nastya.prach@mail.ru

STUDY OF STRUCTURAL AND DIELECTRIC PROPERTIES OF A BILAYER BCZT/MFO COMPOSITE

A.A. Prach, A.Y. Rybachenko, A.A. Volov

Scientific Supervisor: Prof. Dr. R.A. Surmenev

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

E-mail: nastya.prach@mail.ru

Abstract. *In the present study, we investigated magnetoelectric and dielectric properties of bilayer* $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ /$MnFe_2O_4$ *composite.*

Введение. Прямой магнитоэлектрический (МЭ) эффект заключается в индуцировании электрической поляризации в материале во внешнем магнитном поле. В свою очередь, обратный МЭ эффект основан на изменении намагниченности при приложении электрического поля [1]. Магнитным и сегнетоэлектрическим состояниями можно управлять и переключать их с помощью напряженности электрического и магнитного полей, соответственно. Магнитоэлектрический эффект в композитах зависит от микроструктуры композита и типа связи. Потенциальными областями применения композитных МЭ материалов являются датчики магнитного поля, устройства с настройкой электрического поля и магнитного поля на микроволновых и миллиметровых волнах, а также миниатюрные антенны [2].

Таким образом, **целью данной работы** является исследование магнитоэлектрических и диэлектрических характеристик двухслойного композита $0.5Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3$-$0.5(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BCZT)/$MnFe_2O_4$ (MFO).

Экспериментальная часть. Феррит марганца был получен гидротермальным синтезом. Для этого 1,2 ммоль $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и 2,4 ммоль $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ растворяли в деионизированной воде и добавляли 0,75 М раствор NaOH. Формирование феррита марганца происходило после температурной обработки раствора (200 °C) в автоклаве в течение 3 ч. После окончания синтеза для понижения щелочности реакционной массы ее промывали водой до нейтрального pH. После сушки, порошок феррита марганца смешивали со связующим, прессовали и отжигали при 1000 °C в течение 2 ч.

Сложный оксид состава BCZT был получен механохимическим синтезом с помощью планерной шаровой мельницы (Retsch PM 200). Помол осуществлялся в течение 12 ч при скорости 250 об/мин. Полученную смесь отжигали при 1100 °C в течение 5 ч и смешивали со связующим, прессовали и

отжигали при температуре 1450 °C в течение 3 ч. Поляризацию керамики проводили при 2 кВ/мм в силиконовом масле при температуре 40 °C.

Морфология синтезированных нанопорошков и керамики была исследована с помощью растровой электронной микроскопии (Quanta 200 3D). Структурные исследования выполнялись с помощью рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Значения пьезоэлектрической постоянной d_{33} были измерены спустя стуки после поляризации при комнатной температуре с помощью Piezo d_{33} Test System (APC International Ltd). Поляризационные кривые были получены при комнатной температуре и частоте 1 Гц при использовании тестера сегнетоэлектриков aix ACCT system TF - analyzer 2000 (Германия). Для определения показателя механической добротности и электромеханического коэффициента использовали измеритель иммитанса RLC-метр АКТАКОМ АМ-3026 (Россия). Прямой магнитоэлектрический эффект был исследован на экспериментальной автоматизированной установке для исследования магнитоэлектрических эффектов в НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» РТУ МИРЭА (г. Москва).

Результаты. Распределение частиц порошка BCZT по размеру является бимодальным с максимумами в 200 и 800 нм. Средний размер зерен керамики находится в диапазоне от 10 до 12 мкм. Полученные наночастицы MFO имеют сферическую форму и средний диаметр 74 ± 16 нм. По данным рентгенофазового анализа порошок феррита марганца содержит незначительное количество гематита. Порошок BCTZ, полученный в данной работе, обладает кубической структурой перовскита. Для дифрактограммы керамики, расщепление рефлексов (111) и (1$\bar{1}$1) при ~39° и рефлекс (200) при ~45° указывают на присутствие орторомбической фазы. С другой стороны, одиночный рефлекс (111) при ~ 39° и рефлексы (002) и (200) при ~ 45° указывают на присутствие тетрагональной фазы.

Среднее значение пьезомодуля d_{33} при комнатной температуре полученной керамики составляет 342 ± 11 пКл/Н. Значение механической добротности и электромеханического коэффициента керамики, рассчитанные на резонансной частоте (рис. 1), равны $Q_m = 28$ и $k = 26$ %, соответственно.

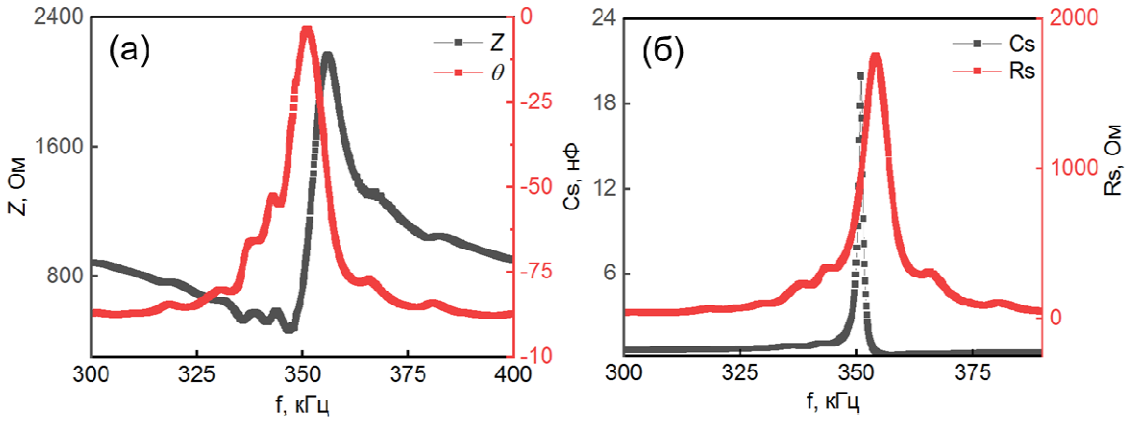


Рис. 1. а) Зависимость импеданса и фазы от частоты, б) зависимости емкости и сопротивления от частоты

Производилось измерение относительной диэлектрической проницаемости в диапазоне температур от 30 до 120 °C. Установлено максимальное значение $\varepsilon_м$ = 15451 было при температуре 110 °C. Петля диэлектрического гистерезиса керамики BCZT (рис. 2) вышла на насыщение при напряженности электрического поля 11,82 кВ/см при значении коэрцитивной силы 2,06 кВ/см.

Поляризация насыщения ($P_{нас}$) изменялась от 2,24 до 13,61 мкКл/см^2, остаточная поляризация ($P_{ост}$) от 0,72 до 3,87 мкКл/см^2.

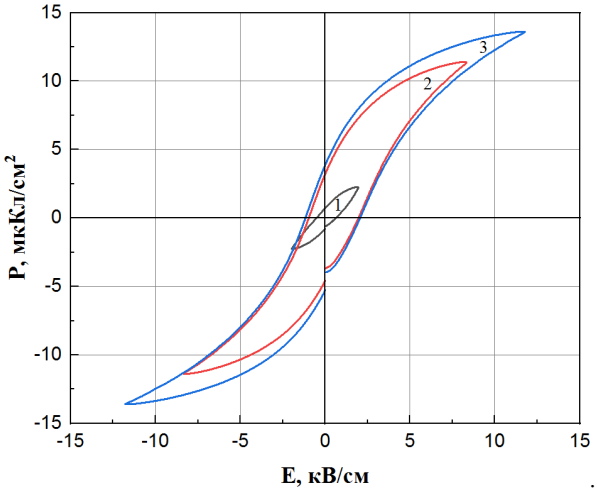


Рис. 2. Петли диэлектрического гистерезиса керамики BCZT при напряжении 1) 0.4, 2) 1.7, 3) 2.4 кВ

Значение максимальной запасенной электрической энергии, рассчитанной по формуле 1, равно $J_{запас}$ = 115,13 мДж/см^3 при *КПД* = 72%.

$$J_{запас} = \int_{P_{ост}}^{P_{нас}} EdP \quad (1)$$

Для определения магнитоэлектрического коэффициента ламината BCZT/MFO измеряли амплитудно-частотную характеристику в диапазоне постоянных магнитных полей H = 0–3 кЭ и амплитуде переменного магнитного поля h = 0,25 Э, при этом магнитное поле прикладывали в плоскости таблетки и по нормали к плоскости таблетки. Значение МЭ-коэффициентов (α) равны 0,05 и 0,07 В/(Э·см), соответственно.

Заключение. В данной статье экспериментально исследован магнитоэлектрический эффект в керамических композиционных материалах на основе феррита марганца и пьезокерамики цирконата-титаната бария-кальция. Значение МЭ-коэффициентов равны 0,05 и 0,07 В/(Э·см).

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований директору Фетисову Ю.К., сотрудникам НОЦ «Магнитоэлектрические материалы и устройства» РТУ МИРЭА за помощь в проведении исследований, а также Холкину А.Л. (ТПУ, г. Томск).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение #075-15-2021-588 от 1.06.2021).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lam K.H., Lo C.Y., Chan H.L.W. Frequency response of magnetoelectric 1–3-type composites // Journal of Applied Physics. – 2010. – V. 107. – №. 9. – P. 3901.
2. Nan C.W., Bichurin M.I., Dong S., Viehland D. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 103. – №. 3. – P. 1101.

УДК 54.057

КООРДИНИРОВАНИЕ 2,4-N-ДИМЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА НИТРАТАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Ю.Д. Разгуляева, А.Н. Гусляков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

COORDINATION OF 2,4-N-DIMETHYLGLYCOURIL WITH NITRATES OF RARE EARTH ELEMENTS

Y.D. Razgulyaeva, A.N. Guslyakov
Scientific Supervisor: Prof., Ph.D. of Ch.S. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: yuliya-razgulyaeva@rambler.ru

Abstract. *Binuclear complexes of nitrates of rare earth elements M=(La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Yb) with bicyclic urea – 2,4-dimethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo were synthesized[3.3.0]octane-3,7-dione, of assumed composition* $[M(C_6H_{10}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$*. The rare earth element atom is coordinated by two oxygen atoms of two 2,4-dimethylmethylglycoluryl molecules, three bidentate nitrate anions, and water molecules. For some complexes (La, Pr, Nd), mass spectrometry with inductively coupled plasma was performed, the metal: the 2,4-dimethylglycoluryl ratio was 1,9: 2.*

Введение. Химия гетероциклических соединений является одной из перспективных и развивающихся областей органической химии. Особенно интересен класс азотсодержащих циклических соединений. Гликолурил (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дион) и его производные находят широкое применение в различных отраслях промышленности, при очистке воды, при изготовлении бумаги, в качестве промежуточных продуктов синтеза, взрывчатых веществ и стабилизаторов полимеров [1].

На данный момент синтезировано большое число бициклических бисмочевин (ББМ), однако слабо изучена их координирующая способность с солями различных металлов, в том числе с солями редкоземельных элементов (РЗЭ). Координационные соединения с лигандами, относящимися к ББМ октанового ряда, получены и описаны для 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона или мебикара (Mb) [1], что объясняется набором их ценных биологических свойств. Однако нет сведений о координировании 2,4-диметилметилгликолурила – 2,4-диметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-диона ($C_6H_{10}N_4O_2$, **Me_2Gl**). Являясь по своей природе амбидентатным лигандом с симметричным расположением гетероатомов, молекула может координироваться, как бидентатный лиганд с мостиковой функцией, а также как терминальный лиганд.

С **целью** изучения координирующих свойств **Me_2Gl** по отношению к редкоземельным металлам (**M**) был проведен синтез новых координационных соединений предположительного состава $[M(C_6H_{10}N_4O_2)(H_2O)_2(NO_3)_3]_2$.

Экспериментальная часть. В работе использовали $M(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ (где Ln=La, Pr, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Yb; x=5,6), синтезированные по методике [2], $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.), ацетон (х.ч.), 2,4-диметилгликолурил, синтезированный по методике [3].

Навеску гидрата нитрата редкоземельного металла (0,0008 моль) растворяли в 5 мл ацетона, затем вносили навеску 2,4-диметилгликолурила (0,001) и перемешивали на магнитной мешалке до полного его растворения. Полученный раствор фильтровали, закупоривали и выдерживали несколько суток до формирования кристаллов комплексного соединения, выделившиеся кристаллы отфильтровывали, промывали ацетоном и сушили на воздухе. Выход 55 % (по лиганду). Координационные соединения устойчивы на воздухе, ограниченно растворимы в большинстве органических растворителей, распадаются на исходные вещества в воде, ДМСО и спиртах, видимого разложения образцов не наблюдается.

Полученные соединения были исследованы с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 6700 с приставкой НПВО на кристалле алмаза (разрешение 4 $см^{-1}$, 64 скана, диапазон 4000–450 $см^{-1}$) и с использованием масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой NexlON 300 (Perkin-Elmer, США).

Результаты. В ИК-спектрах **Me_2Gl** и полученных координационных соединений наблюдаются следующие характеристические полосы, приведённые в таблице 1.

Таблица 1

Смещение полос поглощения карбонильной группы

M \ **Me_2Gl**	2,4-диметилгликолурил			
	Полоса поглощения C=O, $см^{-1}$			
	Urea 1735	Δ, $см^{-1}$	Me_2Urea 1710	Δ, $см^{-1}$
La	1672	63	1640	70
Ce	1678	57	1648	62
Pr	1673	62	1649	61
Nd	1679	56	1648	62
Sm	1679	56	1650	60
Tb	1671	64	1641	69
Dy	1679	56	1649	61
Er	1680	55	1650	60
Yb	1669	66	1650	60

По результатам ИК-спектроскопии наблюдаются смещения полос поглощения, отвечающих валентным колебаниям карбонильных групп мочевинных фрагментов (C=O), в длинноволновую область, что говорит о координировании молекул **Me_2Gl** через атомы кислорода. Также присутствуют полосы поглощения ν_{s+as} (HOH) 3533-3263 $см^{-1}$, и набор полос поглощения колец **Me_2Gl**. Свободный нитрат-анион (точечная группа D_{3h}), как плоский ион, имеет четыре основные колебательные частоты: симметричных валентных колебаний ν_s(NO) (1045-1035 $см^{-1}$), несимметричных дважды вырожденных валентных колебаний ν_e(NO) (1350-1290 $см^{-1}$) и две частоты деформационных колебаний $\delta(NO_3)$ (840-809 и 745-730 $см^{-1}$). При координировании нитрат-аниона его симметрия может понижаться до C_s и C_{2v}. В ИК-спектрах полученных координационных соединений присутствуют полосы поглощения нитрат-иона при 1523, 1245, 1043, 836 $см^{-1}$ [1]. Это свидетельствует о том, что нитрат-анионы координированы с металлом по бидентатно-хелатному типу. По результатам ИК-спектроскопии координационные соединения **Me_2Gl** с **M** могут иметь структуру, представленную на рисунке 1.

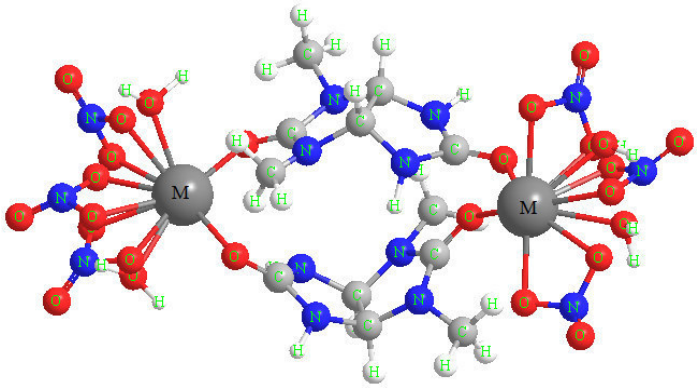


Рис. 1. Предполагаемая структура координационного соединения MeGl с РЗЭ

ICP-MS некоторых синтезированных координационных соединений показал содержание **M** в образце в количестве, представленном в таблице 2.

Таблица 2

*Содержание **M** в координационном соединении*

M	Лиганд	Концентрация **M** в КС, мг/кг	ММ (КС), г/моль	ММ (**M**), г/моль	Мольное соотношение M: КС
La	2,4-Me_2ГУ	244755	1062	139	1,87:1
Pr	2,4-Me_2ГУ	252636	1066	141	1,91:1
Nd	2,4-Me_2ГУ	255234	1072	144	1,90:1

Исходя из литературных данных [1] на одну молекулу КС мебикара с **M** приходится 2 атома **M**. По результатам ICP-MS метода установлено, что соотношение молей **M**: КС преимущественно равно 2:1 соответственно.

Для координационных соединений, представленных в работе, наблюдается занижение содержания **M** в КС, что может быть связано с меньшей растворимостью **Me_2Gl** в ацетоне и его сокристаллизацией с КС в момент образования комплекса.

Заключение. В результате проведенных исследований были синтезированы новые биядерные комплексы на основе 2,4-диметилметилгликолурила и нитратов редкоземельных металлов. Доказано, что за счет особенностей строения 2,4-диметилметилгликолурил реализует бидентатно-мостиковую функцию и координируется через атомы кислорода карбамидных фрагментов в среде ацетона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нетреба Е.Е. Синтез, структура и свойства комплексных соединений спирокарбона с d- и f-металлами: Дис. … канд. хим. наук. – Симферополь, 2014. – 251 с.
2. Синтезы соединений редкоземельных элементов. Ч.2. / Под ред. В.В. Серебренникова. – Томск: Изд-во Том. гос. ун-та, 1986. – 160 с.
3. Кравченко А. Н. Синтез новых хиральных моно-, ди-, три- и тетраалкилгликольурилов // Известия Академии наук. – 2005. – № 3. – С. 680–692.

УДК 544.478.12

РОЛЬ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТЫХ НАНОСТРУКТУР AlOOH В ИХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ

А.О. Речкунова[1]

Научные руководители: доцент, к.х.н., Л.Б. Наумова[1], с.н.с., д.т.н., О.В. Бакина[2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: rechkunova99@mail.ru

THE ROLE OF THE MORPHOLOGY OF POROUS AlOOH NANOSTRUCTURES IN THEIR ANTIBACTERIAL ACTIVITY

A.O. Rechkunova[1]

Scientific Supervisor: D, PhD L.B.Naumova[1]SR, Dr. O.V.Bakina[2]

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

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

E-mail: rechkunova99@mail.ru

Abstract. *The use of alumina nanostructured aluminum oxides for biomedical applications is promising due to their developed surface, chemical stability, low toxicity and high biological activity against tumor cells. In present study three type nanostructures was obtained. The physical-chemistry properties of these nanostructures were studied. Flower shaped nanostructures have demonstrated a more pronounced effect on MRSA bacteria adsorption. The results obtained are of great importance to substantiate the use of nanoparticles as drugs and biological adsorbents.*

Введение. В настоящее время пористые наноструктуры на основе пористого оксида алюминия в фазе бемита AlOOH находят все большее применение в качестве адсорбентов [1], катализаторов [2], антибактериальных материалов [3].Уникальные свойства таких наноструктур, применяемых для биологии и медицины обусловлены сочетанием наноразмера и химической активности., они уже синтезированы с большим количеством морфологий, таких как наноцветы, ежеподобные стркуктуры, соцветия цветной капусты, микросферы, полые сферы ,волокна и полые волокна, наностержни и нановолокна и даже в форме жареной яичницы [4]. Установлено, что морфология наноструктур AlOOH оказывает значительное влияние на их свойства [5]. В основном адсорбционное взаимодействие наноструктур AlOOH основано на белкосорбирующей активности, гидрофильности, такие наноструктуры способны связывать микроорганизмы, не взаимодействуя химически с клеточной мембраной. Одними из наиболее перспективных материалов для использования в данных направлениях являются мезопористые наноструктуры на основе нанолистов оксидов и гидроксидов алюминия, благодаря их положительному заряду в физиологических жидкостях, термической стабильности, низкой стоимости, развитой пористой структуре, высокой адсорбционной емкости, регулируемой концентрации

кислотных и основных центров на поверхности и доказанной низкой токсичностью. Нанолисты бемита обладают высокой адгезией к клеточным мембранам (мембранотропными свойствами), высокой адсорбционной емкостью к положительно заряженным объектам, включая бактерии, вирусы, грибы и бактерильный эндотоксин.

Экспериментальная часть. Исследуемые наноструктуры AlOOH были получены по методикам, описанным в Таблице.

Таблица 1

Условия получения наночастиц AlOOH

Морфология AlOOH	Прекурсор	Условия окисления
Наноцветы	Нанопорошок Al/AlN	Вода, 60 °C, 90 мин.
Нанопластинки	Нанопорошок Al/AlN	Вода, 200 °C, 6 ч., гидротермальная обработка
Наностержни	Нанопорошок Al/AlN	Пары воды (влажность 95 %), 90 мин, 60 °C

Исследована морфология и размер наночастиц методом просвечивающей электронной микроскопии (JEM-2100, JEOL, Япония), сканирующей электронной микроскопии (LEO EVO 50, Германия). Структурно-фазовый состав образцов изучен методом рентгеноструктурного анализа (XRD-6000, Shimadzu, Япония). Удельная поверхность наноструктур была определена методом термодесорбции азота и рассчитана по БЭТ (Сорбтометр М, Катакон, Россия). Адсорбционная активность образцов была оценена в отношении бактерий MRSA ATCC 43300. Дзета-потенциал структур был определен по их электрофоретиченской подвижности (ZetaSizer Nano ZS, Malvern, Великобритания). Учитывая их сферическую форму, примерно одинаковый размер (0,5 мкм) и устойчивость к внешнему воздействию, такие бактерии можно использовать в качестве модельных адсорбатов для биологических объектов.

Результаты. Электронно-микроскопические изображения полученных наноструктур приведены на рис. 1.

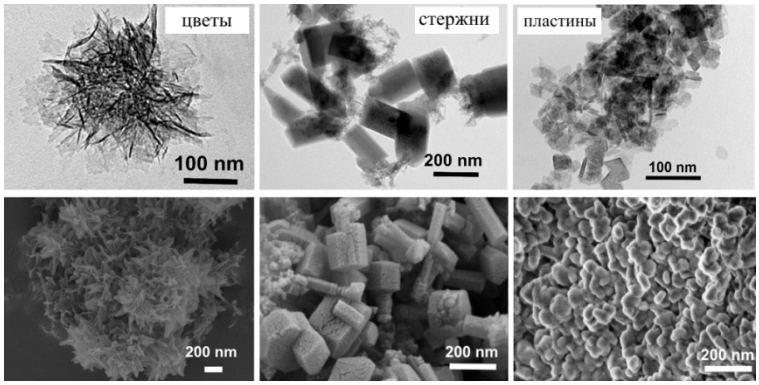


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения наноструктур

Как показано на рис. 1, наноструктуры в виде наноцветов AlOOH представлены агломератами размером 1,5–3,0 мкм, состоящими из отдельных листов с планарным размером около 100 нм и толщиной не более 5 нм. Нанопластинки AlOOH имеют планарный размер 50–100 нм, толщину до 30 нм. Наностержни имеют длину 50–300 нм. По данным ренгенофазового ангализа дифракционные пики соответствуют фазе бемита. Ренгенограмма наноцветов соответствуют плохоокроистализованому бемиту, т.н. псевдобемиту.

Таким образом, все синтезированные наноструктуры имеют одинаковый фазовый состав. По данным адсорбции-десорбции азота все образцы можно отннести к мезопористым материалам, удельная

поверхность наноцветов и стержней составляет 260–280 $м^2/г$. Гидротермальная обработка приводит к меньшей удельной поверхности нанопластин –106±4 $м^2/г$. Все синтезированные

При исследовании взаимодействия бактерий MRSA с поверхностью наноструктур установлено, что форма поверхности оказывает значительное влияние на кинетику адсорбции (рис. 2). Наибольшей адсорбционной емкостью по отношению к MRSA обладают наноструктуры в виде наноцветка. В их присутствие в течение 2 часов экспозиции количество бактерий в суспензии сокращается в 3 раза.

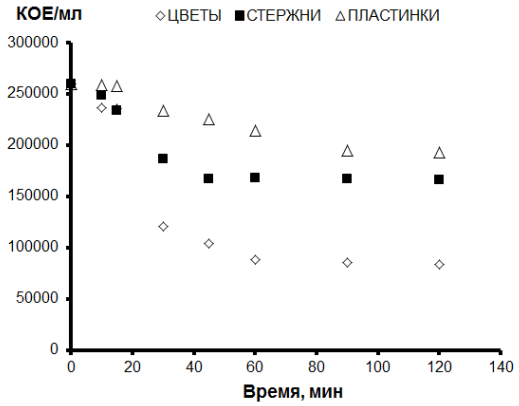


Рис. 2. Сокращение количества колониеобразующих единиц (КОЕ) от времени взаимодействия наноструктур с бактериальной суспензией

Заключение. В результаты проведённых исследований были получены наноструктуры AlOOH различной морфологии. Установлено, что наибольшей адсорбционной емкостью по отношению к бактериям MRSA обладают наноструктуры в виде цветка. Таким образом, полученные наноструктуры представляют собой перспективный материал для очистки сточных вод от органических красителей и бактериальных культур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Banerjee S., Dubey S., R. Gautam K., Chattopadhyaya M.C. Adsorption characteristics of alumina nanoparticles for the removal of hazardous dye, Orange G from aqueous solutions // Arabian Journal of Chemistry. – 2019. – V. 12. – №. 8. – P. 5339-5354.
2. Said S., Sobolev M., Riad M. Recent processes for the production of alumina nano-particles // Materials Science for Energy Technologies. – 2020. – V. 3. – P. 344-363.
3. Svarovskaya N.V., Bakina O.V., Glazkova E.A., Fomenko A.N., Lerner M.I. Glass and cellulose acetate fibers-supported boehmite nanosheets for bacteria adsorption // Progress in Natural Science: Materials International. – 2017. – V. 27. – №. 2. – P. 268-274.
4. Svarovskaya N.V., Glazkova E.A., Bakina O.V., Kazantsev S.O., Lozhkomoev A.S., Lerner M. Hierarchical γ-alumina: From Pure Phase to Nanocomposites // Recent Patents on Nanotechnology. – 2020. – V. 14. – №. 2. – P. 92-101.
5. Arrouvel C., Digne M., Breysse M., Toulhoat H., Raybaud P. Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase–TiO_2 and γ-alumina catalytic supports // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 222. – №. 1. – P. 152-166.

УДК 604.2: 602.3: 658.567.1

OBTAINING A PROTEIN-VITAMIN CONCENTRATE BASED ON PLEUROTUS OSTREATUS BIOMASS WITH SUBSEQUENT UTILIZATION OF WHEY

S.N. Savelyev
Scientific Supervisor: Prof., Dr I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36, Lenin Ave., 634050,
E-mail: drakeveyt@yahoo.com

ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛКОВО-ВИТАМИНОГО КОНЦЕНТРАТА НА ОСНОВЕ БИОМАССЫ *PLEUROTUS OSTREATUS* С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ УТИЛИЗАЦИЕЙ МОЛОЧНОЙ СЫВОРОТКИ

С.Н. Савельев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: drakeveyt@yahoo.com

Аннотация. *Данная статья посвящена проблеме преодоления глобального белкового голодания в мире при осуществлении производства пищевых продуктов. Объектом исследования является гриб Pleurotus ostreatus, штамм F-813, культивируемый на молочной сыворотке с добавлением ферментного препарата, содержащего лактазу. Белково-витаминный концентрат может быть использован в качестве пищевой добавки в пищу для обогащения незаменимыми аминокислотами и другими биологически активными веществами, значительно повышающими пищевую ценность продукта. Получение белково-витаминного концентрата является безотходным.*

Introduction. According to the resolution The 2030 Agenda for Sustainable Development adopted in 2015 by the UN General Assembly, it is now necessary to overcome protein starvation, which is one of the global problems of all humankind [1].

According to the UN, almost 9.9% of the world's population faces the problem of acute hunger. Every year the number of hungry people increases by 10 million, and in five years by almost 60 million people. The main problem is the lack of regular access to food. This problem mainly affects third world countries, but about 2 billion people or 26% of humanity, including people from developed and developing countries, face the problem of lack of regular access to safe and nutritious food. Basically, the diet of such people consists of carbohydrates and fats, whereas protein is in a significant shortage [2].

Pleurotus ostreatus is the most cultivated mushroom in the world and its nutritional value surpasses most vegetable crops and approaches meat and dairy products. The digestibility of *P. ostreatus* proteins reaches 70% during heat treatment. The fungus is able to grow on almost any substrate, therefore *P. ostreatus* is mainly cultivated on various food industry waste, which significantly reduces the cost of this production.

The protein yield can reach up to 50% of the total volume of the introduced nutrient medium. The optimal temperature for the most comfortable growth and development of the producer ranges from 25 to 28 °C, the optimal pH of the medium is from 6.00 to 7.50.

In view of the foregoing, study aims to obtain a highly concentrated protein-vitamin biologically active additive by a microbiological method based on the producer *Pleurotus ostreatus* (F-813) by the deep method using prepared whey as a medium [3-5].

Research methods. The object of the study was the F-813 strain of the fungus *Pleurotus ostreatus,* ordered from the collection of the State Research Institute of Genetics, cultivated on hydrolyzed whey to obtain a protein-vitamin concentrate. The process of obtaining a protein-vitamin concentrate in the laboratory includes the following steps.

1. Beginning activation of the culture from the ampoule on the wort-agar medium at 25 °C. To begin with, the culture was soaked for an hour in sterile distilled water at room temperature, after which the culture suspension was inoculated onto the medium at 25 °C for 72 hours.

2. Biomass growth of *P. ostreatus*. A seventy-two hour fungus was cultured 100 cc in pasteurized defatted whey with pre-added lactase enzyme preparation.

3. Protein purification and isolation. To release the protein fractions that accumulate inside the producer, the cell is destroyed by low-frequency ultrasonic radiation of 20 kHz, an amplitude of 20 μm, a period of 10 seconds with a total operating time of 15 minutes and a temperature fluctuation of 25-27 °C.

4. Concentration of the complex by the laboratory spray dryer method. The sample was dried at 80 °C at the inlet for 1-1.5 seconds, after which the sample entered the spray chamber, where the temperature was already 45 °C.

5. Analysis of the obtained samples for amino acid composition by drop electrophoresis.

Results. Based on the results of the work studies were carried out on the amino acid composition of the sample and comparison with the ideal protein. The results of the amino acid composition of the sample are presented in Table 1.

Table 1

Amino acid content in the sample

№	Amino acid	Concentration, mg/dm^3
1	Arginine	55.63 ± 2.78
2	Lysine	7.10 ± 0.36
3	Tyrosine	12.50 ± 0.63
4	Phenylalanine	2.10 ± 0.11
5	Histidine	7.48 ± 0.37
6	Leucine + isoleucine	36.56 ± 1.83
7	Methionine	5.68 ± 0.28
8	Valin	10.04 ± 0.50
9	Proline	16.46 ± 0.82
10	Threonine	12.49 ± 0.62
11	Serin	13.24 ± 0.66
12	Alanin	20.86 ± 1.04
13	Glycine	1.02 ± 0.05
14	Tryptophan	5.12 ± 0.26
15	Glutamic acid	36.52 ± 1.83
16	Cystine	24.87 ± 1.24

Figure 1 shows the developed machine-hardware scheme for the production of protein-vitamin concentrate on an industrial scale.

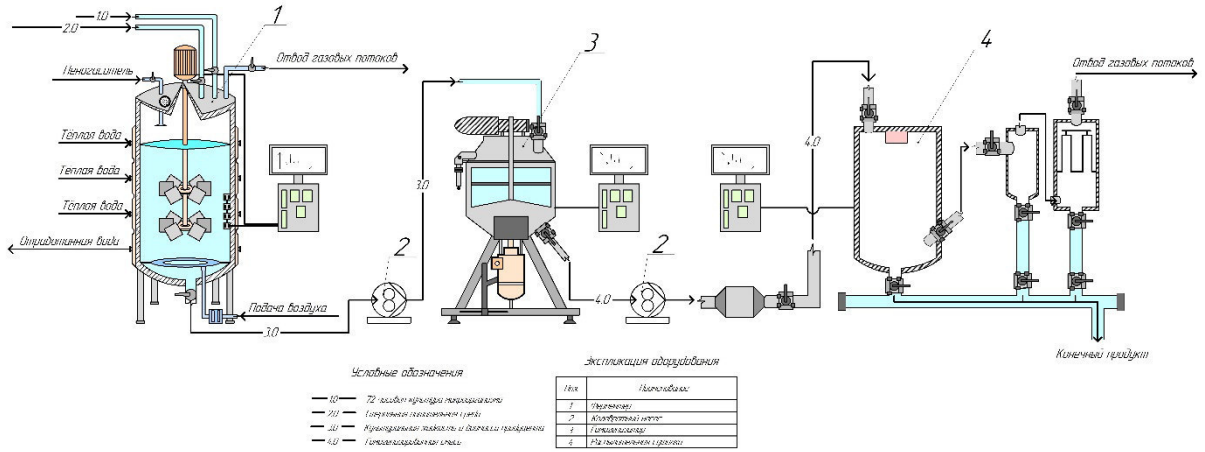


Fig. 1. Machine-hardware scheme for obtaining the product

The developed scheme is fully automated and implies continuous operation, with a total loading and processing of up to 700 liters of medium per cycle.

Conclusion. As a result of the study, a protein-vitamin concentrate with high biological activity was obtained from the microorganism *Pleurotus ostreatus* (F-813). The microorganism itself was cultured on hydrolyzed whey with different addition of the enzyme lactase. At the end of cleaning and drying, the sample was analyzed for amino acid composition. The amino acid composition of the sample is close to the ideal protein, and during the drying process, not only protein from the microorganism is obtained, but also a dry whey concentrate rich in minerals, whey proteins and vitamins, as well as hydrolyzed sugars.

Whey enhances the biological activity of the product and enriches it with additional BAS and protein. The nutrient medium does not contain allergenic milk proteins, such as casein. This method of protein production can become one of the alternative options for processing whey.

REFERENCES

1. The Berlin Declaration on Education for Sustainable. *GUNI*. Retrieved from https://www.guninetwork.org/news/berlin-declaration-education-sustainable-development. (2015, June 2).
2. 70th session (2015) – Consideration of decolonization items. *The United Nations and Decolonization.* Retrieved from https://www.un.org/dppa/decolonization/en/ga/70th-session-2015. (2015, December 9-23).
3. Espinosa-Páeza E., Hernández-Luna C.E. el al. Pleurotus ostreatus: A potential concurrent biotransformation agent/ingredient on development of functional foods (cookies) // LWT – Food science and technology. – 2021. – V. 148. – P. 111727.
4. Khramtsov A.G., Blinov A.V., Blinova A.A. Serov A.V. Influence of the whey type on composition and properties of its mineralizates // Foods and Raw Materials. – 2017. – V.5 (1). – P. 30-40.
5. Qingab Z., Cheng J. el al. The effects of four edible mushrooms (Volvariella volvacea, Hypsizygus marmoreus, Pleurotus ostreatus and Agaricus bisporus) on physicochemical properties of beef paste // LWT – Food science and technology. – 2021. – V. 135. – P. 110063.

УДК 546.06, 615.032

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВА ZIF-8/НОВОКАИН И ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО КОМПОНЕНТА ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH

О.В. Савельева, А.А. Красников
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kurzina99@mail.ru

CREATION OF A ZIF-8/NOVOCAINE DRUG DELIVERY SYSTEM AND INVESTIGATION OF THE KINETICS OF DRUG COMPONENT RELEASE AT DIFFERENT pH

O.V. Saveleva, A.A. Krasnikov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: kurzina99@mail.ru

Abstract. *In this work, the authors consider the development of a drug delivery system (DDS) based on the ZIF-8 metal–organic framework and the non-steroidal anti-inflammatory drug novocaine. The synthesis of the delivery system is carried out in two ways: a one-pot synthesis method (the introduction of novocaine during the hydrothermal synthesis of ZIF-8) and a two-pot method (impregnation of the carrier with a solution of novocaine). Additionally, the authors consider the kinetics of novocaine release under various conditions (pH, temperature, ionic strength, and the presence of foreign ions Na^+ and Cl^-).*

Введение. Системы доставки лекарств (DDS) представляют собой технологии для адресной доставки и/или контролируемого высвобождения лекарственных средств, а также повышение их эффективности и безопасности за счет контроля скорости, времени, места и высвобождения лекарства в организме при определенных условиях. Процесс синтеза DDS включает введение лекарственного компонента, высвобождение активных ингредиентов и последующую транспортировку через биологические мембраны к месту действия. Важным моментом в отношении доставки лекарственных средств является то, что они должны точечно проникать в необходимые ткани и не должны повреждать другие. В адресной доставке лекарств используются различные типы носителей: на основе полимерных, неорганических и органических материалов [1]. Среди неорганических носителей особое место занимают металл-органические каркасы (MOF) и считаются многообещающим классом материалом для доставки лекарств, благодаря своей постоянной структуре, высокой площади поверхности и пористости, а также регулируемому размеру пор, что помогает загружать в них необходимое количество лекарственного компонента.

Цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF) представляет собой подкласс MOF с топологией содалита (SOD), состоящие из тетраэдрически координационных ионов металлов (цинка или кобальта) имидозолатными линкерами. ZIF-8 построен из ионов цинка (Zn (II)) и линкеров 2-метилимидазола (2-mIm), которые формируют тетраэдрическую координацию аналогично Si-O-Si в цеолите, как показано на

рисунке 1. Данный материал привлекает внимание, поскольку сочетает в себе свойства цеолита - это высокая термическая и гидротермальная стабильность, и MOF - высокие значения удельной поверхности и пористости среди цеолитоподобных имидазолатных каркасов.

Поскольку цинк второй по распространенности металл в организме человека, а группа имидазола находится в гистидиновой аминокислоте, то ZIF-8 обладает хорошей биосовместимостью и безопасностью. Таким образом, ZIF-8 обладает высоким потенциалом в качестве носителя лекарственного средства в системе доставки лекарств благодаря своей адсорбционной способности с последующим высвобождением лекарств [2]. Поскольку он имеет гибкую структуру, ZIF-8 в конечном итоге способствует лёгкому высвобождению лекарств. Данный материал имеет простой и быстрый синтез, обладает высокой химической и термической стабильностью, выдерживая температуры до 400 °C, что позволяет применять этот материал в различных видах деятельности [3]. Разработка DDS с использованием ZIF-8 в качестве «умного» носителя может стать важным инструментом для доставки и контроля кинетики высвобождения лекарственного средства из лекарственной формы с целью установления постоянных терапевтических уровней в пределах терапевтического индекса с высокой биодоступностью и отсутствием токсичных эффектов для организма.

ZIF-8 стабилен в физиологических условиях и распадается в кислых [4], что может быть использовано для создания pH-чувствительных систем доставки лекарств. Высвобождение лекарственного компонента происходит при определенным pH или нагревании за счет разрыва слабой координационной связи.

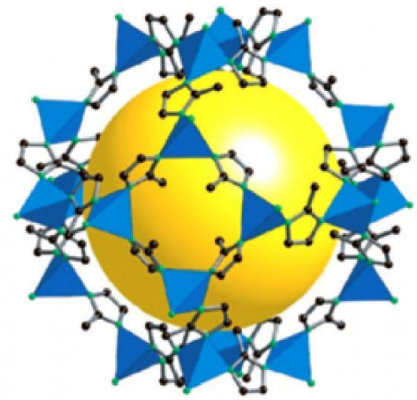


Рис. 1. Кристаллическая структура ZIF-8. Черные и зеленые точки обозначают атомы углерода и азота соответственно. Синие тетраэдры обозначают ионы цинка. Здесь исключены все атомы водорода. Желтая сфера обозначает самую большую сферу Ван-дер-Ваальса, заключенную в центральной поре ZIF-8

Синтез носителя ZIF-8 осуществляют различными методами, такими как сольвотермальный синтез, гидротермальный синтез, ультразвуковой/сонохимический синтез, механохимический синтез.

В данной работе мы проводим синтез системы ZIF-8/новокаин: гидротермальным методом с пропиткой готового носителя раствором лекарственного средства, либо одностадийным способом при внесении лекарственного компонента в реакционную смесь ZIF-8 при синтезе. Впервые будет показана

кинетика высвобождения новокаина из системы ZIF-8/новокаин, синтезированной различными способами синтеза при определенных значениях pH.

Целью нашей **работы** является выявление закономерности влияния способа синтеза композитов и их физико-химических свойств на кинетику и механизм высвобождения новокаина в гетерогенной системе ZIF-8/новокаин при разных значениях pH.

Экспериментальная часть. Созданы системы доставки лекарств ZIF-8/новокаин двумя методами: в первом способе синтеза лекарственный компонент (новокаин) вносили при гидротермальном синтезе носителя (Рисунок 2, а) согласно методике [5], во втором способе синтеза носитель пропитывали лекарственным средством (Рисунок 2, б). В первом случае синтезировали с внесением лекарственного средства при синтезе, для этого в раствор с $Zn(NO_3)_2{\times}6H_2O$ и 2-метилимидазолом добавили необходимое количество новокаина, все дальнейшие этапы аналогичны синтезу простого ZIF-8. Во втором случае необходимое количество прекурсоров $Zn(NO_3)_2{\times}6H_2O$ и 2-метилимидазола растворяли в дистиллированной воде, приготовленной по ГОСТ 6709-72, смешивали растворы, тщательно перемешивали и переносили в тефлоновый автоклав, который помещали в сушильный шкаф на 45 минут при температуре 120°C.

Адсорбционные исследования кинетики высвобождения проводили в виале объемом 10 мл при постоянном перемешивании магнитной мешалкой. В раствор с определенным pH от кислого до физиологического диапазона загружали систему ZIF-8/новокаин, смесь перемешивалась при комнатной температуре, до установления адсорбционного равновесия в системе, контролировали процесс высвобождения лекарственного компонента отбором проб через равные промежутки времени, концентрацию гидрохлорида прокаина определяли спектрофотометрически на анализаторе СФ-2000 в кювете 1 см и длине волны 290 нм, ZIF-8 отделяли от раствора центрифугированием и наблюдали за контролируемым разрушением системы доставки лекарства при кислом pH и высвобождением лекарственного средства.

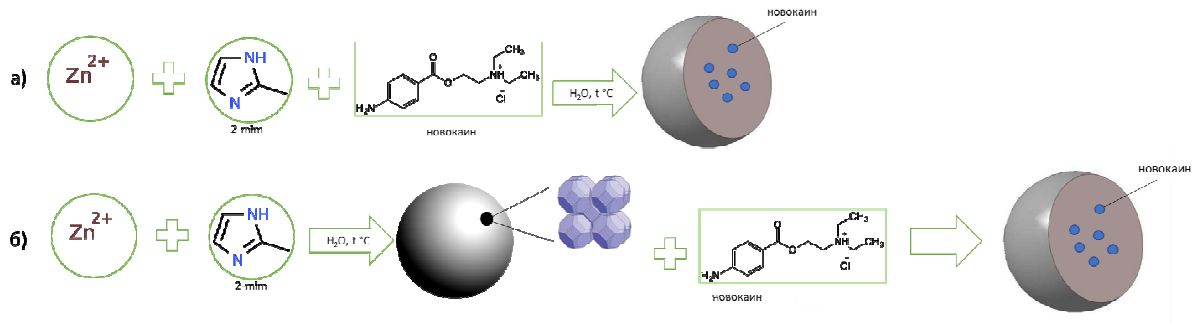


Рис. 2. Схема синтеза лекарственной системы ZIF-8/новокаин: а) одностадийный синтез и б) двухстадийный синтез материала

Результаты и обсуждение. Выявлено влияние способа внесения лекарственного компонента на физико-химические свойства ZIF-8/лекарственный компонент. Установлено, что выбор способа синтеза оказывает влияние на количество загружаемого лекарственного компонента, кинетику высвобождения в гетерогенной системе раствор/ZIF-8, что позволяет управлять процессом получения новых композитов с заданными свойствами и прогнозировать их поведение в биологических средах.

Вывод. В ходе исследовательской работы были разработаны одностадийный и двухстадийный методы синтеза материалов ZIF-8/лекарственный компонент, содержащие инкапсулированную молекулу – новокаин. Полученные кристаллы ZIF-8 имеют иерархическую структуру пор, состоящую из упорядоченных микропор, присущих каркасу ZIF, заполненных молекулами новокаина. Установлено, что кристаллы ZIF-8 загруженные лекарственным компонентом могут использоваться в качестве эффективной pH-чувствительной системы доставки лекарств, в которой лекарство значительно не высвобождается в физиологических условиях (pH = 7,4) и высвобождаются в контролируемом кислом диапазоне pH (5,0–6,5). Это открывает новые возможности для разработки многофункциональных материалов для применения, например, в доставке лекарств, гетерогенном катализе, удалении органических загрязнителей, биоимиджинге и т. д.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu L., Yao V.D., Rao W. D. Lu X.Y., Gao J. Q. pH-Responsive carriers for oral drug delivery: challenges and opportunities of current platforms // Drug Delivery – 2017, – № 24. – P. 569-581.
2. Horcajada, P., Chalati, T., Serre, C. et al. Porous metal–organic-framework nanoscale carriers as a potential platform for drug delivery and imaging // Nature Materials – 2010, – № 9. – P. 172–178.
3. de Moura Ferraz, L.R., Tabosa, A.É.G.A., da Silva Nascimento D.D.S. ZIF-8 as a promising drug delivery system for benznidazole: development, characterization, in vitro dialysis release and cytotoxicity // Scientific Reports – 2020, – №10. – P. 16815.
4. Song M.-R. Li D.-Y., Nian F.-Y., Xue J.-P., Chen J.-J. Zeolitic imidazolate metal organic framework-8 as an efficient pH-controlled delivery vehicle for zinc phthalocyanine in photodynamic therapy // Materials Science – 2018, – №53. – P. 2351–2361.
5. Phan A., Doonan C.J., Uribe-Romo F.J., Knobler C. B., O'Keeffe M. Synthesis, structure, and carbon dioxide capture properties of zeolitic imidazolate frameworks // Accounts of Chemical Research – 2009, – №1. – PC. 58–67.

УДК 546.41 + 547-31/-39

СИНТЕЗ И ИСЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: к. т. н. Д.Н. Лыткина, профессор, д.ф.-м.н., И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nate_river_2017@mail.ru

SYNTHESIS AND STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON POLYVINYL ALCOHOL CRYOGELS AND CALCIUM PHOSPHATES

R.T. Sadykov, A.A. Chernyshev, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Ph.D. D.N. Lytkina, Dr. Prof. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: nate_river_2017@mail.ru

Abstract. *In this work, composite materials based on cryogels of polyvinyl alcohol and calcium phosphates, without by-products, were obtained and the phase composition was studied.*

Введение. В настоящее время кальций фосфатные материалы находят широкое применение в биомедицине и используются для замещения костной ткани и дальнейшего ускоренного заживления поврежденных частей кости [1, 2]. Однако существуют ряд причин которые затрудняют использование данного материала, одним из которых является получение данного материала без побочных и токсичных продуктов [3, 4]. Чаще всего, для получения чистого гидроксиапатита используют жидкофазный синтез с использованием растворов солей нитрата кальция и гидрофосфата аммония [5], но использование данной методики синтеза не подходит для получения материалов in situ, с точки зрения биосовместимости, по причине образования побочных продуктов, которые в свою очередь негативно влияют на биосовместимость [6]. Создание и разработка подходящих методик синтеза, которые не будут обладать побочными негативными продуктами, являются одной из важнейших задач в современном материаловедении.

Целью данной работы является создание методики получения биосовместимого композита на основе гидроксиапатита и поливинилового спирта, без токсичных побочных продуктов, которые негативно сказываются на биосовместимости.

Экспериментальная часть. Первый и второй образец получен путём добавления раствора 2,98-молярного гидрофосфата аммония в суспензию поливинилового спирта (10 %) и гидроксида кальция (3,31-молярный). Полученную суспензию перемешивали 6 часов для первого образца и 4 часа для второго образца, при температуре 90 °С, до pH ~ 7, затем подвергали СВЧ обработке, выдерживали 2 суток и замораживали при –20 °С. Третий образец получен путем добавления фосфорной кислоты (98%) в суспензию поливинилового спирта (10 %) и гидроксида кальция (3,31-молярный). Данную суспензию перемешивали 4 часа при температуре 90 °С, до pH ~ 7, затем так же подвергали СВЧ

обработке и выдерживали 2 суток, после чего замораживали при –20 °С. Схема получения материала представлена в таблице 1.

Фазовый состав и структурные параметры исследовали на дифрактометре XRD-6000 на CuKα-излучении.

Таблица 1

Условия получения композиционных материалов 1-3

Образец	Уравнение реакции	Время синтеза, ч
1	$10Ca(OH)_2 + 6(NH)_4HPO_4 = Ca_{10}(PO)_6(OH)_2 + 6H_2O + 12NH_4OH$	4
2	$10Ca(OH)_2 + 6H_3PO_4 = Ca_{10}(PO)_6(OH)_2 + 18H_2O$	4
3	$10Ca(OH)_2 + 6(NH)_4HPO_4 = Ca_{10}(PO)_6(OH)_2 + 6H_2O + 12NH_4OH$	6

Результаты. Анализ полученных дифрактограм показал наличие фазы гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2мон}$ во всех образцах, однако в первом образце присутствует фаза гидроксида кальция, что свидетельствует о недостаточном времени синтеза. Для устранения этого недостатка, для образца *3* было увеличено время синтеза. в результате, в образце присутствует фаза гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2мон}$. и побочного продукта в виде однозамещенного метафосфата кальция $CaPO_3(OH)$. В образце *2*, синтезированным с добавлением фосфорной кислоты, наблюдается только фаза гидроксиапатита.

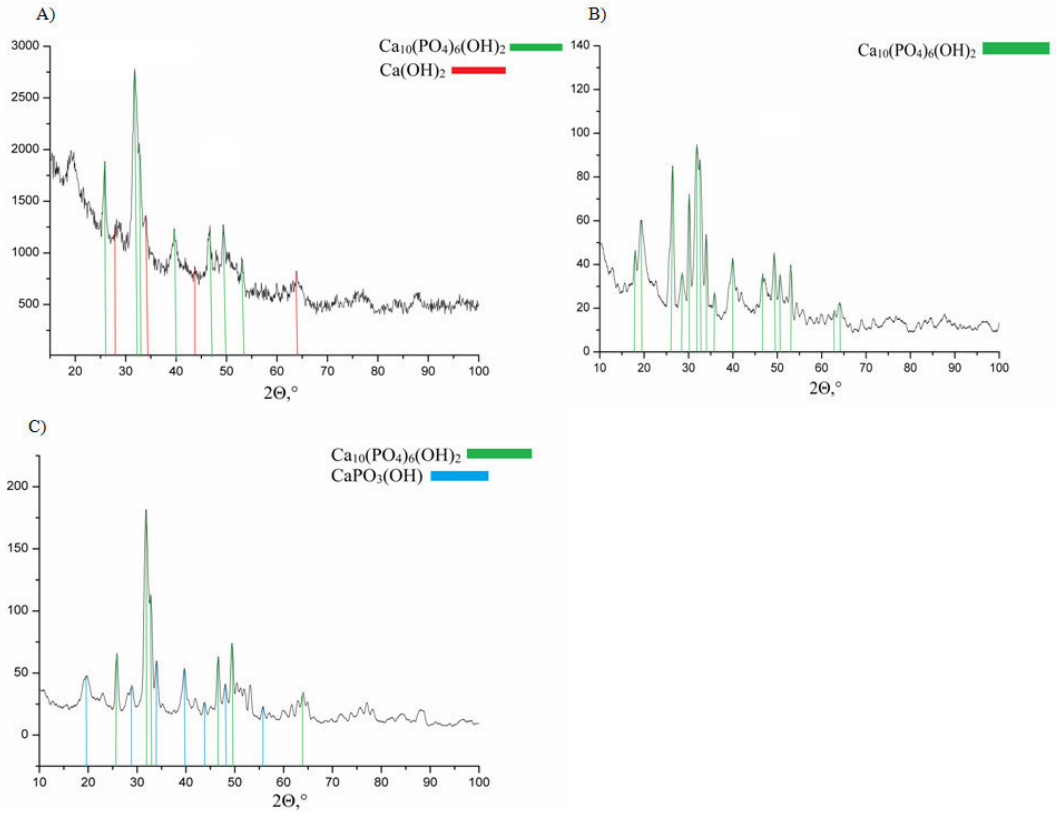


Рис. 1. Дифрактограммы композиционных материалов 1-3

Заключение. В результате проведенных исследований установлено, что основной фазой минерального наполнителя всех образцов является гидроксиапатит. Для материалов, полученных с использованием гидрофосфата аммония, увеличение времени проведения реакции способствует тому,

что исходные компоненты полностью реагируют, с образованием однозамещенного метафосфата кальция $CaPO_3(OH)$. Использование фосфорной кислоты приводит к образованию монофазного продукта гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2мон}$ при более коротком времени синтеза.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования FSWM-2020-0037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dorozhkin S.V. Calcium orthophosphate bioceramics // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2015. – № 12. – P. 247–258.

2. Scholz M., Bloom D.L., Coburn B.H. The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review // Composites Science and Technology. – 2011. – № 71. – P. 1791–1803.

3. Mucalo M. Hydroxyapatite (HAp) for Biomedical Applications – Elsevier: Amsterdam, 2015. – 404 p.

4. Hussain, R., Tabassum, S., Gilani, M.A., Ahmed, E., Sharif, A., Manzoor, F. In situ synthesis of mesoporous polyvinyl alcohol/hydroxyapatite composites for better biomedical coating adhesion // Applied Surface Science. – 2016. – V. 364. – P. 117-123.

5. Рассказова Л.А., Коротченко Н.М., Зеер Г.М. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств // Журнал прикладной химии. – 2013. – Т. 86, №5. – С. 744–748.

6. Antoniac I.V. Handbook of Bioceramics and Biocomposites – Springer: Berlin, 2016. – 1386 p.

УДК 544.14

REGULARITIES OF THE FORMATION OF Pd-Bi NANOPARTICLES OBTAINED BY SUPPORT OF ORGANOMETALLIC PRECURSORS ON Al_2O_3

M.P. Sandu[1], D.A. Zuza[2]

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

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

[2] Institute of High Current Electronics SB RAS, Tomsk, Akademichesky Ave., 2/3, 634055

E-mail: mpsandu94@gmail.com

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ Pd-Bi НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ НАНЕСЕНИЕМ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ НА Al_2O_3

М.П. Санду[1], Д.А. Зуза[2]

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

[1] Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2] Институт сильноточной электроники СО РАН

Россия, г. Томск, пр-кт Академический, 2/3, 634055

E-mail: mpsandu94@gmail.com

Аннотация. *В настоящей работе мы провели синтез палладий-висмутовых катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, и исследовали процессы, протекающие при взаимодействии предшественников $Pd(acac)_2$ и $Bi(ac)_3$ с оксидом алюминия.*

Introduction. Supported palladium-bismuth catalysts have found wide application in various reactions involving hydrogen transfer, such as the production of polyhydroxycarboxylic acids [1], hydrogen [2], and the hydrodechlorination of dangerous chlorine-containing compounds [3]. Palladium has a high ability to adsorb hydrogen, and bismuth has a promoting effect preventing the oxidation of palladium active sites. The main preparation method of palladium-bismuth catalysts is the using of chloride-containing precursors that block active centers by strong binding to the palladium surface. This work is devoted to the investigation of the formation processes of palladium-bismuth nanoparticles supported on alumina from a non-aqueous solution of $Pd(acac)_2$ and $Bi(ac)_3$ precursors.

Research methods. The Pd-Bi/Al_2O_3 catalyst with an atomic ratio Pd:Bi = 2:1 was obtained by co-impregnation of $Pd(acac)_2$ and $Bi(ac)_3$ precursors from an acetic acid solution. Next, the excess solvent was removed in a rotary evaporator. The catalyst was subjected to a three-step heat treatment in argon, oxygen and hydrogen atmospheres. Monometallic Pd/Al_2O_3 and Bi/Al_2O_3 samples were prepared in the same method as reference samples. Next, the catalyst surface was studied by X-ray fluorescence spectroscopy, transmission electron microscopy, thermally programmed reduction, and X-ray photoelectron spectroscopy. The specific surface area and porosity of the catalyst were determined by the BET and BJH methods, respectively.

Results. Characteristics of the catalyst are presented in Table 1.

Table 1

Characteristics of Pd-Bi/Al_2O_3 catalyst

Content of metals	S_{BET}, m^2/g	V_{pore}, cm^3/g	D_{pore}, nm
Pd – 1.8 wt%, Bi – 1.8 wt%	239	0.32	3.70

The TEM image allows us to conclude that the particles are spherical or close to this shape (Figure 1 a). The average particle size (Figure 1b) is ~7 nm, but large particles (up to 40 nm) make a small contribution.

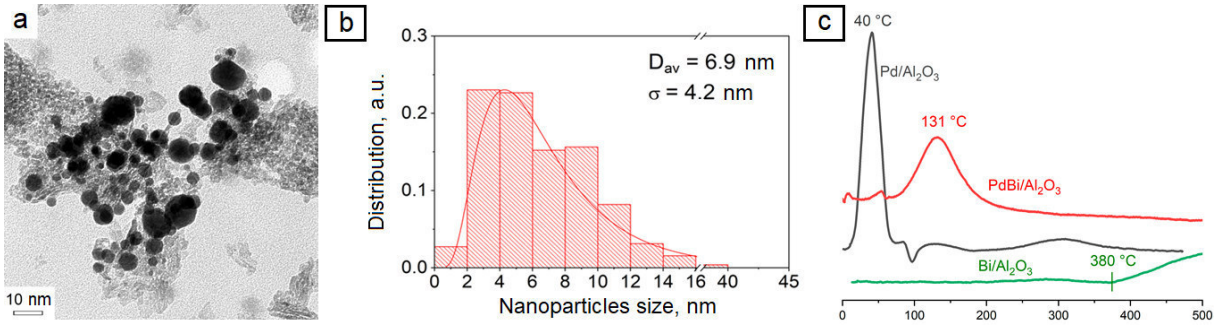


Fig. 1. TEM image (a), particle size distribution histogram (b), TPR pattern of Pd-Bi/Al_2O_3

Peaks of the reduction of the preoxidized states of Pd and Bi were found for monometallic samples of Pd/Al_2O_3 and Bi/Al_2O_3 in the TPR patterns. The peak of hydrogen absorption by PdO corresponds to 40 °C. The negative peak at 97 °C refers to the desorption of β-PdH formed during the hydrogen absorption. The reduction of Bi_2O_3 in Bi/Al_2O_3 sample begins at 380°C, and the bulk reduction occurs at ~500°C. In the TPR patterns of the bimetallic Pd-Bi/Al_2O_3 sample. However, there is no Bi reduction peak, and the Pd reduction peak has a low intensity and is shifted to 53 °C. The reason for this behavior of the Pd-Bi/Al_2O_3 sample is the formation of a mixed PdxBiy phase at the stage of catalyst preparation.

We have given a thorough consideration to the state of the levels of palladium Pd 3d, Bi 4f, Al 2p, and C 1s for palladium-bismuth catalysts by XPS after the final stage of sample reduction in a hydrogen atmosphere.. The XPS patterns of the surface of the PdBi/Al_2O_3 catalyst are shown in Figs. 2 and 3. The Pd^0, $Pd(II)_{ads}$, Bi^0, and Bi(III) states were found in the Pd 3d and Bi 4f line patterns (Figs. 2 a, b). The presence of oxidized forms is associated with the fixation of metal particles through the oxygen-containing groups of the Al_2O_3 support.

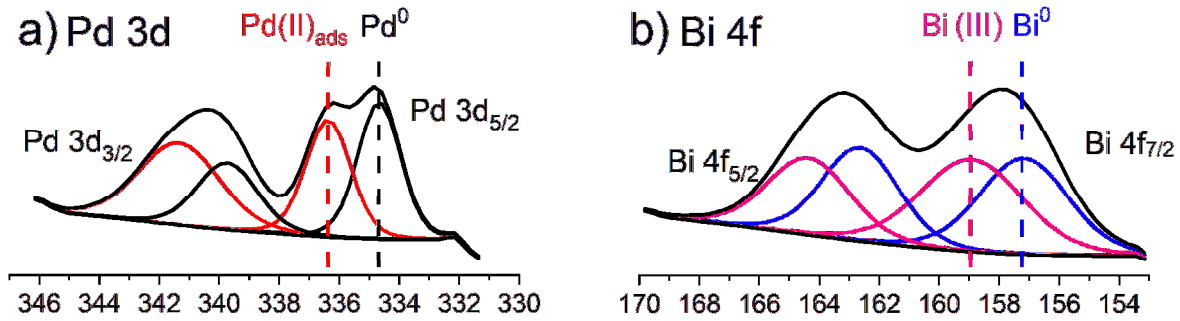


Fig. 2. XPS patterns of the Pd 3d (a) and Bi 4f levels on the PdBi/Al_2O_3 catalyst surface

We have found the presence of a metallic bond of aluminum Al–Al and aluminum with oxygen Al–O, Al–C, oxycarbide state of aluminum Al–O–C, the presence of hydrocarbon (C–H) and carbonyl (C=O) groups,

as well as a polymorphic modification of carbon (graphite) in the spectra of Al 2p, C 1s (Fig. 3 a, b). The presence of Al-O-C and Al-C bonds is a consequence of the fact that alumina forms surface compounds of acetylacetone with aluminum of the composition $[Al(acac)_x]_s^{(x-3)+}$ at the stage of interaction with precursor solutions. The surface acetylacetonate decomposes to form an acetate complex with aluminum $[Al(Oac)_2]^+_s$ upon thermolysis in an argon atmosphere, which subsequently dissociates to form alumina. However, the presence of Al–O–C and Al–C states in the XPS spectra after all thermal treatments indicates that the decomposition of the $[Al(acac)x]_s^{(x-3)+}$ surface complex was incomplete, and the catalyst support is present: aluminum oxide $[Al\text{-}O]_s$ and aluminum acetate complex $[Al(Oac)_2]^+_s$ strongly bonded to the surface. The presence of such surface form can contribute to the additional fixation of metal nanoparticles on the support through acetate or acetylacetonate functional groups.

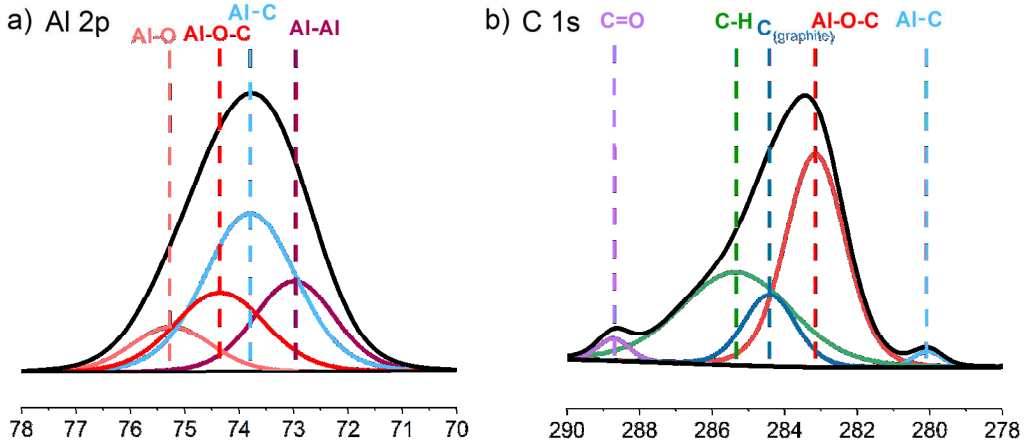


Fig. 3. XPS patterns of the Al 2p (a) and C 1s levels on the PdBi/Al_2O_3 catalyst surface

Conclusion. The bimetallic catalyst Pd-Bi/Al_2O_3 was obtained by diffusion co-impregnation from acetic acid solution of $Pd(acac)_2$ and $Bi(ac)_3$ precursors. We have establish the presence of the surface compound $[Al(Oac)_2]^+_s$ which can stabilize Pd and Bi particles on the support surface through the oxygen-containing groups of Al_2O_3.

This research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education (Grant no. 0721-2020-0037).

REFERENCES

1. Sandu M. et al. Influence of the Pd: Bi ratio on Pd–Bi/Al2O3 catalysts: structure, surface and activity in glucose oxidation // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2021. – V. 23, № 27. –P. 14889-14897.
2. Qin, X. et al. Mechanistic analysis-guided Pd-based catalysts for efficient hydrogen production from formic acid dehydrogenation // ACS Catalysis. – 2020. – V. 10, № 6. – P. 3921-3932.
3. Ohnishi, R., Suzuki, I., Ichikawa, M. Bi–Pd Catalyst for Selective Hydrodechlorination of 1,1,2-Trichlorotrifluoroethane to Trifluoroethene, a Key Intermediate to 1,1,1,2-Tetrafluoroethane as a CFC Replacement for Refrigeration. // Chem. Lett. – 1991. – V. 20, № 5. – P. 841–844.

УДК 67.017

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ АЛМАЗА НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ MG-CA-ZN

М.А. Селиховкин, А.П. Хрусталев, И.Л. Синкина
Научный руководитель: профессор, к.т.н. И.А. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: mishselikh@gmail.comu

STUDY OF THE EFFECT OF DIMOND NANOPARTICLES ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE MG-CA-ZN MAGNESIUM ALLOY SYSTEM

M.A. Selikhovkin, A.P. Khrustalev, I.L. Sinkina
Scientific Supervisor: Ph. D. I.A. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: mishselikh@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed the effect of dispersed-hardened diamond nanoparticles on magnesium alloy Mg-Ca-Zn. Structure have shown that diamond nanoparticles have a modifying effect, the average grain size has decreased. Introduction of particles into the magnesium matrix made it possible to increase the yield strength, tensile strength and ductility of the magnesium alloy compared to the original alloy.*

Введение. Создание новых медицинских материалов для регенерации структуры поврежденных костных тканей является одной из важнейших задач. Сплавы на основе магния являются перспективными для создания на их основе медицинских имплантатов [1]. Магний обладает достаточной биосовместимостью в физиологических условиях человеческого тела, а также имеет модуль Юнга и плотность близкую к показателям человеческой кости. Однако, магний не используется в медицине из-за недостаточной пластичности при комнатной температуре. Существует ряд работ, где сообщается, что введение небольшого количества наночастиц способствует одновременному повышению прочности и пластичности [2]. Одним из наиболее биосовместимым углеродным наноматериалом является наноалмаз [3].

В настоящей работе наночастицы алмаза использовались для упрочнения медицинского магниевого сплава Mg-Ca-Zn. Цель исследования – исследования влияния наночастиц алмаза на структуру и механические свойства магниевого сплава системы Mg-Ca-Zn.

Экспериментальная часть. Исходными материалами в работе использованы чистый магний (99.5%), металлический кальций и цинк, а также нанопорошок алмаза, полученный методом детонационного синтеза. Лигатура магния с наноалмазом была получена путем перемешивания микропорошка магния (99.9%) и нанопорошка алмаза в этиловом спирте в течении 20 минут с использованием ультразвуковой ванны. Методом ударно-волнового компактирования была получена лигатура из порошковой смеси Mg-10 % наноалмаз.

Чистый магний помещался в стальной ковш и расплавлялся с одновременным подводом аргона для осуществления защитной среды. При температуре расплава 720°C осуществлялось введение цинка с

использованием механического смесителя до полного растворения. После этого в расплав с использованием стального колокольчика проводилось введение кальция в магний с последующей обработкой механическим смесителем в течении 20 секунд. Введение лигатуры в расплав Mg-Ca-Zn производилось при температуре 710°C с использованием механического смесителя в течении 1 минуты до полного растворения лигатуры в сплаве. После введения расплав заливался в стальной кокиль, заливка и кристаллизация расплава сопровождалась одновременной вибрационной обработкой с применением вибростенда. Для сравнительной оценки влияния наночастиц был получен сплав Mg-Ca-Zn без наночастиц в аналогичных условиях.

Твердость была определена методом Бренелля на твердомере МЕТОЛАБ 703 с нагрузкой 62.5 кг на сферический индентор диаметра 2.5 мм при выдержке 30 секунд. Исследование микроструктуры были проведены на микроскопе Olympus GX71. Предварительно исследуемые поверхности подготавливались с помощью механической шлифовки. Испытания по сжатию проводились с использованием электромеханического испытательного стенда Instron 3369 со скоростью нагружения 4.8 мм/мин.

Результаты.

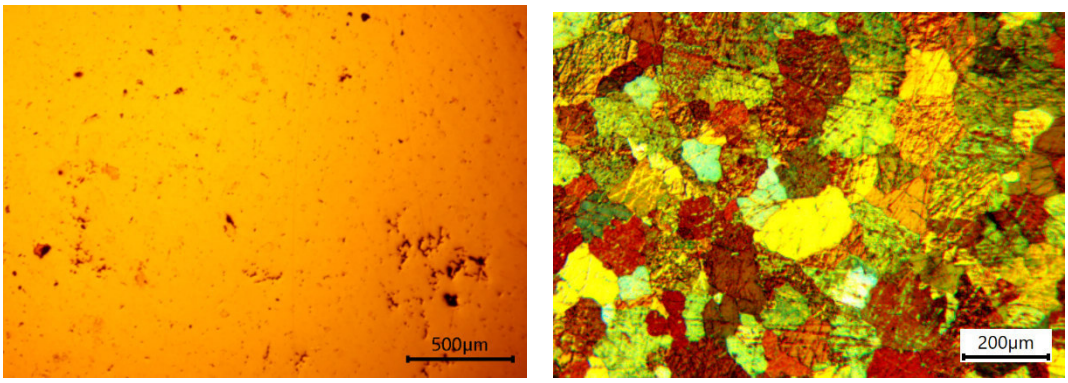


Рис. 1. Оптическое изображение исходного сплава в естественном свете (а); в поляризованном свете (б)

В исходном сплаве Mg-Ca-Zn присутствуют поры размер которых достигает 50 мкм, при этом пористость не превышает 5 % (рис. 1, а). Зеренная структура исходного сплава состоит из зёрен с размером варьирующемся от 50 до 300 мкм и средним значением 180 мкм (рис. 1, б).

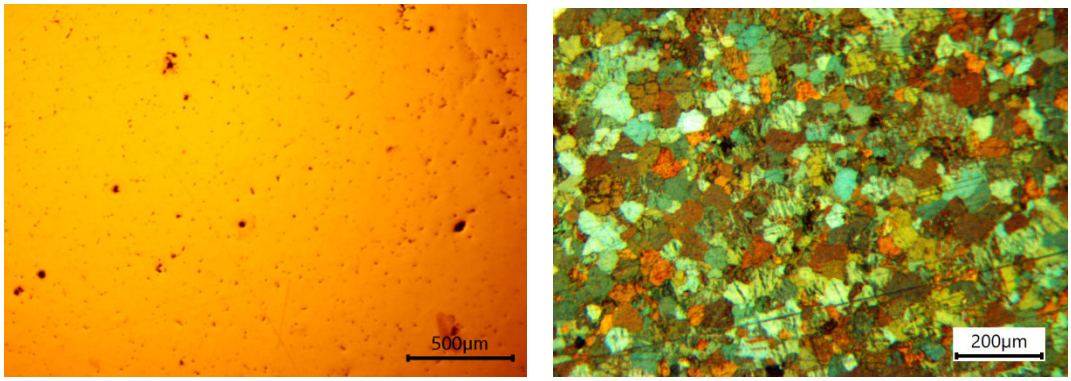


Рис. 2. Оптическое изображение сплава с частицами наноалмаза в естественном свете (а); в поляризованном свете (б)

Введение наночастиц алмаза привело к снижению пористости сплава до 3 %, а на поверхности наблюдаются поры размером до 15 мкм, средний размер зерна уменьшился до 90 мкм. (рис. 2, а, б).

Результаты исследований механических свойств представлены в таблице 2. Твёрдость сплавов не изменяется, однако оба сплава имеют достаточно высокую твёрдость, превышающую твёрдость чистого магния почти в два раза. Исходя из данных при испытаниях образцов на сжатие, установлено, что у исходного и дисперсно упрочнённого сплава предел текучести составил 66 и 75 МПа, предел прочности 294 и 332 Мпа, при значении пластичности 22 и 27 % соответственно.

Увеличение предела текучести может быть результатам измельчения зерна сплава по закону Холла-Петча, который влияет на увеличение предела текучести материала. Также повышение предела прочности и пластичности магниевого сплава в результате введения наночастиц алмаза может быть связан с более равномерной деформацией материала, как было показано ранее при использование других наночастиц в магниевых материалах [4]

Таблица 1

Механические свойства магниевых сплавов

Сплав	Твёрдость, HB	$\sigma_{0,2}$, MPa	$\sigma_в$, MPa	Деформация, %
Mg-Ca-Zn	54±3	66±2	294±9	22±5
Mg-Ca-Zn-наноалмаз	52±2	75±2	332±4	27±3

Заключение. Введение наночастиц алмаза в сплав Mg-Ca-Zn позволяет снизить средний размер зерна с 180 до 90 мкм, что связано с созданием множеств центров кристаллизации.

Введение наночастиц алмаза приводит к увеличению предела текучести, предела прочности и пластичности магниевого сплава Mg-Ca-Zn с 66 до 75 МПа, с 294 до 332 МПа и с 22 до 27 % соответственно благодаря равномерному деформированию магниевой матрицы при сжатии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Virtanen S. Biodegradable Mg and Mg alloys: Corrosion and biocompatibility // Materials Science and Engineering: B. – 2011. – V. 176. – №. 20. – P. 1600-1608.
2. Malaki M. et al. Advanced metal matrix nanocomposites // Metals. – 2019. – V. 9. – №. 3. – P. 330.
3. Zhang Q. et al. Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering // Biomaterials. – 2011. – V. 32. – №. 1. – P. 87-94.
4. Khrustalyov A.P. et al. Quasi-static and plate impact of cast magnesium alloy ML5 reinforced with aluminum nitride nanoparticles // Metals. –2019. –V. 9. – №. 6. – P. 715.

УДК 539.3

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ ОСТЕОЗАМЕЩЕНИЯ

Е.И. Сенькина

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

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

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

E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru

PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIA CERAMICS FOR OSTEO-REPLACEMENT

E.I. Senkina

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

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

E-mail: elena.senkina.1995@mail.ru

Abstract. *In this work, porous ceramic materials based on zirconium dioxide have been studied. Ceramics are obtained by uniaxial cold pressing of powder mixtures followed by multi-stage high-temperature sintering at 1500°C. Spherical ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) with an average particle size of about 150 μm was used as a blowing agent. The following data were obtained: pore size distribution, flexural strength, modulus of elasticity, and the viability of a 3T3 mouse fibroblast cell culture was studied. The data indicate that the mechanical parameters of the obtained material correspond to those of the bone tissue. The studied ceramics showed high biocompatibility.*

Введение. Одной из актуальных современных проблем науки о материалах является развитие технологий создания структурно-функциональных заменителей поврежденных тканей, в частности, для остеозамещения. На данном этапе одним из решений является подход, основанный на изготовлении тканеинженерных конструкций, представляющих собой клетки, посаженные на скаффолды [1]. Настоящая работа посвящена исследованию физико-механических свойств пористого керамического скаффолда на основе биологически инертных оксидов циркония и алюминия. Эти керамики обладают высокой прочностью, стойкостью к химически-агрессивным средам и включены в реестр ISO как материалы, допустимые к имплантации и остеозамещению [2].

Материалы и методы. Исходные составы были подготовлены путем механического смешивания порошков 80% $ZrO_2(Y_2O_3)$ – 20% Al_2O_3 и $ZrO_2(Y_2O_3)$ со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ) 60 и 150 мкм в среде этанола. Содержание частиц СВМПЭ составляло 50 об. % от общего объема смеси. Одноосное холодное прессование осуществлялось в стальной пресс-форме при давлении 130 МПа. Удаление порообразующих частиц происходило путем отжига компактов в воздушной печи при температуре 1100 С с выдержкой 1 час, спекание - при температуре 1500 С, скорости нагрева 200 С/час и с выдержкой в 1 час. Размеры пор оценены методом случайных секущих по снимкам полированной поверхности шлифов исследуемых образцов. Механические характеристики определяли с помощью теста на трехточечный изгиба. Для определения жизнеспособности живой культуры использовались

фибробласты мыши линии 3T3. Культивирование клеток на образцах проводили в 24-х луночном планшете в полной культуральной среде DMEM–F12 в термостатах с подачей 5 % CO_2 при 37 ºС. Инкубация проводилась 24 часа. Далее определялась оптическую плотность на приборе «Multiscan RC».

Результаты. В ходе проведенного эксперимента, были получены образцы цилиндрической формы с высотой 5 мм и диаметром 10 мм. Результаты по измерению пор представлены на рис. 1 и в таблице 1. При разрезе образца было замечено незначительное сдавливание пор. В случае с СВМПЭ 150 мкм, обнаружилось существенное уменьшение размера пор. Причиной этому может послужить усадка образцов при спекании. Тем не менее, согласно исследованиям [3], полученная пористая структура благоприятствует пролиферации клеток, что немаловажно при остеоинтеграции.

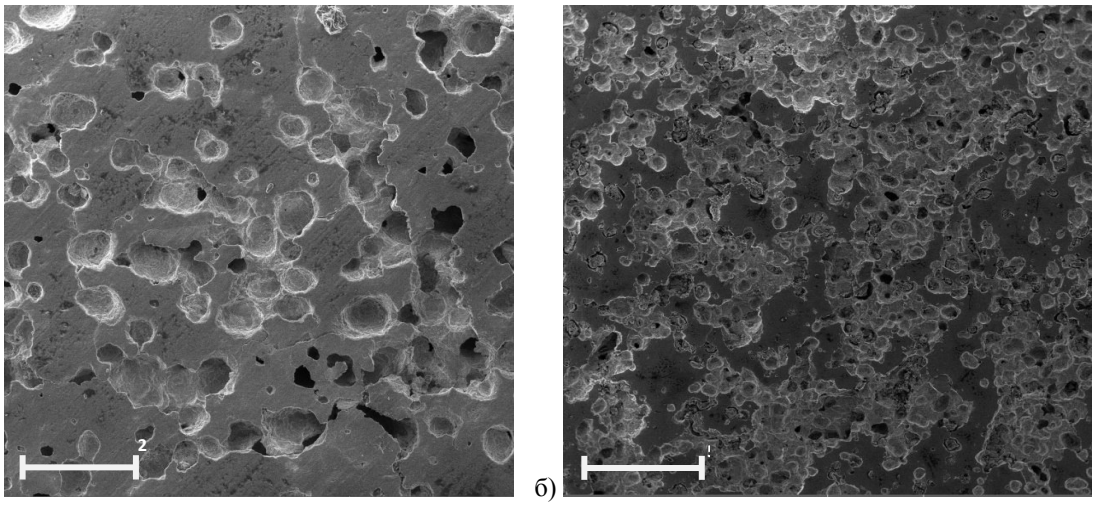


Рис.1. СЭМ – изображения пори стой керамики Y-TZP СВМПЭ 60 мкм

Таблица 1

Размеры пор полученных образцов

Состав	СВМПЭ ATZ (60 μm)	СВМПЭ Y-TZP (60 μm)	СВМПЭ ATZ (150 μm)	СВМПЭ Y-TZP (150 μm)
Средний размер пор, мкм	57,77	57,85	87,13	97,71

Согласно результатам теста на трехточечный изгиб, исследуемые образцы входят в диапазон значений предела прочности и модуля упругости костной такни (таблица 2) [4].

Таблица 2

Прочностные характеристики полученных образцов

Состав	СВМПЭ ATZ (60 μm)	СВМПЭ Y-TZP (60 μm)	СВМПЭ ATZ (150 μm)	СВМПЭ Y-TZP (150 μm)	Костная ткань (кортикальная)	Костная ткань (трабекулярная)
Предел прочности, σ, MPa	56,75	64,5	43,44	61,76	15-200	1,2-80
Модуль упругости, E, MPa	295,53	381,22	176,08	336,00	430–22000	20-4000

Как известно, оптическая плотность пропорциональна жизнеспособности клеток. Сравнив контрольную группу с образцами, выяснили, что наибольшую жизнеспособность клетки проявили на алюмоупрочненной циркониевой керамике со СВМПЭ 150 мкм. В то же время, другие образцы не показали высокой токсичности, что могло повлиять на гибель клеток (рис. 2).

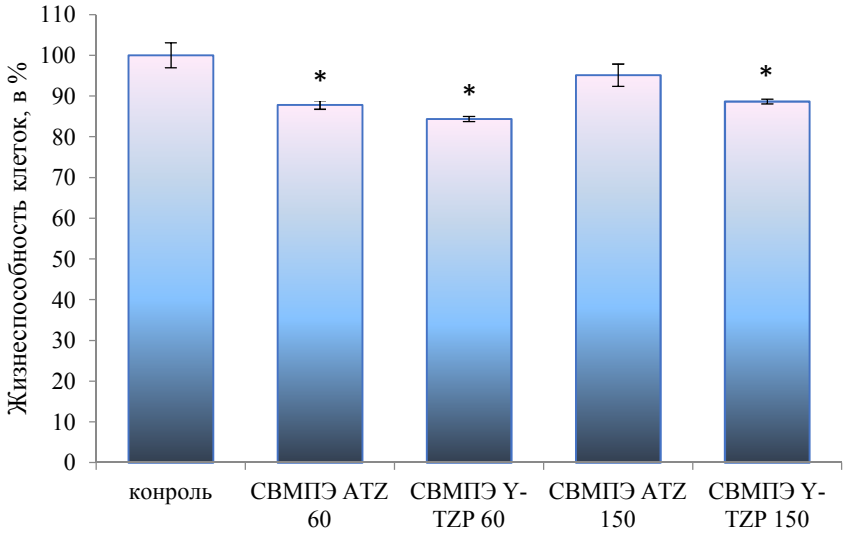


Рис. 2. Жизнеспособность клеток

Примечание: — статистически значимые различия при p<0,05 по сравнению с группой контроля*

Достоверность разницы оптической плотности клеток в опытных лунках по сравнению с контрольными определяли по U-критерию Манна-Уитни, достоверное различие принято при p<0,05.

Заключение. В ходе данной работы был получен материал, который потенциально может использоваться при операциях на остеозамещение. Полученные данные дают возможность дальнейшего варьирования характеристик. Это необходимо для максимального приближения физико-механических характеристик керамики к костной ткани.

Работы выполнены в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002 и Плана НИР Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2020-2022 г., тема Эколан М-1.9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gerberich B.G., Bhatia S.K. Tissue scaffold surface patterning for clinical applications. // Biotechnol. Journal. – 2013. – V. 8 (1). P. 73-84.
2. Stadlinger B., Hennig M., Eckelt U., Kuhlisch E., Mai R., Comparison of zirconia and titanium implants after a short healing period. A pilot study in minipigs. // Int. J. Oral Max. Impl. – 2010. – V.39. – P. 585-592.
3. Sennerby L., Dasmah A., Larsson B., Iverhed M. Bone tissue responses to surface-modified zirconia implants: a histomorphometric and removal torque study in the rabbit. // Clin. Implant Dent. R. – 2005. – V.7.– P. 13-20.
4. Свешников А.А. Минеральная плотность костей скелета, масса мышц и проблемы профилактики переломов. – М.: Академия естествознания, 2013. – 179 с.

УДК 621.762.04

ПРОИЗВОДСТВО И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

С.Д. Соколов, В.Д. Мирошкина, И.Л. Синкина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: sokolovsd95@gmail.com

PRODUCTION AND INVESTIGATION OF METAL POWDERS FOR HIGH ENERGY MATERIALS

S.D. Sokolov, V.D. Miroshkina, I.L. Sinkina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: sokolovsd95@gmail.com

Abstract. *In this work, Al-Zr and Al-Mg powders were obtained by melting, casting into a steel chill and subsequent mechanical activation in a planetary mill. The phase composition of the obtained powder materials is represented by 100% content of Al_3Zr and $Al_{12}Mg_{17}$. The average particle size of Al-Zr and Al-Mg systems after 200 minutes of mechanical activation is 2.2 and 19 μm, respectively.*

Введение. Повышение энергетических характеристик высокоэнергетических материалов (ВЭМ), совершенствование традиционных и поиск новых компонентов является актуальной задачей для многих областей науки и техники. Применение металлических порошков и их сплавов улучшают энергетические показатели составов ВЭМ, таких как взрывчатые вещества, ракетные топлива, пиротехнические составы и др [1, 2]. Мелкодисперсные металлические порошки, входящие в составы ВЭМ, преимущественно используются в качестве компонентов способных существенно влиять на скорость горения и теплоту сгорания [1, 3-5]. Современные составы ВЭМ должны обладать рядом важных параметров, а именно высокие значения энергетических и физико-химических характеристик, экологичность продуктов сгорания, длительность хранения, технологичность процесса и другие. Одновременное выполнение всех этих параметров является проблематичной задачей, которая широко исследуется рядом научных коллективов по всему миру.

Из всех используемых в настоящее время металлических порошков наиболее изученными являются порошки алюминия. Основными причинами применения алюминия в составах ВЭМ являются: большие запасы в земной коре, низкая стоимость, относительно низкая токсичность и высокая плотность энергии. Однако существуют недостатки, ограничивающие его применение. Одним из них является задержка воспламенения, связанная с образованием оксидного слоя на поверхности частиц, который препятствует быстрому воспламенению [6]. Из вышесказанного очевидно, что для успешного применения алюминия в составах ВЭМ необходимо адаптировать материалы к быстрому воспламенению.

Целью настоящей работы является исследование металлических порошков систем Al-Zr и Al-Mg, полученных прямым сплавлением и последующей механической активацией в планетарной мельнице.

Материалы и методы исследования. Для получения сплава чистотой не менее 99 % исходными материалами были выбраны слитки Al, Zr и Mg технической чистоты. Предварительно на основе диаграмм состояния систем Al-Zr и Al-Mg были выбраны необходимые концентрации каждого компонента и разработаны режимы их сплавления. Во избежание окислительных процессов расплав получали методом литья в атмосфере инертного газа (аргон). Для гомогенного распределения компонентов в расплаве, смешение проводилось с использованием запатентованного оригинального вихревого смесителя со скоростью вращения 1500 об/мин [7]. После механического перемешивания полученный расплав разливали в стальной кокиль, установленный на вибрационном столе. Вибрационный стол использовался для дополнительной дегазации расплава в процессе кристаллизации. На следующем этапе было проведено крупнодисперсное дробление в щековой дробилке, а затем механическая активация в планетарной мельнице в атмосфере инертного газа (аргона). Продолжительность механической активации составляла 200 минут. Частота вращения барабанов планетарной мельницы устанавливалась 14 об/мин. В качестве мелющих тел использовались стальные шары диаметром 8.7 мм. Соотношение массы мелющих тел к массе порошковой смеси составляло 3:1.

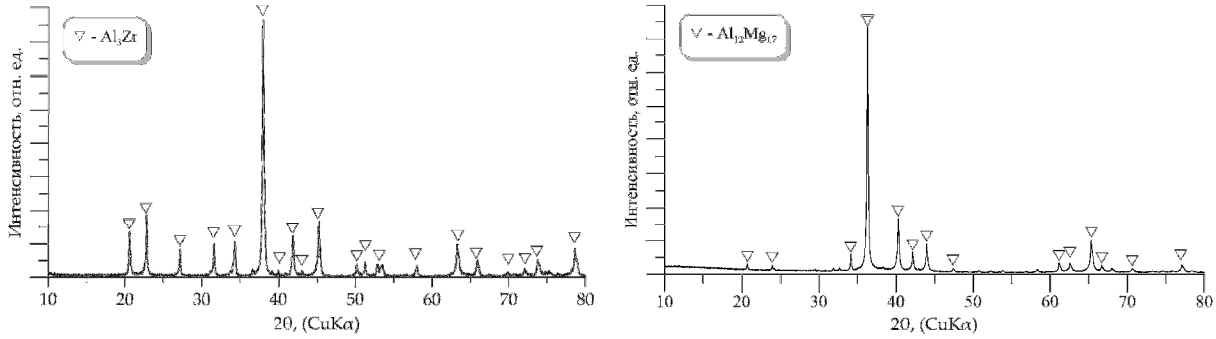
Распределение частиц по размерам было определено с помощью установки ANALYSETTE 22 MicroTec Plus. Рентгенофазовый анализ механически активированных порошковых материалов определялся на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Исследование структуры проведено на сканирующем электронном микроскопе Tescan Mira 3LMU оборудованном системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором Ultim MAX 40.

Результаты. Результаты измерения дисперсности показали, что механически активированные порошковые материалы систем Al-Zr и Al-Mg после 200 минут имеют средний размер частиц равный 2.2 и 19 мкм, соответственно. При этом стоит отметить, что в прошлых исследованиях, где порошки Al-Mg подвергались механической активации в течение 6 часов имели гораздо больший средний размер частиц равный 49 мкм. Это связано с тем, что более длительная продолжительности механической активации приводит к агломерации частиц. Структура материалов представлена обособленными частицами угловатой формы, что характерно для материалов, полученных механической активацией в планетарной мельнице. Рентгенофазовый анализ представлен в таблице 1. Анализ данных показал, что порошковые материалы систем Al-Zr и Al-Mg после 200 минут механической активации имеют 100 % содержание фаз Al_3Zr и $Al_{12}Mg_{17}$, соответственно. На рисунке 1 представлены дифрактограммы исследуемых материалов. Все рефлексы соответствуют идентифицированным фазам.

Таблица 1

Рентгенофазовый анализ Al–Mg и Al-Zr

Сплав	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, масс. %	Параметры решетки, Å	Размер ОКР, нм	Δd/d*10-3
Al-Mg	$Al_{12}Mg_{17}$_217	100	a = 10,4965	>100	--
Al-Zr	Al_3Zr_193	100	a = 4.0064 c = 17.2655	31	2.7



а) б)

Рис. 1. Дифрактограммы порошковых материалов систем Al-Zr (а) и Al-Mg (б)

Выводы. Показана возможность получения высокочистых металлических порошков прямым сплавлением с последующей механической активацией в планетарной мельнице. Полученные порошковые материалы представлены фазами Al_3Zr и $Al_{12}Mg_{17}$. Никаких других фаз не было идентифицировано. Механическая активация в течение 200 минут приводит к уменьшению размера частиц до 2.2 мкм (Al-Zr) и 19 мкм (Al-Mg). Структура представлена обособленными частицами угловатой формы, что характерно для материалов, полученных механической активацией в планетарной мельнице.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № FSWM-2020-0028.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhou X. et al. Nanostructured energetic composites: synthesis, ignition/combustion modeling, and applications // ACS applied materials & interfaces. – 2014. – V. 6., № 5. – P. 3058-3074.
2. Dreizin E.L. Metal-based reactive nanomaterials // Progress in Energy and Combustion Science. – 2009 – V. 35., № 2. – P. 141-167.
3. Pang W. et al. Effect of Metal Nanopowders on the Performance of Solid Rocket Propellants: A Review // Nanomaterials. – 2021. – V. 11. – №. 10. – P. 2749.
4. Лука Д. и др. Горение смесевых твердых топлив с наноразмерным алюминием // Физика горения и взрыва. – 2005. – V. 41., №. 6. – P. 80-94.
5. Yankovskiy, S. Korotkikh, A. Arkhipov, V. The effect of dispersity of aluminum powder on ignition and specific impulse of thrust HEMs // MATEC Web Conf. – 2014. – V. 3. – P. 191–192.
6. Gany, A.; Caveny, L. Agglomeration and ignition mechanism of aluminum particles in solid propellants // Symp. (Int.) Combust. – 1979. – V. 17. – P. 1453–1461.
7. Vorozhtsov S. et al. Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment // JOM. – 2017. – V. 69., №. 12. – P. 2653-2657.

УДК 620.18

INFLUENCE OF FRICTION MIXING TREATMENT ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF L63 BRASS

A.V. Sudarikov, A.M. Cheremnov, A.V. Chumaevsky

Scientific Supervisor: Dr. E.A. Kolubaev

Institute of strength physics and materials science SB RAS, Russia, Tomsk, Academic, 2/4, 634055

E-mail: avsudarikov@ispms.ru

ВЛИЯНИЕ ФРИКЦИОННОЙ ПЕРЕМЕШИВАЮЩЕЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛАТУНИ МАРКИ Л63

А.В. Сударикoв, А.М. Черемнов, А.В. Чумаевский

Научный руководитель: д.т.н. Е.А. Колубаев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

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

E-mail: avsudarikov@ispms.ru

Аннотация. *В работе производилось исследование микроструктуры и механических свойств латуни марки Л63 после фрикционной перемешивающей обработки. Показано, что с увеличением количества проходов инструмента, размер зерна в зоне перемешивания уменьшаются за счет высоких пластических деформаций, что приводит к образованию мелкозернистой структуры. Микротвёрдость сплава Л63 в зоне перемешивания увеличивается на величину до 30% по сравнению с основным металлом. Предел прочности не существенно зависит от количества проходов инструментом вдоль линии обработки, в то время как предел текучести увеличивается на величину до 29%.*

Introduction. The production of metallic ultrafine and nanostructured materials has become widespread in the last two decades. Such a high interest in these materials is primarily due to the fact that they show improved physical and mechanical characteristics compared to materials with a coarse-grained structure [1]. One of the ways to obtain such materials is the friction mixing processing (FSP) method. This technology is similar to friction stir welding (FSW), but has significant differences. Friction stir welding involves joining different materials together, while FSP is aimed at changing the microstructure of a material to increase strength or form a composite material [2]. Thanks to the FSP technology, it is possible to obtain a homogeneous and uniform grain structure in the mixing zone [3]. Unlike traditional methods of materials hardening, the method of friction mixing processing allows obtaining the necessary mechanical characteristics in the processing zone by changing the process parameters (speed of rotation and movement of the tool). Due to the low heat input during processing, metal warpage does not occur, which ensures the preservation of the geometric dimensions of the part after processing, and there are also no undesirable structural and phase changes in heat -strengthened materials. FSP technology is currently widely used in the processing of titanium, aluminum, magnesium, copper, and other alloys [4]. After processing these alloys, an increase in the mechanical properties (strength, ductility, etc.) of the material is observed. Therefore, the friction mixing treatment results in an improvement in performance compared to the initial state of the material. At present, one of the least studied materials in terms of

hardening by friction mixing processing are copper and copper alloys, the processing of which is associated with intense heat release and, in some cases, tool deformation. The purpose of this work is to reveal the structural features and mechanical characteristics of L63 brass after FSP.

Research methods. Friction mixing processing of L63 brass plates was carried out on a laboratory facility at the Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences. The thickness of the used sheet metal was 3 mm, the processing depth was 2.5 mm. The selection of process parameters was carried out empirically. The surface treatment of the material was carried out in four successive passes with a steel tool with a screw pin. Optical microscopy of the obtained samples was carried out on an Altami MET 1C metallographic microscope and an Olympus confocal microscope. LEX 4100. Microhardness measurements were carried out on a microhardness tester Duramin 5.

Results. The results obtained show that with an increase in the number of tool passes, the metal mixing zone becomes more uniform and pronounced, acquiring a cup-like shape. Due to severe plastic deformations from pass to pass, the grain size decreases from the zone of thermomechanical influence to the center of the weld. In the mixing zone, the grains predominantly have a uniform equiaxed structure. There are no visible defects after processing.

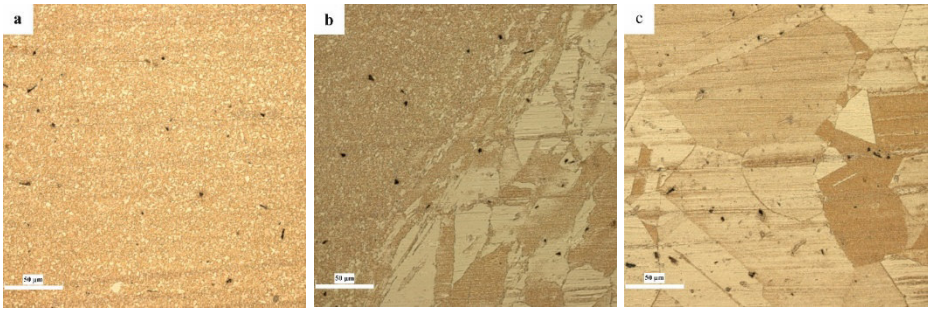


Fig. 1. Optical micrographs of the mixing zone (a), the thermomechanical influence zone (b) and the base metal (c) after the first pass of the tool along the processing line

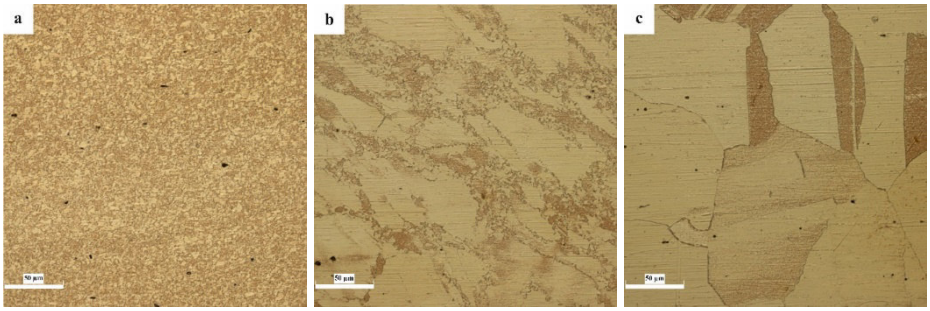


Fig. 2. Optical micrographs of the mixing zone (a), the thermomechanical influence zone (b) and the base metal (c) after the fourth pass of the tool along the processing line

On fig.1 and fig. 2 shows the microstructure of the mixing zone, TZM and base metal. The mixing zone, both after the first and after the fourth pass, is a fine-grained recrystallized structure. This is explained by the fact that it is she who experiences the highest rates of plastic deformation and high temperatures. In the zone of thermomechanical influence, a uniform metal flow in the direction of rotation of the tool is seen. The heat-affected zone and the base metal are not subjected to any mechanical stress, there is no plastic deformation there

, and the metal does not overheat. Thus, the modification of the original coarse-grained structure of the L63 alloy occurs as a result of the use of a thermal cycle in the machining process, caused by the dry friction of the tool.

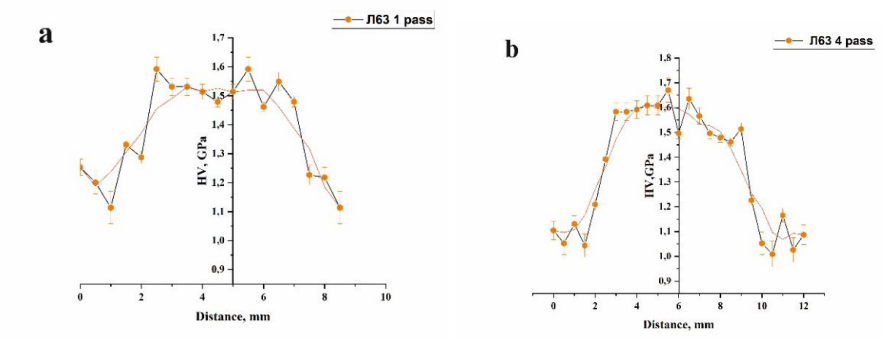


Fig. 3. Distribution of microhardness in the processing zone: a - after 1 pass; b - after 4 passes

The distribution of microhardness along the section of the section is shown in fig. 3. Based on the results obtained, it can be argued that both after the first and after the fourth pass, an increase in microhardness in the mixing zone is observed. The increase in microhardness after treatment is associated with the formation of small recrystallized grains, while the structure of the mixing zone becomes more uniform and fine-grained. The tensile strength of the material after one pass with the tool increases from 314 to 487 MPa, and after the fourth pass to 499 MPa. The yield strength in this case increases from 118 MPa to 318 MPa after the first pass and up to 409 MPa after the fourth pass. Thus, the samples are characterized by a greater increase in mechanical properties after one pass than after subsequent passes of the tool along the processing line.

Conclusion. The conducted studies show that the number of tool passes unequivocally affects the macrogeometry of the formation of the material processing zone. With an increase in the number of passes, the mixing zone becomes clearer and more pronounced. There are no micropores and microcracks in the material in the zone of influence of the tool, which indicates the optimally selected parameters of the processing process. In the mixing zone, the formation of a homogeneous fine-grained structure is observed. The maximum value of microhardness is noted in the middle of the mixing zone due to the formation of fine recrystallized grains. The tensile strength and yield strength of the material after processing increase, which indicates a high degree of applicability of the technique for hardening the surface layers of copper and copper alloys.

The work was performed according to the Government research assignment for ISPMS SB RAS, project FWRW-2021-0012.

REFERENCES

1. Shojaeefard M. H. Application of Taguchi optimization technique in determining aluminum to brass friction stir welding parameters // Materials & Design. – 2013. – V. 52. – P. 587-592.
2. Heidarzadeh A., Saeid T., Klemm V. Microstructure, texture, and mechanical properties of friction stir welded commercial brass alloy // Materials Characterization. – 2016. – V. 119. – P. 84-91.
3. Emamikhah A. Friction stir welding of CuZn40 brass alloy based on optimal response surface results: numerical and experimental analyses // Advanced Journal of Science and Engineering. – 2021. – V. 2. – P. 3-17.
4. Mironov S. Development of grain structure during friction-stir welding of Cu–30Zn brass // Philosophical Magazine. – 2014. V. 94. – P. 3137-3148.

УДК 544.744; 665.256.15

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ НАТИВНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ НА ПРОЦЕСС КОАГУЛЯЦИИ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ

В.Е. Тарасов, К.Б. Кривцова

Научный руководитель: инженер, К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vet8@tpu.ru

THE STUDY ON THE INHIBITORY ABILITY OF VARIOUS FRACTIONS NATIVE PETROLEUM RESINS ON THE PROCESS OF ASPHALTENE AGGREGATES COAGULATION

V. Tarasov, K. Krivtsova

Scientific Supervisor: engineer K. Krivtsova

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

E-mail: vet8@tpu.ru

***Abstract**. The paper focuses the inhibitory effect of petroleum native resins' two fractions. The component composition of the obtained samples was studied by the "cold" Golde method. A gravimetric analysis was also carried out and the rheological characteristics of the obtained samples were determined.*

Введение. С учетом все более активного вовлечения в переработку тяжелого углеводородного сырья встают вопросы снижения вязкости сырья, а также повышения устойчивости нефтяных дисперсных систем (НДС), так как данные проблемы приводят к удорожанию процессов добычи и транспортировки. Повышение стабильности НДС может быть достигнуто путем предотвращения образования асфальтеновых агрегатов, обуславливающих образование отложений на стенках технологического оборудования, скважин и трубопроводов [1].

Склонность асфальтенов к образованию надмолекулярных структур обуславливается их строением, а именно π-π-сопряжением, вызванным перекрытием облаков π-электронов конденсированных ароматических колец, парамагнитных порфиринов, и взаимодействием образовавшихся из-за дефектов структуры псевдо-радикалов [2]. Установлено, что самоассоциация свойственна асфальтеновым агрегатам размером более 0,1 мкм, которые впоследствии образуют флоккулы размером 30 мкм [3]. В связи с этим ведутся поиски различных ингибиторов коагуляции как природного, так и синтетического происхождения [4]. Среди прочих можно выделить нативные нефтяные смолы, которые в сложных структурных единицах (ССЕ) НДС выполняют роль стабилизатора, препятствующего агрегации асфальтенов путем образования вокруг твердой частицы асфальтена защитной оболочки, природа и свойства которой постепенно приближаются к легким углеводородам, являющимися дисперсионной средой [5].

Целью данной работы является исследование ингибирующей способности нативных нефтяных смол различных фракций на процесс коагуляции асфальтеновых агрегатов.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Верхнесалатского месторождения.

Смеси-ингибиторы изготавливались путем смешения предварительно выделенных нефтяных смол, разделенных экстракцией на бензоловую и спирт-бензоловую фракции. Были изготовлены четыре линейки смесей-ингибиторов различного состава: в состав первой входили только бензоловые смолы, в состав второй – только спирт-бензоловые, третья и четвертая линейки представляют из себя смеси двух фракций, как в равной пропорции (линейка номер три), так и с двукратно большим содержанием спирт-бензоловых (четвертая линейка).

В ходе эксперимента в исходную нефть вносилась определенная смесь-ингибитор, после чего полученный образец выдерживали в течении суток, затем проводили гравиметрический анализ, устанавливали компонентный состав, измеряли реологические параметры проб. Компонентный состав определяли при помощи «холодного» метода Гольде, реологические параметры определяли при помощи автоматического вискозиметра-плотномера Штабингера (“Anton Paar GmbH”, Austria).

Результаты.

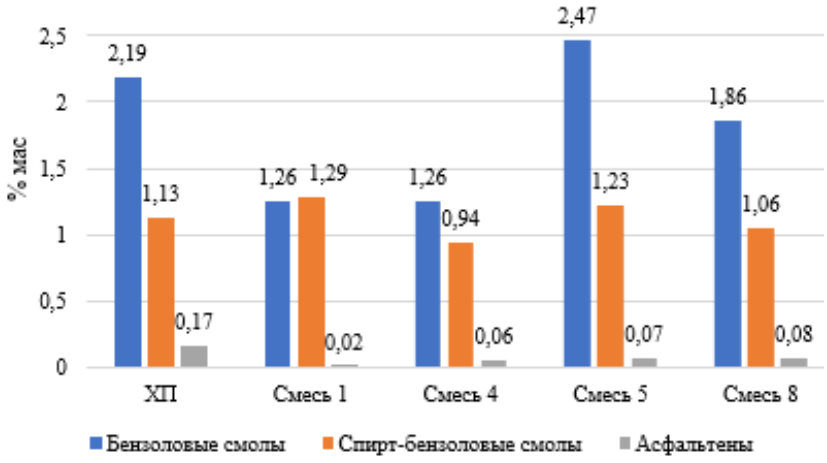


Рис. 1. Изменение компонентного состава исследуемых образцов в сравнении с холостой пробой

На Рис. 1 представлены результаты исследования компонентного состава образцов нефти при введении различных смесей-ингибиторов в сравнении с холостой пробой. Видно, что при введении смесей-ингибиторов достигается снижение содержания экстрагируемых асфальтенов на 53-88 % в зависимости от состава используемого ингибитора, что прямо свидетельствует о возрастании агрегативной устойчивости НДС. Так же наблюдается резкое снижение количества экстрагируемых бензоловых смол, обладающих схожим с асфальтенами строением – до 53 %. При этом наблюдается уменьшение выхода спирт-бензоловых смол (выполняют функцию сольватной оболочки ССЕ), однако не такое значительное – до 17 %.

В следствии непосредственного влияния смесей-ингибиторов на НДС на молекулярном уровне, устойчивость полученных систем «НДС + ингибитор» сохраняется в течении длительного времени (более одного года).

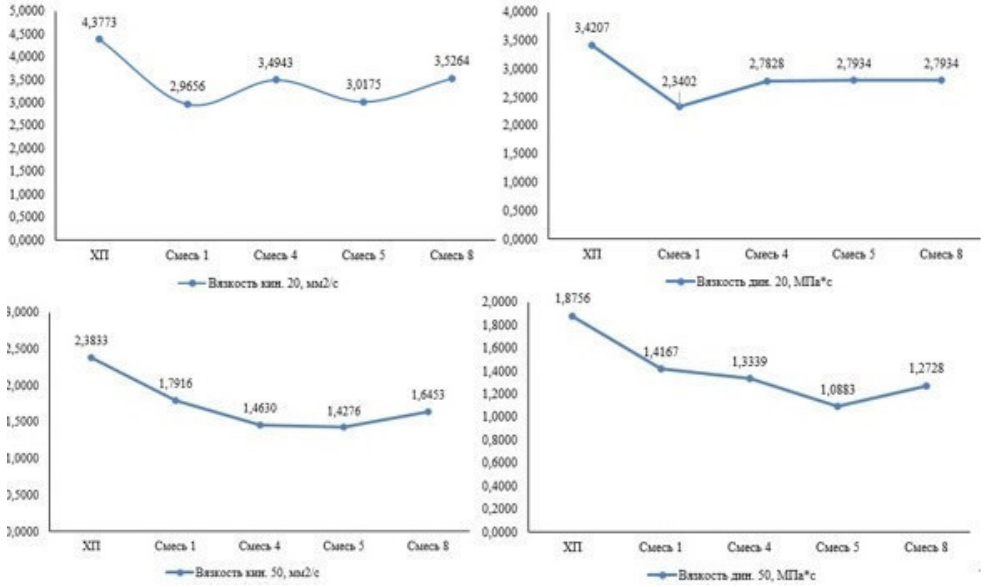


Рис. 2. Изменение кинематической и динамической вязкости (20 и 50 °С) исследуемых образцов в сравнении с холостой пробой

При исследовании реологических свойств полученных систем (Рис. 2) наблюдается снижение динамической и кинематической вязкости на 18-31 % и 19-32 % соответственно, вызванное снижением содержания бензоловых смол.

Заключение. В результате проведенных исследований компонентного состава и реологических параметров полученных образцов установлено, что добавление смесей–ингибиторов в НДС приводит к изменению ее компонентного состава, а именно уменьшению содержания асфальтенов и бензоловых смол, незначительному увеличению содержания спирт-бензоловых смол, в следствии чего повышается стабильность НДС, ингибируется процесс коагуляции асфальтеновых агрегатов, а также происходит снижение вязкости, что значительно упрощает процесс добычи и транспортировки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. Асфальтеновые наноагрегаты: структура, фазовые превращения, влияние на свойства нефтяных систем // Успехи химии. – 2011. – Т. 80., № 11. – С. 1034-1050.
2. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнетизм нефтяных дисперсных систем и природа асфальтенов. - Томск.: Томский филиал СО АН СССР, - 1986. - 29 с.
3. Kraiwattanawong K. Effect of Asphaltene Dispersants on Aggregate Size Distribution and Growth // Energy and Fuels. – 2011. – V. 23. – P. 1575-1582.
4. Кривцова К.Б., Стреляев А.Д. Исследование влияния смесей-ингибиторов на основе природных смол на процесс осаждения асфальтенов // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2021. – № 1. – С. 20-22.
5. Сюняев З.И., Сафиева Р.З., Сюняев Р.З. Нефтяные дисперсные системы. - М.: Химия, 1990. - 226 с.

УДК 66-543

INVESTIGATION OF THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF CUCURBIT[5]URIL USING IR SPECTROSCOPY AND THERMAL ANALYSIS

F.F.Tarikhov, A.N. Guslyakov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibaev
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: farkhad.tarikhov@nu.edu.kz

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КУКУРБИТ[5]УРИЛА С ПОМОЩЬЮ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ф.Ф.Тарихов, А.Н. Гусляков
Научный руководитель: профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: farkhad.tarikhov@nu.edu.kz

Аннотация. *В настоящей работе мы синтезировали смесь кукурбитурилов и выделили кукурбит[5]урил. Впервые написали о более глубоком физико-химическом анализе и распознавании кукурбит[5]урила. Синтезированный кукурбит[5]урил был охарактеризован методами ИК-Фурье и термогравиметрического анализа (ТГА). Впервые была исследована удельная теплоемкость CB[5].*

Abstract. We synthesized a mixture of cucurbiturils and isolated cucurbit[5]uril. Deeper physical and chemical analysis and recognition of cucurbit[5]uril reported for the first time. The synthesized cucurbit[5]uril was characterized by FTIR and thermogravimetric analysis (TGA). The specific heat capacity of CB[5] was investigated for the first time.

Introduction. CB[5] is the smallest macrocycle in the cucurbit[n]uril family. With its synthesis and isolation first reported by Kim and coworkers in 2000, it has a portal diameter of 2.4 A^0 and a cavity volume of 82 $Å^3$(which is under half the volume of CB[6]) [1]. The method of IR spectroscopy was used to study the results of a quantum-chemical study of the structure formation of water in the cavities of cucurbit[n]urils (CB[n]), n=5–8, obtained in the framework of the density functional theory [2]. IR spectroscopy helps to know the functional groups present in the sample from its stretching and bending frequencies. The Powder X-ray diffraction studies show sharp peaks in the molecule and the mixed ligand complexes with specific 2θ values, this indicates that crystallinity is maintained in the complexes [3].

Research methods. *Synthesis of CB[5]*. The synthesis of a mixture of cucurbiturils was carried out in a three-necked round-bottom flask equipped with a magnetic stirrer and a reflux condenser. For the synthesis, a weighed portion of 100 g of glycoluril and 142 ml of 37% hydrochloric acid was placed in a flask. The mixture was stirred until the glycoluril was completely dissolved, then 42.2 g of paraformaldehyde was placed in the flask. The mixture quickly gelled, the gel was held for 30 minutes and then heated to 100°C. The gel was dissolved, the solution was kept at 100°C for 24 hours. The resulting solution was evaporated under vacuum to

100 ml. To the resulting solution was added 800 ml of acetone. The solution was stirred for 24 hours. The dropped is CB[5]. The precipitate was filtered off and recrystallized from concentrated hydrochloric acid.

Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). A Nicolet iS10 FT-IR Spectrometer was used to confirm the presence of certain functional groups and bonds in the structures of CB[5]. Analysis measurement conditions: KBr, number of scans – 32, resolution – 2.

Thermal analysis. TG and DSC measurements were carried out on a Perkin Elmer STA-6000 simultaneous thermal analyzer. The experiments were performed in the nitrogen and air flows (20 cm^3/min), at heating rates of 10°C min-1; the sample mass was kept ca. 12.0–16.0 mg.

Results. We obtained the following element data during elemental analysis of cucurbit[5]uril: w(C) = 43.37%, w(H) = 4.27%, w(N) = 36.45% and w(O) = 18.45%.

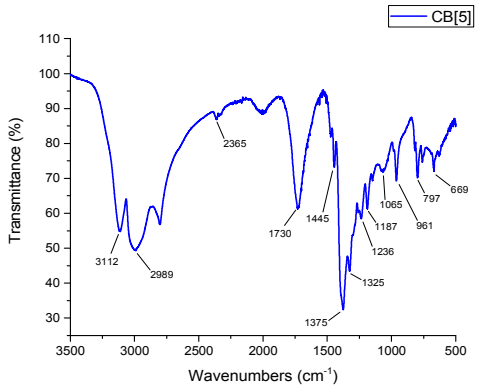


Fig. 1. IR spectrum of cucurbit[5]uril

The IR spectrum of CB[5] shows significant variation especially in 3000 cm^{-1} and between 1700 to 1200 cm^{-1} indicating prevalence of enhanced hydrogen bonding which are shown in Fig.1. In this spectrum a peak is seen at 3112 cm^{-1} which indicates the presence of CO-N bond, the C-N stretching gives a small absorption peak at 2989 cm^{-1}. The sharp peak at 1730 cm^{-1} indicates C=O stretching. In the spectrum, a peak at 2365 cm^{-1} is due to C-H stretching, and absorption peaks at 1375, 1325, 1236, 1187, 1065 cm^{-1} are due to C-N bonds. The peak at 961 cm^{-1} corresponds to the N-H bond, and at 1445 cm^{-1} to the CH_3 group. We found C-H bonds at 797 cm^{-1} and 669 cm^{-1}.

Table 1

Description of the peaks of cucurbit[5]uril in the IR spectrum

Peaks	Cucurbit[5]uril
3112	N-C=O bond
2989	C-N stretch
2365	C-H stretch
1730	C=O stretch
1445	–CH_3 methyl group
1375	C-N bond (amine)
1325	C-N bond (amine)
1236	C-N bond
1187	C-N bond
1065	C-H stretch
961	N-H bond
797	C-H bond
669	C-H bond

Thermal gravimetric analyses were applied to investigate the thermal stability of the free CB[5] (Fig. 2). A simultaneous TG analysis is performed with the same heating rate of 5°Cmin^{-1}. The profile of the thermogram from CB[5] shows the total decomposition of the structure at around 310°C. The thermal stability of the CB[5] in N_2 atmosphere is similar to the CB[5] in air; nevertheless, there occurred a small increase in the temperature of total decomposition of the structure. The onset of the main mass loss of CB[5] in nitrogen and air atmospheres begins at 180°C, and ends in nitrogen at 330°C, and in air at 337°C. Further, in both curves, it reaches the baseline and we see insignificant weight loss when heated to 950°C. Based on these data, we can conclude that cucurbit[5]uril behaves equally in an inert atmosphere and in the air. Based on the DSC data, we plotted curves to determine the specific heat capacity. According to the graph, we found the specific heat capacity of CB[5], in an inert nitrogen atmosphere Cp is 33.7 J/g°C and in air is 21.76 J/g°C.

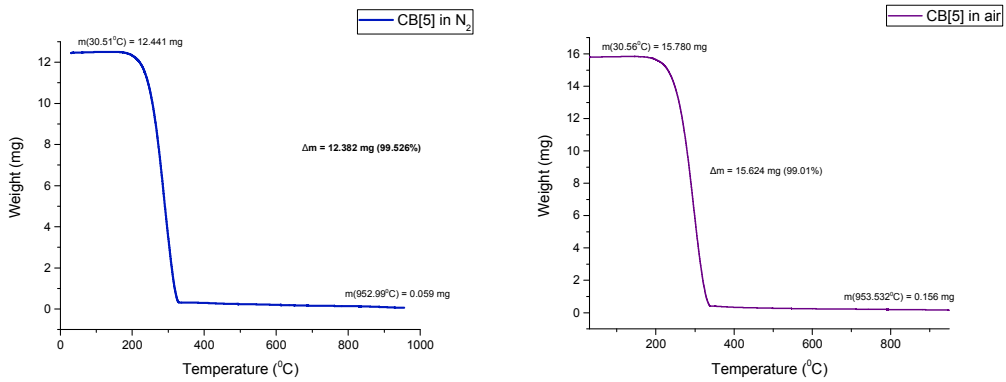


Fig. 2. TGA curves of cucurbit[5]uril: a) in N_2 atmosphere; b) in air

Conclusion. The IR spectrum of Cucurbit[5]uril shows the following peaks 3112 cm^{-1}, 2989 cm^{-1} to 2365 cm^{-1} and a sharp peak at 1730 cm^{-1} these frequencies indicate the presence of CO-N, C-H and C=O stretching respectively. In summary, the CB[5] have been successfully isolated and fully characterized. We are currently trying to isolate other CB homologues and optimize the separation and purification processes. The discovery and isolation of the cucurbituril homologues provides new opportunities in molecular recognition, separation, catalysis, and many other applications. We are actively working along this line.

REFERENCES

1. Kim J., Jung I-S., Kim S-Y., Lee E., Kang J-K., Sakamoto S., Yamaguchi K., Kim K. New Cucurbituril Homologues: Syntheses, Isolation, Characterization, and X-ray Crystal Structures of Cucurbit[n]uril (n = 5, 7, and 8) // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – V. 122. – P. 540-541.
2. Tatiana N., Grishaeva J. Water structuring inside the cavities of cucurbit[n]urils (n = 5–8): a quantum-chemical forecast // Incl Phenom Macrocycl Chem. – 2017. – V. 89. – P. 299–313.
3. Jaba Priya T., Jasmine Rebecca, Wilfred Sugumar R., Study on the Complexation of Macromolecule Cucurbituril with Metals and Acetamide // International Journal of Chemistry and Applications. – 2012. – V. 4, № 3. – P. 219-226.

УДК 541.128+541.14+546.261:620.193.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ПРИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГРАДАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ В УСЛОВИЯХ УФ И ВИДИМОГО СВЕТА

Т.В. Татаринова, И.А. Артюх
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: tanya070807@gmail.com

PRODUCTION OF HYDROGEN BY PHOTOCATALYTIC OXIDATIVE DEGRADATION OF CARBOXY ACIDS UNDER UV AND VISIBLE LIGHT

T.V. Tatarinova, I.A. Artyukh
Scientific Supervisor: Ph.D., As.Pr., L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: tanya070807@gmail.com

Abstract. *One of the problems of semiconductor catalysts is the inefficient use of solar energy in hydrogen generation processes. The use of composite photocatalysts consisting of several semiconductors is promising for improving charge separation and extending the effective light range into the visible region. The efficiency of the processes is associated with the combination of heterogeneous and homogeneous photocatalysis due to the presence of wide-gap semiconductors (Si_3N_4, $Si_3Al_3O_3N_5$, BN) and a metallic iron phase in the composites. When iron is dissolved in the presence of H_2O_2, conditions are created in the solution for the photo-Fenton process, which generates hydroxyl radicals.*

Введение. Одной из проблем полупроводниковых катализаторов является неэффективное использование солнечной энергии в процессах генерирования водорода. Перспективным для улучшения разделения зарядов и расширения диапазона действующего света в видимую область является применение композиционных фотокатализаторов, состоящих из нескольких полупроводников.

Установлена высокая производительность железосодержащих композитов на основе нитридов кремния, бора и сиалона, полученных методом СВС, в процессе фотокаталитического генерирования H_2 при разложении органических веществ в условиях УФ облучения [1]. Эффективность процессов связана с совмещением гетерогенного и гомогенного фотокатализа благодаря наличию широкозонных полупроводников (Si_3N_4, $Si_3Al_3O_3N_5$, BN) и фазы металлического железа в составе композитов. При растворении железа в присутствии H_2O_2 в растворе создаются условия для протекания фото-Фентон процесса, генерирующего гидроксил радикалы. В настоящей работе для смещения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния в область видимого света керамическую матрицу модифицировали путём введения в её состав полупроводниковых соединений тантала.

Цель работы: оценка фотокаталитической активности железокерамических композитов на основе нитрида кремния, модифицированного соединениями тантала, в процессах генерирования молекулярного водорода из карбоновых кислот в условиях УФ и видимого света.

Методы исследования. В работе исследованы композиты, полученные азотированием ферросиликоалюминия (ФСА) в отсутствии и с добавкой металлического тантала в количестве 5, 10 и 15 $\%_{мас.}$. Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, "Shimadzu"). Оптические свойства образцов исследовали методом ЭСДО на приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600. Для определения ширины запрещённой зоны E_g спектры диффузного отражения композитов преобразовывали в спектры поглощения с использованием функции Кубелки-Мунка. Оценку фотокаталитической активности композитов проводили по объему выделившегося водорода методом газовой хроматографии (хроматограф «Кристалл 5000.1», Россия) [2]. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Источник видимого излучения – светодиодная лампа DIORA 30 производства ЗАО «Физтех-Энерго» (Томск) с диапазоном 410-750 нм и наиболее интенсивными линиями при 450 и 600 нм. В качестве «жертвенных» реагентов использовали $H_2C_2O_4$ и HCOOH.

Экспериментальная часть. *Методика фотокаталитического эксперимента: н*авеску композита массой 200 мг помещали в кварцевый реактор емкостью 100 мл и заливали 20-ю мл модельного раствора «жертвенного» реагента, затем при необходимости добавляли 0,2 мл 0,1 М H_2O_2. Реактор герметично закрывали и ставили на магнитную мешалку, расположенную перед источником излучения. Перемешиваемая суспензия композит/раствор до начала облучения барботировалась из баллона азотом для удаления адсорбированных катализатором газов. В процессе облучения в реактор подавали азот с постоянной скоростью (10 мл/мин), а выходящую газовую смесь направляли в расходомер с мыльным раствором для контроля скорости газового потока. Отбор проб на анализ производили в закрывающуюся газовую пипетку объемом 100 мл после её 20 минутной промывки азотом. Сбор газовой смеси осуществляли в течение 20 минут. Расчет концентраций компонентов газовой смеси проводили методом абсолютной калибровки в программе «Хроматэк Аналитик 2.5».

Производительность генерирования молекулярного водорода оценивали по формуле:

$$w = \frac{C \cdot V_{г.п.} \cdot 6 \cdot 10^5}{\tau \cdot m_{kt} \cdot 22{,}4} \left[\frac{\text{мкмоль}}{\text{г} \cdot \text{ч}}\right],$$

где c – концентрация H_2 в газовой фазе, %; $V_{ГП}$ – объём газовой пипетки, мл; τ - время сбора газовой смеси, мин; m_{kt} – масса катализатора.

Результаты. В таблице 1 представлены результаты исследования фазового состава композитов. Видно, что в составе керамической матрицы композитов на основе нитрида кремния и сиалона (№ 2-4) присутствуют фазы оксинитрида и пентаоксида тантала (TaON, Ta_2O_5).

Таблица 1

Фазовый состав и содержание (%) некоторых элементов на поверхности исследуемых композитов

Комп.	№1	№2	№3	№4
%Ta доб.	0	5	10	15
Фазовый состав	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	β-Si_3N_4, Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, TaON, Ta_2O_5
W, % (Fe)	2–10	1,7–18	1,3–32	3,8–7.3
Eg, эВ	1,83	1,73	1,28	1,42

Ширина запрещённой зоны (E_g) полупроводниковых материалов является важным параметром, характеризующим их фотоактивность в определённом диапазоне действующего света. Поскольку TaON является непрямозонным полупроводником, для определения ширины запрещённой зоны строили зависимость коэффициента поглощения от энергии фотона в координатах $(F(R)*E)^{0.5}$– Ev. Полученные значения Eg (табл. 1) полупроводниковых фаз исследуемых композитов позволяют предполагать проявление их активности в области ближнего УФ и видимого света. Наибольший сдвиг активности в область видимого света следует ожидать от композита №3 (10 % Ta).

Результаты оценки производительности исследуемых композитов (табл. 2) в процессе генерирования водорода из $H_2C_2O_4$ и HCOOH при облучении УФ и видимым светом свидетельствуют, что наибольшей активностью обладает образец № 3, что может быть обусловлено как большим содержанием поверхностного железа (табл. 1), так и лучшими оптическими свойствами (Eg = 1,28 эВ).. Для оценки влияния процесса фото-Фентона на скорость выделения H_2 из карбоновых кислот эксперимент проводили в отсутствии и с добавкой H_2O_2. Видно, что добавка H_2O_2 снижает производство H_2 при использовании Ta-содержащих композитов (№ 2-4). Вероятно, H_2O_2 конкурирует за электроны зоны проводимости катализатора и снижает эффективность процесса генерации H_2. Эти закономерности подтверждают участие композитов в процессе генерирования H_2 по принципу гетерогенного фотокатализа.

Таблица 2

Результаты фотокаталитического генерирования H_2 (мкмоль/г··ч) из растворов карбоновых кислот в отсутствии и с добавкой H_2O_2 при облучении УФ и видимым светом

(m_{kt} = 200 мг; $v_{р\text{-}ра}$ = 20 мл; $\tau_{УФ} = \tau_{ВИД}$ = 20 мин)

Композит	УФО		Вид.	
	+ H2O2	без H2O2	+ H2O2	без H2O2
№1/ $H_2C_2O_4$	1773	1560	1454	1375
№2/ $H_2C_2O_4$	1519	1715	1472	1100
№3/ $H_2C_2O_4$	1357	2322	1726	2494
№4/ $H_2C_2O_4$	449	1184	399	758
№3/ HCOOH	579	608	687	819

Заключение. Железосодержащие металлокерамические композиты на основе нитрида кремния, полученные в режиме автоволнового горения ФСА с добавкой металлического тантала, являются перспективными фотокатализаторами для генерирования H_2 из карбоновых кислот в условиях видимого света. Эффективность катализаторов обусловлена наличием в керамической матрице полупроводниковых соединений (TaON, β-Si_3N_4) и фазы металлического железа.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Artukh I.A., Bolgaru K.A., Dychko K.A., Bavykina A.V., Sastre F., Skvortsova L.N. Hydrogen production by Photocatalytic Degradation of Organic Substances Using Iron-Containing Metal-Ceramic Composites Under UV and Visible-Light Irradiation // J. ChemistrySelect. – 2021. – V. 6. – P. 10025-10032.
2. Skvortsova L.N., Batalova V.N., Bolgaru K.A., Artyukh I.A., Reger A.A. Photocatalytic Generation of Hydrogen in Degrading Soluble Organic Pollutants with Metal-Ceramic Composites // Russian J. Appl. Chemistry. – 2019. – V. 92, N. 1. – P. 159−165.

УДК 546.821; 621.793

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СФЕРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ TiO_2–SiO_2–P_2O_5/MxOy (M - Ca, Mg) ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

В.А. Ткачук, 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: lyutova.tsu@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SPHERICAL MATERIALS BASED ON THE TiO_2–SiO_2–P_2O_5/MxOy (M - Ca, Mg) THE ZOL-GEL METHOD

V.A. Tkachuk, E.S. Lyutova
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.P. Borilo
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Abstract. *The sol-gel method obtained spherical calcium phosphate materials. To obtain a homogeneous material, stepwise heat treatment is required (after drying at 60 °C) at 150 °C, 250 °C, 350 °C for 30 minutes each and at 600 °C for 6 hours, at 800 °C for 1 hour. After immersion in SBF solution, the samples exhibit bioactive properties, as on the surface, an increase in the content of calcium and phosphorus ions and the presence of precipitated ions from the solution are recorded.*

Введение. Кальций-фосфатные биоактивные материалы находят широкое применение для лечения или замены поврежденных или больных тканей [1]. Биологически активное поведение этих материалов, которое определяется как способность сращивания костей, связано с образованием апатитоподобного слоя, состав и структура которого эквивалентны минеральной фазе в костной ткани. Для биоактивных материалов важную роль играют такие факторы, как химический состав, структура и морфология поверхности. Для получения желаемых свойств необходимо модифицирование материала (введение различных добавок). Также в состав разрабатываемых композитов предлагается вводить кремний и титан, которые, согласно литературным данным [2], способствуют сращиванию имплантата с костью (остеоинтеграции), существенно увеличивая скорость остеогенеза in vivo при имплантировании. Введение ионов, например, Mg^{2+} в структуру кальций-фосфатной системы позволяет управлять процессами биорезорбции, с одной стороны, и, с другой стороны, способствует формированию костного вещества на поверхности материала [1].

Перспективным методом получения биоматериалов является золь-гель метод. Свойства оксидного биоактивного материала полученного по золь-гель технологии зависят от способа приготовления золя и от его состава.

Цель работы: получение и изучение физико-химических характеристик сферических биоматериалов на основе системы TiO_2–SiO_2–P_2O_5/MxOy (M - Ca, Mg).

Экспериментальная часть. Для получения биоматериалов сферической формы на основе Токем-200 были выбраны кальций (магний) содержащие образцы катионита из-за высокой избирательности к Ca^{2+}, (Mg^{2+}). Каркас материала представлен TiO_2–SiO_2–P_2O_5, а внутренняя часть заполнена оксидом кальция (магния) (образец TiO_2–SiO_2–P_2O_5/CaO/MgO). Для формирования каркаса биоактивного материала сферической формы готовили агрегативно устойчивый золь смешивали растворитель – бутанол и кислотный катализатор поликонденсации – фосфорную кислоту (5 мол. %), после наступления химического равновесия в растворе C_4H_9OH–H_3PO_4, в него вносили смесь тетрабутоксититана (65 мол.%) и тетраэтоксисилана (30 мол.%). Созревание золей проводили при комнатной температуре в течение 3 суток.

Кальций (магний) содержащий образец катионита погружали в агрегативно устойчивый золь на 12 ч, с последующим его извлечением и сушкой при 60 ^oC в течение 60 мин. Все образцы после сушки подвергались ступенчатой термообработки при 150 ^oC, 250 ^oC, 350 ^oC в течение 30 минут каждый и при 600 ^oC в течение 6 часов, 800 ^oC в течении 1 ч.

Результаты. Так как для практики важна стабильность ПОР во времени. В качестве критерия пленкообразующей способности растворов взята их вязкость. В ходе исследований установлено, что вязкость растворов после их приготовления, резко увеличивается с течением времени в первые двое суток, за счет процессов гидролиза и поликонденсации, укрупнения частиц и перехода истинного раствора в коллоидный. При достижении значения вязкости 2,81 мм^2/с происходит формирование пленок при нанесении ПОР на поверхность подложки.

По данным термического анализа для исследуемых образцов в области температур 400-600°С наблюдаются экзо эффекты, обусловленные сгоранием спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, органической составляющей катионита. Кинетические параметры процессов рассчитаны методом Метцера-Горовица. Относительно низкие значения энергии активации от 57 до 84 кДж/моль указывают на физические процессы.

Для получения однородного материала необходима ступенчатая термообработка (после сушки при 60°С) при 150°С, 250°С, 350°С, продолжительностью 30 мин каждая, при 600°С - 6 ч и при 800°С - 1 час. На рис. 1 представлены микрофотографии образца после термообработки.

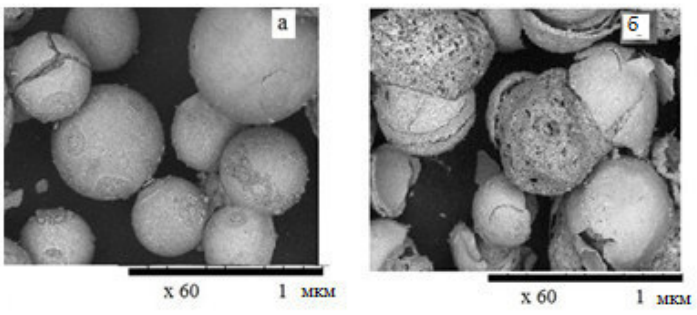


Рис. 1 Микрофотографии образцов (а – ступенчатая термообработка, б – отжиг при 800 °С)

Для образца, полученного ступенчатой термообработкой, каркас равномерно закреплен на катионите, а образец, полученный без ступенчатой обработки (сушка при 60 °С и отжиг при 800 °С), имеет на поверхности трещины и сколы, что неблагоприятно для практическое применения.

Оценка биоактивности полученных материалов изучена in vitro путем выдерживания образцов в бесклеточной имитации плазмы крови SBF в течение 14 суток. Образцы помещали в модельную среду

при постоянной температуре 37 ± 0.5 °C, pH = 7.4. При этом раствор меняли каждые сутки в течение 14 дней. На рис. 2 изображены микрофотографии поверхности образцов и элементный анализ.

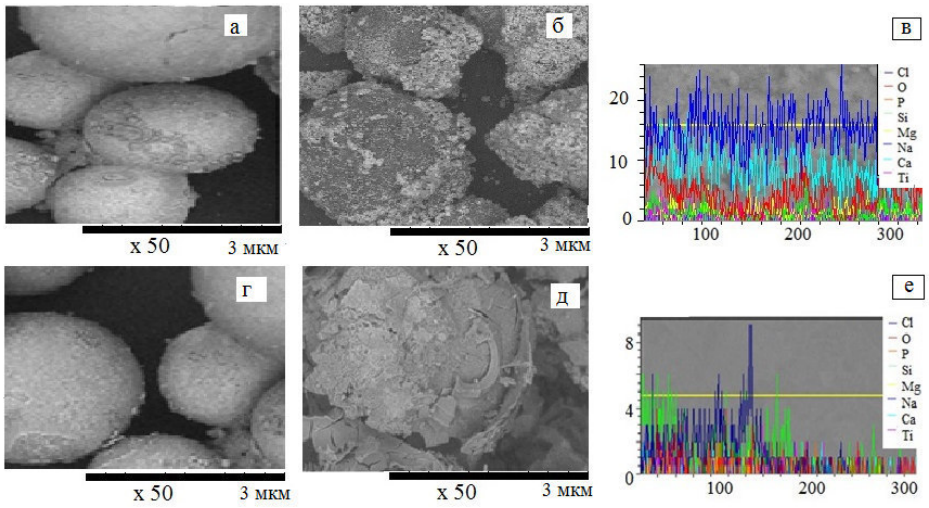


Рис. 2. Микрофотографии поверхности образцов для системы TiO2–SiO2–P2O5/CaO (а, б) и TiO2–SiO2–P2O5/MgO (г, д) до погружения (ф, г) и после погружения (б, д) в раствор SBF, распределение элементов по поверхности (в, г)

Из рисунка видно, что поверхность образцов имеет выраженную шероховатость, что благоприятно для биоматериала. При погружении образцов в физиологический раствор, наблюдается стремительный рост pH среды в первые сутки до 8,5, что создало благоприятную атмосферу на кристаллизацию кальций-фосфатного слоя на поверхности материала. На поверхность образцов оседают ионы кальция, магния, хлора, фосфат-ионы (рисунок 1 в, г). Это свидетельствует о высокой биоактивности полученных материалов.

Заключение. В данном исследовании биоматериалы со сферической формой частиц на основе Токем-200 были синтезированы золь-гель методом. Каркас материала TiO_2 - SiO_2, внутренняя часть заполнена Ca^{2+}, (Mg^{2+}) (образец TiO2-SiO2/CaO/MgO) с мол. % TiO_2 - 65, SiO_2 - 30, P_2O_5 - 5. Установлено, что растворы пригодны для приготовления материалов до 5 суток. Для получения однородного материала потребовалась ступенчатая термообработка (после сушки при 60 °C) при 150 °C, 250 °C, 350 °C по 30 мин и при 600 °C 6 ч, 800 °C 1 ч. Образцы Токем-200 с Ca^{2+}, (Mg^{2+}) и нанесенным золем обладают высокой биологической активностью и могут быть рекомендованы для дальнейшего практического применения.

Работа выполнена в рамках гос. задания FSWM-2020-0037

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rabiee S.M., Nazparvar N., Azizian M., Vashaee D., Tayebi L. Effect of ion substitution on properties of bioactive glasses: A review // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – № 6. – P. 7241 – 7251.
2. Kozik, V.V., Borilo, L.P., Lyutova, E.S., Brichkov, A.S. Preparation of CaO@TiO_2-SiO_2 biomaterial with a sol-gel method for bone implantation // ACS Omega. – 2020, – Vol. 5. – P. 27221 – 27226.

УДК 691.175.5/.8

ПОДБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СКАФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

С.Г. Туякова, О.А. Лапуть, А.А. Волохова

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

E-mail: tuyakova123@gmail.com

SELECTION OF OPTIMAL PARAMETERS FOR OBTAINING POLYLACTIC ACID-BASED SCAFFOLDS BY ELECTROSPINNING

S.G. Tuyakova, O.A. Laput, A.A. Volokhova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina

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

E-mail: tuyakova123@gmail.com

Abstract. *The object of this work: polylactic acid based scaffolds obtained by electrospinning. Optimal parameters for obtaining scaffolds were selected, such as solvent – hexafluoroisopropanol, the concentration of the polymer solution – 5%, voltage - 15 kV, distance between electrodes – 13 cm, and the rate of solution supply 3 ml/h. The surface morphology of the experimental samples were studied by scanning electron microscopy.*

Введение. За последние годы сделано много научных открытий в области биоматериаловедения [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**]. Современные исследования направлены на получение нетканых материалов (скаффолдов) на основе биополимеров. В качестве полимера наиболее популярным является полилактид (ПЛ). Идеальный скаффолд для тканевой инженерии должен обладать биосовместимостью, биоразлагаемостью и высокой пористостью. Существует множество методов получения скаффолдов, но наиболее перспективным является метод электроспиннинга (ЭС) [2]. Несмотря на эффективность метода, существует проблема технологического подбора параметров для ведения процесса и получения высокопористых, бездефектных скаффолдов. При выборе растворителей полимера особо важными являются такие характеристики, как умеренная температура кипения, а также диэлектрическая проницаемость – чем она выше, тем выше полярность растворителя и тем лучше в нем растворяется ПЛ. Такими растворителями являются гексафторизопропанол (ГФИП), хлороформ (ХФ), тетрагидрофуран (ТГФ), диметилформамид (ДМФА), ацетон (АТ), а также их смеси. Для электроспиннинга предпочтительны летучие растворители, но не легколетучие, поскольку их низкая $T_{кип}$ и высокая скорость испарения вызывают высыхание полимерной струи, препятствуя процессу ЭС. Также, невозможным является использование менее летучих растворителей, поскольку их высокая $T_{кип}$ ограничивает высыхание струи во время дрейфа. Наличие в осаждаемых полимерных волокнах растворителя вызывает образование дефектов. Целью данного исследования является получение скаффолдов на основе ПЛ методом электроспиннинга путём оптимизации параметров процесса, а также

изучение морфологии поверхности полученных скаффолдов с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Экспериментальная часть. Для приготовления прядильных растворов использован ПЛ (ММ ~ 150 тыс.), растворители: ТГФ, АТ/ТГФ (50/50), ХФ, ХФ/ДМФА (90/10), ГФИП. Для создания скаффолдов на основе ПЛ использовалась установка ЭС Nanon-01 (МЕСС СО., Япония). Основные параметры процесса: формующее напряжение – 10÷15 кВ, скорость подачи раствора – 0,6÷3,0 мл/ч, концентрация раствора – 5÷11 %, расстояние между электродами – 13÷15 см. Полученные скаффолды осаждали на цилиндрическом коллекторе диаметром 200 мм при средней температуре в камере 23÷29ºС.

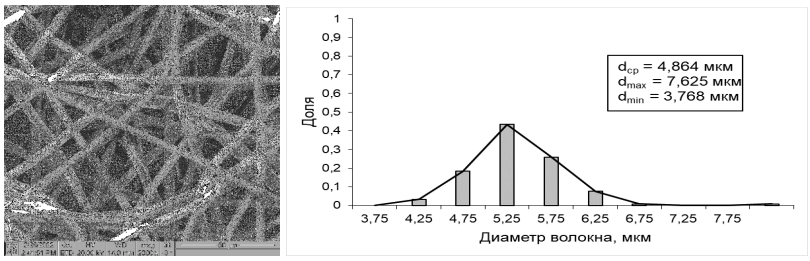
Результаты. Оптимизация различных параметров процесса ЭС является ключевым фактором от стабильности и результатов которого, зависят желаемые свойства полимерных волокон, из которых состоит скаффолд. Общие режимы оптимизации технологических параметров процесса ЭС представлены в таблице 1. По таблице 1 видна зависимость наличия/отсутствия дефектов, а также однородности волокнистой структуры скаффолдов от важнейших параметров электроспиннинга.

Таблица 1

Параметры электроспиннинга

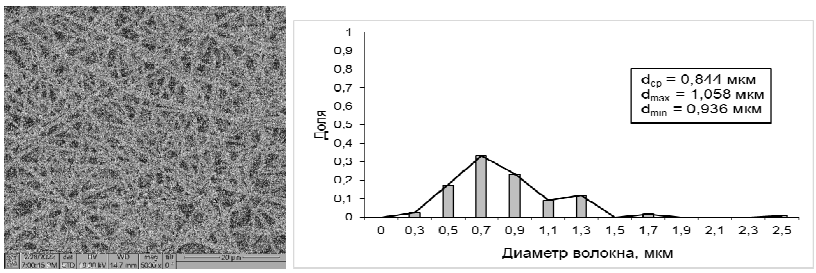
Полимер	Растворитель	Концентрация р-ра, %	Скорость подачи р-ра, мл/ч	Напряжение, кВ	Расстояние м/у электродами, см	Дефектность волокна
ПЛ	ТГФ	10	1	12	15	-
	АТ/ТГФ (50/50)	10	1	10	15	×
	ХФ/ДМФА (90/10)	10	1-2	10	15	×
	ХФ	6	0,6	15	15	×
		7	0,6	15	15	×
		7	0,6	15	13	×
		10	1	12	15	-
		10	2	12	15	-
	ГФИП	5	3	15	13	-

Утонение полотна и наличие в нем дефектов при использовании в качестве растворителей ТГФ и смеси АТ/ТГФ, связано с тем, что растворитель быстро испаряется, вследствие чего, раствор застывает на конце электрода. При остывании раствора с использованием смеси ХФ/ДМФА выявлено выпадение ПЛ в осадок, о чем свидетельствует дефектная структура полотна. Выявлено, что при использовании в качестве растворителя – ХФ (С=7%) с параметрами ЭС представленных в таблице 1 для получения скаффолдов, значение среднего диаметра волокон составляет ~ 1,8 мкм. При этом наблюдается существенная разница в значениях максимального (d_{max}=8,424 мкм) и минимального (d_{min}=0,714 мкм) диаметра волокон и образование дефектной структуры. При повышении концентрации полимерного раствора до 10% (рисунок 1), распределение волокон по диаметрам для образцов одномодальное, близкое к нормальному при этом значение среднего диаметра волокон составило ~ 4,8 мкм. Для скаффолда ПЛ/ГФИП наблюдается равномерное бимодальное распределение волокон (рис. 2), максимальное и минимальное значение диаметра волокон отличаются несущественно, что соответствует критерию однородности и исключает наличие дефектов [2]. Значение среднего диаметра волокон составляет ~ 0,9 мкм.



а) б)

Рис.1. а) СЭМ-изображение скаффолда на основе ПЛ/ХФ (С=10%);
б) распределение диаметра волокон полученного материала



а) б)

Рис.2. а) СЭМ-изображение скаффолда на основе ПЛ/ГФИП (С=5%);
б) распределение диаметра волокон полученного материала

Заключение. В результате проведенных исследований выявлено, что, варьирование параметров ЭС и свойств растворителей оказывает влияние на форму и распределения волокон по диаметрам для скаффолдов на основе ПЛ. Подобраны оптимальные параметры для получения скаффолдов: растворитель – ГФИП; напряжение – 15 кВ; расстояние между электродами – 13 см; скорость подачи раствора 3 мл/ч. Значение среднего диаметра волокон ПЛ/ГФИП составило ~ 0,9 мкм, при этом они отличаются однородностью, а полотна отсутствием дефектов.

Особая благодарность Научно-образовательному центру имени Б.П. Вайнберга Национального исследовательского Томского политехнического университета и, в частности, доценту С.И. Твердохлебову и научному сотруднику Е.Н. Больбасову.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2030-0037). Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Laput O. A., Zuza D. A., Vasenina I. V., Savkin, K., Kurzina, I. A. Effect of silver ion implantation on surface physicochemical properties of composite materials based on polylactic acid and hydroxyapatite // Vacuum. – 2020. – V. 175. – P. 109251.
2. Laput O. A., Ochered'ko A. N., Vasenina I. V., Yan Ch.,Goroshkina U.V., Ivonin I.V. Effect of low-temperature plasma barrier discharge on elemental composition and wettability of polylactic acid surface // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2310. – P. 020179.

УДК665.642: 665.64.097.3

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ НЕФТИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Х.Х. Уразов, Н.Н. Свириденко
Научный руководитель: к.х.н. Н.Н. Свириденко
Институт химии нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055
E-mail: urazovhh@gmail.com

PROMISING CATALYSTS BASED ON NICKEL AND COBALT COMPOUNDS FOR PRODUCING SYNTHETIC OIL

Kh.Kh. Urazov, N.N. Sviridenko
ScientificSupervisor: PhD., N.N. Sviridenko
Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Av., 4, 634055
E-mail: urazovhh@gmail.com

Abstract. *The effect of nickel and cobalt nitrates (0.2-0.5% wt. in calculation for metal oxides) on the products composition in the process of catalytic cracking of heavy oil was studied. It was found that an increase in the amount of introduced catalysts leads to an increase the yield of gasoline and diesel fractions up to 58.9 and 57.2% wt., respectively. The cracking in the presence of nickel nitrate leads to a deeper degradation of resins and asphaltenes by 9.7% compared to cobalt nitrate. The nickel-based catalyst results in a high yield of by-products (13.5%), while cobalt nitrate inhibits these reactions (yield of gas and coke does not exceed 6%).*

Введение. Сырая нефть имеет наибольший вклад в мировом энергобалансе, который составляет около 30% от общего числа энергоносителей. Несмотря на активное развитие возобновляемых источников энергии, среднесуточное потребление нефти ежегодно увеличивается, и в течении двадцати лет эта величина будет составлять 109.4 млн. баррелей в сутки. За более чем столетнюю эксплуатацию такого сырья запасы легких и средних нефтей истощаются, что приводит к смещению акцента на тяжелую и сверхтяжелую нефти. Однако, тяжелое углеводородное сырье характеризуется высокой плотностью и вязкостью, что связано с высоким содержанием смол и асфальтенов[1-4].

Присутствие большого количества высокомолекулярных соединений приводит к возникновению проблем при добыче и переработке такого сырья. В процессе конверсии тяжелого углеводородного сырья смолы иасфальтены способны к конденсации на активных центрах катализаторов, что приводит к снижению выхода ценных продуктов. Следовательно, есть острая необходимость в создании каталитических систем для переработки тяжелого нефтяного сырья, основной задачей которых будет снижение содержания асфальтенов и увеличение выхода светлых фракций [5].

На сегодняшний день решению этой проблемы посвящено множество работ, в которых показана перспективность использования соединений металлов переходных групп (Ni, Co, Fe, Mo и другие) при переработке тяжелой нефти. Особый интерес вызывают соединения никеля и кобальта, что связано с их высокой активностью в процессах деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов. Однако, использование

Ni- и Co-содержащих катализаторов при крекинге тяжелой нефти способно не только увеличить выход светлых фракций, но и побочных продуктов. Вышесказанное указывает на важность исследования влияния условий крекинга и количества катализаторов на основе соединений кобальта и никеля.

Таким образом, целью данной работы является установление влияния количества катализатора на основе соединений кобальта и никеля на состав продуктов каталитического крекинга тяжелой нефти.

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Зюзеевского месторождения, вещественный состав которой представлен в таблице 1. Для увеличения количества светлых фракций проводили каталитический крекинг нефти в присутствии нитрата кобальта и никеля. Количество катализатора варьировали от 0,2 до 0,5 %мас., в перерасчете на оксиды металлов. Температура и время проведения крекинга составляли 450 °С и 80 минут, соответственно [6].

Результаты. В процессе термического крекинга тяжелой нефти происходит увеличение выхода насыщенных и ароматических углеводородов до 74,7 % за счет деструкции смол и асфальтенов, суммарное содержание которых снизилось до 16,9 %мас (таблица 1). Использование катализаторов на основе соединений никеля и кобальта приводит к увеличению скорости деструкции высокомолекулярных компонентов, что способствует увеличению выхода масел на 7,7 % и 6,3 %мас., по сравнению с исходной нефтью. Однако, стоит отметить, что в случае использования соединений кобальта выход побочных продуктов минимален, и составляет 6,9 %мас (таблица 1).

Таблица1

Вещественный состав и содержание серы в продуктах каткрекинга нефти с NiO и Co_3O_4 при 450°С и 80 мин.

Образец	Содержание, % мас.			
	Масла	Смолы	Асфальтены	Сера
Исходная нефть	68,1	21,5	10,4	4,5
Крекинг	74,7	11,0	5,9	3,7
0,5 NiO	75,8	9,4	1,5	3,1
0,5 Co_3O_4	73,4	12,2	8,4	3,5

Фракционный состав продуктов каткрекинга представлен на рисунке 1. Термический крекинг тяжёлой нефти приводит к увеличению выхода фракций, выкипающих до 360 °С, на 19,8 %мас по сравнению с исходной нефти. Использование соединений никеля и кобальта (0,5 %мас. в перерасчете на оксиды металлов) позволяет увеличить содержания светлых фракций на 28,1 % и 26,6 %мас, соответственно, по сравнению с исходной нефтью. Однако, стоит отметить, что высокий выход фракций НК-200 °С и 200-360 °С и низкое содержание атмосферного остатка (27,6 %мас.) в продуктах каткрекинга в случае соединений никеля является следствием быстрого разрушения смолисто-асфальтеновых компонентов (10,9 %мас.), которое также приводит к увеличению выхода газообразных продуктов и кокса. Крекинг в присутствии соединений кобальта сопровождается замедленной деструкцией высокомолекулярных соединений (20,6 %мас), что приводит к снижению скоростей реакций по всем направлениям и накоплению дизельной фракции. Данные тенденции характерны для продуктов каткрекинга всех серий экспериментов с соединениями никеля и кобальта в количестве 0,2-0,5 %мас (при перерасчете на оксиды металлов).

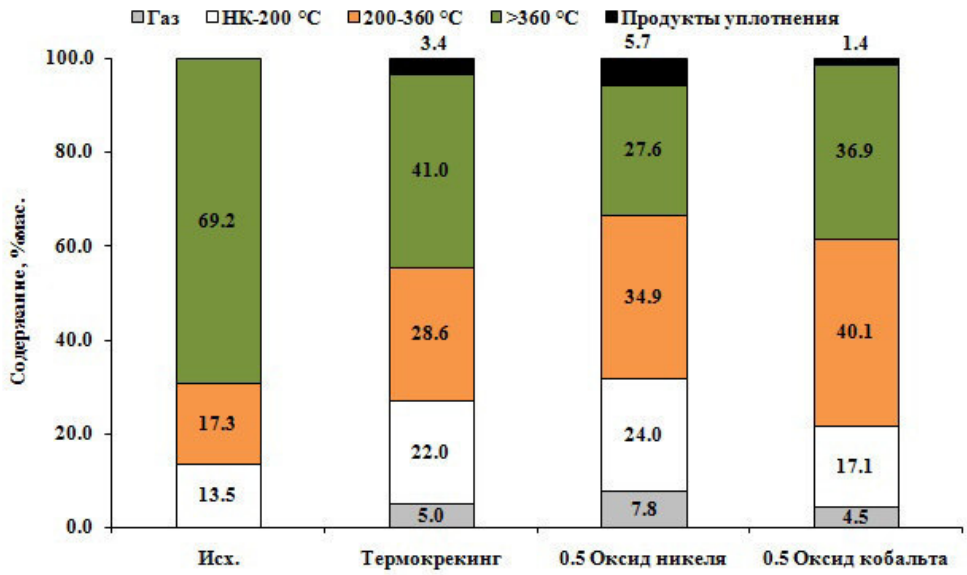


Рис. 1. Фракционный состав термического и каталитического крекинга в присутствии соединений никеля и кобальта

Заключение. В результате проведенных исследований было установлено, что состав продуктов каталитического крекинга меняется в зависимости от используемого катализатора. Соединения никеля способствуют увеличению скорости деструкции смол и асфальтенов и выхода, как светлых фракций (58,9 %), так и побочных продуктов (13,5 %мас.). Крекинг тяжелой нефти Зюзеевского месторождения в присутствии соединений кобальта приводит позволяют получить 57,1 % бензиновых и дизельных фракций, при этом заметно снизить выход газа и кокса по сравнению с крекингом в присутствии соединений никеля на 7,6 %. Во всех сериях экспериментов наблюдалось, что увеличения загрузки соединений никеля и кобальта при крекинге тяжелой нефти способствует увеличению содержания светлых фракций в продуктах каткрекинга.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen Li. Advances on the Transition-Metal Based Catalysts for Aquathermolysis Upgrading of Heavy Crude Oil // Fuel. – 2019. – V. 257. – P. 115779.
2. Guo K. Monodispersed Nickel and Cobalt Nanoparticles in Desulfurization of Thiophene for In-Situ Upgrading of Heavy Crude Oil // Fuel. – 2018. – V. 211. – P. 697-703.
3. Ming Ch. In Situ Preparation of Well-Dispersed CuONanocatalysts in Heavy Oil for Catalytic Aquathermolysis // Petroleum Science. – 2019. – V. 3.
4. Morelos-Santos O. Dispersed Nickel-Based Catalyst for Enhanced Oil Recovery (EOR) Under Limited Hydrogen Conditions // Topics in Catalysis. – 2020. – V. 6. – P. 504-510.
5. Lakhova A. Aquathermolysis of heavy oil using nano oxides of metals // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2017. – V.153. – P. 385-390.
6. Sviridenko N.N. Effect of conditions of cracking of heavy crude oils on a composition of products // AIP Conference Proceeding. – 2019. – V. 2167. – P. 020360.

УДК 544.03

ФОТОДЕГРАДАЦИЯ 4-ЦИАНОФЕНОЛА С ПОМОЩЬЮ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ ЭКСИЛАМП

А.А. Федорова

Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: stasy_fedorova@mail.ru

PHOTODEGRADATION OF 4-CYANOPHENOL USING EXILAMP UV RADIATION

A.A. Fedorova

Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.V. Sokolova

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

E-mail: stasy_fedorova@mail.ru

Abstract. *Photodegradation of 4-cyanophenol using excilamp XeBr (282 нм) and the addition of hydrogen peroxide was studied. Was found that with the addition of device peroxide, the process of phototransformation of substituted phenol occurs faster. Probably, photodegradation depends on the irradiation time and on the propagation characteristics of the source.*

Введение. В последние годы актуальность проблемы по удалению стойких загрязнителей таких как фармацевтические препараты, пестициды и гербициды возросла. Широкий спектр различных химических загрязнителей поступает в водные объекты через рассеянные и точечные источники, как следствие городской, промышленной и сельскохозяйственной деятельности. Например, препараты на основе 4-цианофенола применяются в качестве гербицидов, фунгицидных и жаропонижающих средств, а также ингибиторов репликации ВИЧ. Фоторазложение этого поллютанта еще не полностью изучено, хотя это важно для понимания его судьбы в окружающей среде. Довольно часто традиционные биологические, химические и физические методы мало эффективны и поллютанты могут остаться в сточных водах после очистки.

В последнее десятилетие эксиплексные лампы расширили свое применение. Они были представлены в качестве альтернативы обычным ртутным лампам из-за некоторых преимуществ, таких как отсутствие ртути, длительный срок службы, время жизни и узкая полоса излучения. Описано [1], что они особенно эффективны для очистки от органических загрязнителей, потому что полосы их излучения соответствуют энергиям диссоциации основных связи органических соединений. Они были задействованы для удаления фенольных соединений и красителей с различными типами ламп (KrCl, XeBr) и реакторов (периодические и проточные реакторы) [2], получив наилучшие результаты с KrCl-эксилампой в проточном реакторе.

Применение УФ-облучения для обеззараживания сточных вод является обычной практикой, но фотолиз сам по себе не приводит к значительному разложению подавляющего большинства органических микрозагрязнителей, вызывающих все большую озабоченность. Добавление H_2O_2 в сочетании с УФ-излучением расщепляет O-O связь с образованием гидроксильных радикалов [3]. Эта

статья посвящена фотодеградации 4-цианофенола при облучении УФ-светом в водном растворе и с добавлением пероксида водорода.

Экспериментальная часть. Объектом исследования являлся 4-цианофенол, с химической чистотой 98 % (фирма «*ALDRICH*»). Спектры поглощения водных растворов 4-цианофенола ($5x10^{-6}$ М) регистрировали на спектрофлуориметре СМ2203 (фирма «Solar», Беларусь). Длина оптического пути кварцевой кюветы в случае измерения поглощения составляла 10 мм. Толщина поглощающего слоя раствора составляет 0,5 см. Спектры поглощения регистрировали в интервале 200-400 нм. В качестве источников УФ излучения была использована импульсная эксилампа на рабочих молекулах XeBr (282 нм) с параметрами $\Delta\lambda$ = 5—10 нм, $W_{пик}$ = 18 мВт/см^2, f = 200 кГц, длительность импульса 1 мкс, которая была разработана в Институте сильноточной электроники СО РАН, г. Томск под руководством профессора Тарасенко В.Ф. [4]. Пероксид водорода (H2O2, w = 37%) использовали в качестве добавки Облучение водных растворов исследуемого соединения проводилось в стационарном режиме в кварцевой кювете размером 1 см. Время облучения варьировалось от 1 минуты до 60 минут.

Результаты. На рис. 1 приведены спектры поглощения 4-цианофенола с концентрацией $5\cdot10^{-6}$ М в воде до и после УФ-облучения эксиплексной лампой XeBr (282 нм) в стационарном режиме. Данную эксиплексную лампу выбрали из-за более подходящей длины волны из всех ламп в наличии. Из спектров следует, что водные растворы исследуемого соединения имеют одну полосу поглощения в области 245 нм. После 100 минут УФ-облучения происходит незначительное изменение положения полос поглощения. Это говорит о том, что лампа XeBr (282 нм) не попадает в максимум полосы поглощения 4-цианофенола, следовательно, фоторазложение идет медленно и практически не разрушает его структуру.

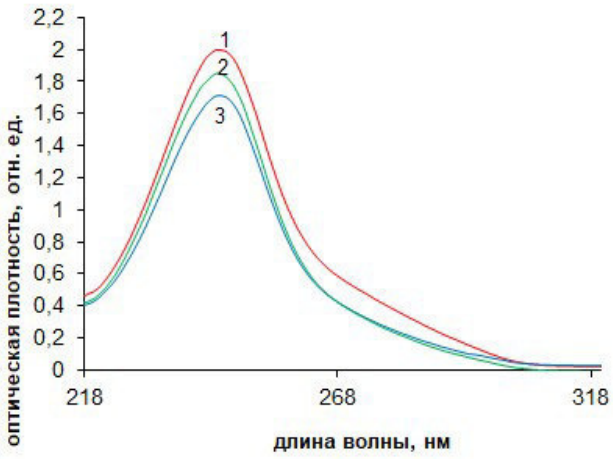


Рис. 1. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5\cdot10^{-6}$ М) в воде: без облучения (кр. 1), после облучения эксилампой XeBr (282 нм) в течении 40 мин (кр. 2); в течении 100 мин (кр. 3); в стационарном режиме

Таким образом из-за данного недостатка лампы XeBr (282 нм) было решено использовать добавку пероксида водорода с концентрацией ($5\cdot10^{-6}$ М), в соотношении *с* 4-цианофенолом 1:1 для улучшения фоторазложения. На рис. 2 приведены спектры поглощения 4-цианофенола с добавкой пероксида водорода до и после уф-облучения эксиплексной лампой XeBr (282 нм).

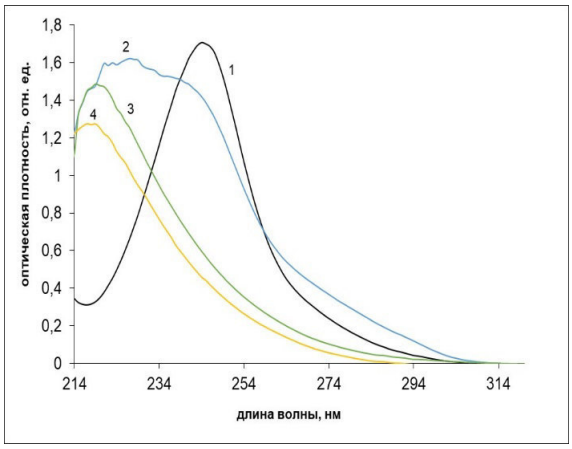


Рис. 2. Спектры поглощения 4-цианофенола ($5 \cdot 10^{-6}$ М) в воде без облучения (кр. 1), с добавкой H_2O_2 без облучения (кр. 2), после облучения эксилампой XeBr (282 нм) в течении 40 мин (кр. 3); в течении 100 мин (кр. 4); в стационарном режиме

Добавка пероксида водорода значительно повлияла на форму и положение полосы поглощения 4-цианофенола. Сдвиг полосы в коротковолновую сторону под действием пероксида водорода объясняется полосой поглощения самого пероксида водорода (200-300 нм). Также наблюдается значительное разложение 4-цианофенола. Это также можно объяснить эффективностью ультрафиолетового излучения (282 нм) при фотолизе H_2O_2 с образованием гидроксильных радикалов в течение первых 20 минут, когда расходуется большая часть H_2O_2. Продуктами фоторазложения по литературным данным является циановодородная кислота и диоксид углерода, а также карбоксилирование 4-цианофенола [5].

Заключение. На основании полученных результатов можно сделать заключение о том, что в случае с УФ-облучением эксилампой XeBr (282 нм) не удалось обнаружить по спектрам флуоресценции полную фотодеградацию исследуемого соединения при концентрации $5 \cdot 10^{-6}$ М в воде. Получено, что с добавлением пероксида водорода процесс фототрасформации замещенного фенола происходит быстрее.

Степень фотодеградации зависит от времени облучения и от характеристик используемого источника.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matafonova G., Batoev V. Recent progress on application of uv excilamps for degradation of organic pollutants and microbial inactivation // Chemosphere. – 2012. – Vol. 89. – P. 637–647.
2. Gomez M., M. Murcia D., Gómez E., Gómez J.L., Christofi N. Degradation of phenolic pollutants using KrCl and XeBr excilamps in the presence of dye: a comparative study // Desalination. – 2011. – Vol. 274 – P. 156–163.
3. Rubio-Clemente A., Torres-Palma R.A., Penuela G.A. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemicaltreatments: a review // Sci. Total Environ. – 2014. – Vol. 478. – P. 201–225.
4. Бойченко А.М., Ломаев М.И., Панченко А.Н. и др. Ультрафиолетовые и вакуумно-ультрафиолетовые эксилампы: физика, техника и применения. – Томск: STT, 2011. – 512 с.
5. Mikami N., Ohkawa H., Miyamot J. Photodecomposition of Surecide (0-Ethyl-O-4-Cyanophenyl Phenylphosphonothioate) and Cyanox (0, 0-Dimethyl 0-4-Cyanophenyl Phosphorothioate) // Journal of Pesticide Sci. – 1976, № 1. – P. 273-281.

УДК 544.47

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ Pt НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕМНОГО TiO_2, ПОЛУЧЕННОГО ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

Ж.П. Федорович, Е.Д. Фахрутдинова, О.А. Реутова
Научный руководитель: к.х.н. Е.Д. Фахрутдинова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: zhanna.fedorovich.99@gmail.com

EFFECT OF Pt CONTENT ON PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF DARK TiO_2 OBTAINED VIA PULSED LASER ABLATION

Z.P. Fedorovich, E.D. Fakhrutdinova, O.A. Reutova
Scientific Supervisor: PhD E.D. Fakhrutdinova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: zhanna.fedorovich.99@gmail.com

Abstract. *Pt/dark TiO2 nanoparticles with different platinum contents were obtained by pulsed laser ablation (PLA). The photocatalytic activity was examined by determining the rate of decomposition of phenol and rhodamine B and by determining amount of the evolved hydrogen from methanol solution under LED irradiation. Materials exhibit an average activity in the process of photocatalytic decomposition of phenol and high activity in the process of hydrogen evolution and decomposition of rhodamine B.*

Введение. В настоящее время технологии фотокатализа активно применяются в процессах очистки воды и воздуха, а также для получения водорода. В качестве фотокатализаторов выступают наноразмерные полупроводниковые соединения, такие как диоксид титана. Данный полупроводник обладает высокой фотоустойчивостью, фотоактивностью, экологической безопасностью. Однако, для него характерны низкая квантовая эффективность, которая преодолевается путем получения наноразмерных частиц диоксида титана, и большая ширина запрещенной зоны, что предполагает только УФ-излучение для его возбуждения. Ранее методом импульсной лазерной абляции нами был получен высокодефектный темный диоксид титана, что позволило улучшить его поглощение в видимой области [1].

Существуют другие способы улучшения фотоактивности полупроводниковых соединений, например, добавление благородных металлов, которое может привести к образованию активных центров на поверхности полупроводников. Такая модификация может повлиять на активность реакций восстановления и окисления на поверхности полупроводника за счет увеличения поглощения в видимой области спектра, а также за счет улучшения разделения заряда за счет образования перехода Шоттки или гетероперехода между полупроводником и металлом [2]. Одним из часто используемых для модификации TiO_2 благородных металлов является платина [3]. В данной работе изучено влияние содержания платины на фотокаталитические свойства в процессах генерации водорода и фотокаталитического разложения родамина и фенола.

Экспериментальная часть. Синтез образцов проводился следующим образом. Сначала был получен коллоидный раствор наночастиц диоксида титана методом импульсной лазерной абляции металлической мишени титана в воде в течении 3 часов с использованием Nd:YAG-лазера (параметры лазерного излучения - 1064 нм, 7 нс, 20 Гц). Далее с использованием тех же параметров лазерного излучения был получен коллоидный раствор платины в этиловом спирте. Затем коллоидные растворы смешивали в определенном молярном соотношении и подвергали ультразвуковой обработке. Коллоидные растворы высушивали на воздухе при температуре 60 °C до и отжигали при 400 °C. Таким образом, была подготовлена серия образцов с различным содержанием платины: 1%, 0,5%, 0,25% и 0,1%. Для них введены условные обозначения: Pt/TiO_2_x, где x – массовый процент содержания платины. Тем же методом был получен чистый TiO_2 без Pt и отожжен при 400 °C [1].

Результаты. Характеризация образцов приведена в таблице 1. Образец без Pt содержит преимущественно фазу анатаза с небольшой примесью рутила. Когда в систему добавляют платину, в образцах начинает образовываться третья фаза – брукит, однако, доминирующей фазой остается анатаз. Добавление Pt также не изменяет удельную площадь поверхности и спектр поглощения. Все образцы являются серыми и имеют поглощение в видимой области спектра. Оптическая ширина запрещенной зоны была оценена методом Таука. Значения для всех образцов приблизительно равны 2,1 эВ.

Таблица 1

Характеристики образцов

Образцы	Содержание фазы, %			S_{BET} m^2/g	Константа скорости разложения, $мин^{-1}$		Выделение H_2 (за 3 часа), мкмоль
	Анатаз	Рутил	Брукит		Фенол	Родамин Б	
TiO_2_400	90	10	-	86	0,0011	0,0105	30
Pt/TiO_2_0,1	72	20	8	90	0,0011	0,0097	106
Pt/TiO_2_0,25	72	21	7	94	0,0017	0,0510	124
Pt/TiO_2_0,5	79	13	8	94	0,0022	0,0101	129
Pt/TiO_2_1	81	10	9	94	0,0029	0,0109	131

Для исследования фотокаталитических свойств полученных материалов были проведены следующие эксперименты, результаты которых показаны в Таблице 1 и на рисунке 1. Для проведения фотокаталитических реакций использовалось излучение диодов с длиной волны 375 нм.

В процессе фотокаталитического разложения фенола (рис. 1а) добавление платины приводит к увеличению скорости разложения вещества, а константа скорости разложения увеличивается с увеличением содержания платины.

В процессе фотокаталитического разложения родамина Б (рис. 1б) добавление 0,25% Pt приводит к увеличению фотокаталитической активности почти в 5 раз (при этом полное разложение происходит за 3,5 часа облучения). Однако, константа скорости для родамина Б рассчитывалась относительно пика поглощения 553 нм, в то время как процесс разложения структуры родамина Б происходил одновременно с деэтилированием. Добавление большего количества Pt на TiO_2 не привело к изменению активности относительно чистого титана.

В процессе фотокаталитического получения водорода (рис. 1в) из водного раствора метанола добавление платины приводит к увеличению активности в 3,5 раза для 0,1% Pt по сравнению с чистым

темным титаном. Дальнейшее добавление Pt не приводит к значительному изменению фотокаталитической активности.

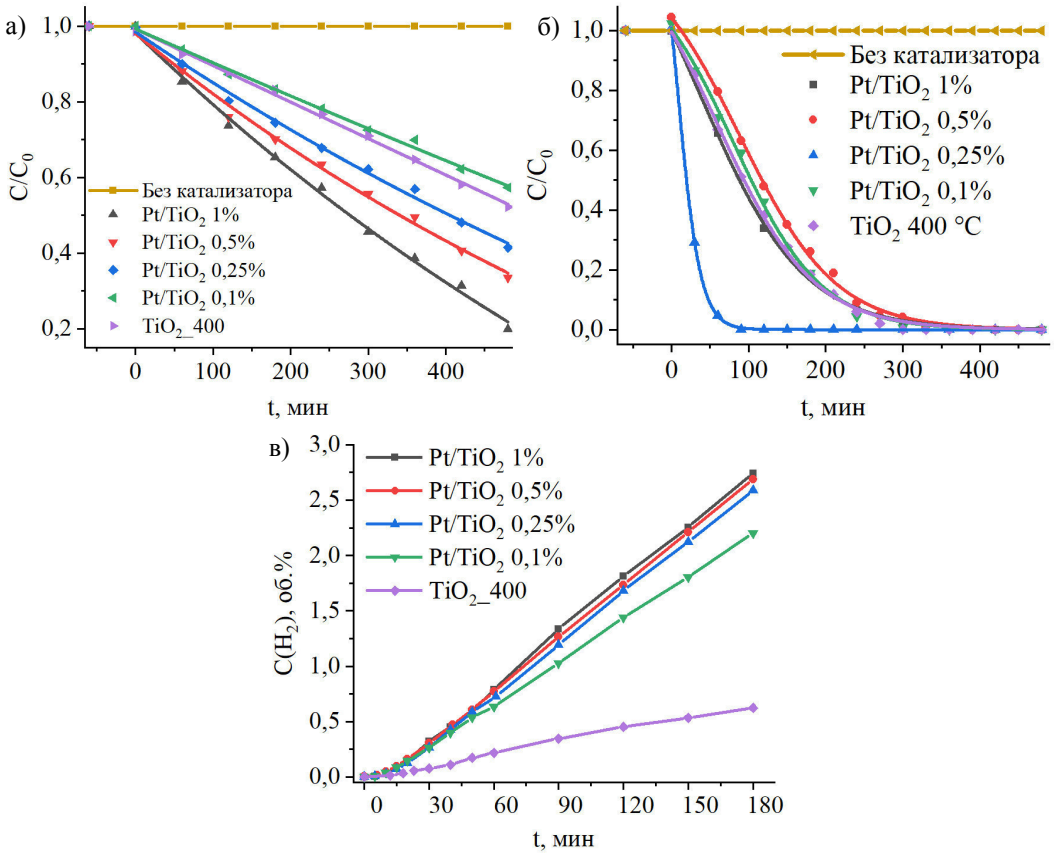


Рис. 1. Фоторазложение фенола (а) и родамина Б (б), выделение водорода из раствора метанола (в)

Заключение. В данной работе представлены композиты Pt/TiO_2 с различным содержанием платины, полученные с помощью импульсной лазерной абляции. Добавление платины незначительно влияет на фазовый состав и практически не влияет на оптические свойства темного диоксида титана и величину удельной поверхности. Эти материалы проявляют среднюю активность в процессе фотокаталитического разложения фенола и высокую активность в процессе выделения водорода и фотокаталитического разложения родамина Б по сравнению с TiO_2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fakhrutdinova E.D., Shabalina A.V., Gerasimova M.A. et.al. Highly Defective Dark Nano Titanium Dioxide:Preparation via Pulsed Laser Ablation and Application // Materials. – 2020. – Vol. 13. – P. 2054 (17).
2. Fernandez-Rodriguez C., Dona-Rodriguez J.M., Gonzalez-Diaz O. et.al. Synthesis of highly photoactive TiO2 and Pt/TiO2 nanocatalysts for substrate-specific photocatalytic applications // Applied Catalysis B: Environmental. – 2012. – Vol. 125. – P. 383-389.
3. Ali E., Maryam S., Ahmad J.J. et.al. Pt-based TiO2 photocatalytic systems: A systematic review // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 352. – P. 118685 (13).

УДК 582.284.3: 543.4.5

ЭЛЕМЕНТНЫЙ ПОСЛОЙНЫЙ АНАЛИЗ БЕРЕЗОВОЙ ЧАГИ

В.В. Филипенко[1], И.В. Новиков[2]

Научный руководитель: доцент, к.х.н. Е.В. Петрова

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет

Россия, г. Томск, Московский тракт, 2, 634050

E-mail: vika.zhirnova.99@mail.ru

ELEMENTAL LAYER-BY-LAYER ANALYSIS OF BIRCH CHAGA

V.V. Filipenko[1], I.V. Novikov[2]

Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. E.V. Petrova

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

[2]Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscowsky tract, 2, 634050

E-mail: vika.zhirnova.99@mail.ru

Abstract. *To establish the quantitative elemental composition of birch chaga, highly sensitive physicochemical methods of analysis were used atomic emission spectroscopy (AES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) and neutron activation analysis (NAA). The scientific novelty of this study lies in the conduct of a complex physicochemical elemental layer-by-layer analysis of chaga. The analyzed samples of birch chaga layers contain the following elements: K, Na, Mg, Ca, Zn, Mn, Cu, Fe, Mo, Co, Cr, P, Br, Se, V, Al, Ba, Li, Ag, Au, Rb, Cs, As, Sb, B, Sr, Pb, Ni, Ti, Be, Ta, U, Th, Sc; the concentration of elements is highest in the outer layer of the fungus. Differences in the content of elements correlate with modern biochemical concepts of the composition of chaga, and in most cases also correlate with the values of clarkes in bios. The content of both biogenic elements (K, Co, Mn) and potentially toxic (Ag, Br, Rb) is significantly higher than the corresponding clarkes in bios. The value of the detected toxicant elements does not exceed the MPC.*

Введение. Базидиальный гриб паразитирует на разных видах деревьев, но лекарственные свойства проявляют только представители, поражающие березу (чага). В настоящее время к чаге проявляют значительный интерес как к перспективному лекарственному сырью. Ее состав характеризуется наличием большого количества жизненно важных для человека элементов. Кроме того, мицелий чаги способен сорбировать элементы-токсиканты (*As*, *Cd*, *Pb*, *Hg*, *Cu*, *Zn*), накопление которых может косвенно характеризовать загрязненность почвы в местах его расселения. Поэтому возникла необходимость изучения элементного состава березовой чаги с применением методов атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС), масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), нейтронно-активационного анализа (НАА).

Экспериментальная часть. Для исследования использовали чагу березовую, собранную в окрестностях пос. Тимирязевское Томской области с живых старых деревьев. У чаги выделяют наружную черную часть, содержащую бетулин и меланины, и внутреннюю – рыжевато-желтого цвета с белыми

прожилками мицелия, аморфной древесной массой, богатую полисахаридами и полифенольными композитами древесного происхождения. Однако можно наблюдать и промежуточный слой, очень плотный темно-коричневого цвета. Очевидно, что и элементный состав слоев может иметь существенные различия. Предварительно высушенные фрагменты гриба разделяли на внутренний, промежуточный и наружный слои. Фрагменты слоев измельчали до порошкообразного состояния и просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм. Для проведения анализа методами АЭС и НАА измельченные образцы озоляли в муфельной печи при 450 °С до постоянной массы.

Атомно-эмиссионный анализ. Зольные остатки проб гомогенизировали и разбавляли графитовым порошком в соотношении 1:10 и 1:100 для определения микро- и макроэлементов, соответственно. Анализ смесей проводили на атомно-эмиссионном спектроаналитическом комплексе «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС), (ВМК «Оптоэлектроника», Россия).

Нейтронно-активационный метод. Анализ образцов проводили на ядерном реакторе (п. Спутник, Томск) с анализаторной системой «CANBERRA» и детектором из чистого германия. Пробы и стандартные образцы облучали в вертикальном канале потоком тепловых нейтронов $2.2 \cdot 10^{12}$ н/см^2 в течение 7 ч.

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Измельченные пробы обрабатывали конц. HNO_3 (ос.ч) и H_2O_2 в закрытой системе микроволнового разложения Milestone Start D (t=200 °С, p=700 Вт, время выдерживания – 20 мин). Перед проведением анализа в образцы добавляли раствор внутреннего стандарта. Анализ проводили с использованием квадрупольного масс-спектрометра низкого разрешения Agilent 7500cx (Agilent Technologies, США).

Результаты. Указанными методами определено 34 элемента в послойных образцах чаги березовой, проведено их сравнение с кларками в биосе. Ссодержание макроэлементов представлено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание макроэлементов (%, мас.) в образцах березовой чаги Inonotus obliquus, определенное методом АЭС (n=3, P=0.95)

Элемент	Содержание, % мас в послойных образцах чаги			Кларк в биосе
	Наружный слой	Средний слой	Внутренний слой	
K	5,5±0,8	3,7±0,6	3,3±0,5	0,3
Ca	0,46±0,08	0,10±0,02	0,05±0,01	0,5
Mg	0,42±0,07	0,041±0,006	0,035±0,005	$7 \cdot 10^{-2}$
P	0,009±0,002	0,060±0,009	0,090±0,018	–
Na	0,040±0,006	0,013±0,002	0,010±0,002	$2 \cdot 10^{-2}$

Исходя из данных табл. 1, во всех слоях чаги преобладает калий. В наружном слое содержание *Ca* и *Mg* соизмеримо, а в среднем и внутреннем слоях преобладает *Ca*. Интересно распределение фосфора: находясь в наружном слое на 5-м месте после *K*, *Ca*, *Mg* и *Na*, в среднем он перемещается на 3-е место, а во внутреннем – на 2-е. При этом его содержание максимально во внутреннем слое, что можно объяснить наличием фосфолипидов. На основании определения зольности различных слоев чаги показано, что органические вещества преобладают, как и фосфор, во внутреннем слое.

Содержание эссенциальных и условно-эссенциальных микроэлементов определяли в зольных остатках образцов березовой чаги методом АЭС и в растворах после разложения этих же образцов методом ИСП-МС (табл. 2).

Таблица 2

Содержание эссенциальных и условно-эссенциальных микроэлементов (%, мас.) в образцах березовой чаги Inonotus obliquus, определенное методами АЭС и ИСП-МС (n=3, P=0.95)

Элемент	Содержание, % мас в послойных образцах чаги						Кларк в биосе
	Наружный слой		Средний слой		Внутренний слой		
$Fe\cdot10^{-3}$	4,0±0,6	12±2	2,2±0,4	7,5±1,1	2,4±0,3	8,6±1,6	$2\cdot10^{-2}$
$Zn\cdot10^{-3}$	7,6±1,2	16±3	1,0±0,2	2,0±0,2	2,5±0,4	3,0±0,5	$2\cdot10^{-3}$
$B\cdot10^{-3}$	1,0±0,2	0,91±0,15	0,72±0,11	0,55±0,09	0,50±0,09	0,57±0,10	$1\cdot10^{-3}$
$Mn\cdot10^{-3}$	32±6	39±5	13±2	10,0±1,8	5,0±0,8	6,0±0,7	$n\cdot10^{-3}$
$Cu\cdot10^{-4}$	3,7±0,6	4,9±0,9	2,1±0,3	1,1±0,2	1,4±0,3	1,5±0,2	$2\cdot10^{-4}$
$Co\cdot10^{-4}$	–	1,10±0,16	1,4±0,3	1,30±0,23	–	1,4±0,2	$2\cdot10^{-5}$
$Ni\cdot10^{-4}$	<1,0	0,80±0,14	<1,0	0,10±0,02	<1,0	0,21±0,03	$5\cdot10^{-5}$
$Cr\cdot10^{-5}$	<1,0	0,40±0,08	<1,0	0,30±0,05	<1,0	0,40±0,08	$n\cdot10^{-5}$
$Mo\cdot10^{-5}$	<1,0	0,6±0,1	<1,0	0,5±0,1	<1,0	0,10±0,01	$n\cdot10^{-5}$
$Li\cdot10^{-5}$	7,7±1,0	–	4,0±0,6	–	2,5±0,4	–	$6\cdot10^{-5}$
$V\cdot10^{-5}$	<1,0	0,76±0,14	<1,0	0,71±0,13	<1,0	0,21±0,04	$n\cdot10^{-4}$
$Fe\cdot10^{-3}$	–	1,6±0,3	–	1,2±0,2	–	1,7±0,4	$2\cdot10^{-2}$

Все эссенциальные микроэлементы найдены в наружном, среднем и внутреннем слоях. Причем *Co*, *Se* и *Cr* распределены равномерно, а для большинства остальных элементов наблюдается тенденция к убыванию их содержания от наружного слоя к внутреннему. Отмечено высокое содержание в чаге *Mn* и *Co*, которое превышает соответствующий кларк в биосе. Ионы Mn^{2+}, регулирующие активность ряда ферментов, выступают в качестве одного из факторов, препятствующих возникновению атеросклеротических бляшек. А *Co* в виде Co^{3+} входит в состав антианемического фактора – кобаламина (витамина B_{12}) и его коферментных форм.

Березовая чага используется для приготовления разнообразных лекарственных форм. Поэтому интерес представляет содержание в ней токсичных и потенциально токсичных элементов. На основании полученных результатов составлены ряды накопления элементов-токсикантов (в порядке убывания):

наружный слой: *Rb* ≈ *Ba* > *Al* > *Sr* > *Br* > *Ti* > *Pb* > *Ag* > *As* > *Cs* > *Be* > *Sb* >*U* ≈ *Th* >*Ta* ≈ *Sc* ≈*Au*;

средний слой: *Rb* > *Ba* > *Sr* > *Al* > *Br* > *Ti* > *Ag* > *Pb* > *As* > *Cs* > *Be* > *Sb* ≈ *Ta* ≈ *Th* ≈ *Au* ≈ *U*≈ *Sc*;

внутренний слой: *Rb* ≈ *Ba* > *Sr* > *Br* > *Al* >*Ti* > *Ag* >*Pb* > *As* > *Cs* > *Be* > *Sb* > *U* ≈ *Th* >*Ta*≈ *Sc* >*Au*.

Заключение. Методами АЭС, ИСП-МС, НАА в стерильной форме березовой чаги (*Inonotus obliquus*) обнаружено 34 элемента. В наружном слое гриба отмечается максимальное содержание *K*, *Mg*, *Ca*, *P*, *Na*, *Cu*, *Fe*, *Zn*, *Mn*, *V*, *Li*, *Rb*, *Ba*, *Ni*, *Pb*, *Al*, *Be*. Накопление большей части как эссенциальных, так и токсичных элементов, характеризуется тенденций к убыванию их содержания от наружного слоя к внутреннему и среднему. Элементный состав среднего слоя не отличается значимыми особенностями. Внутренний слой березовой чаги накапливает максимальные количества *Co*, *Ag*. Равномерно распределены между слоями чаги: *Co*, *Se*, *Cr*, *B*, *Ti*, *Sr*, *Br*, *Cs*, *As*, *Sb*, *Sc*. Значения концентраций большинства из вышеупомянутых элементов, в основном, совпадают со значениями кларков, однако накопление *Co*, *Br*, *Ag*, *Rb*, *Mn* и *K* в чаге на порядок выше, чем в биосе.

Концентрация обнаруженных элементов-токсикантов не превышает ПДК (СанПин 2.3.2. 1078-01 от 14.11.2001/22.03.02).

УДК 54-116

АКТИВАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

У.В. Хомутова, О.А. Лапуть, Л.В Домрачева
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

ACTIVATION OF THE SURFACE OF BIOCOMPATIBLE COMPOSITE MATERIALS USING PLASMA TECHNOLOGIES

U.V. Khomutova, O.A. Laput, L.V. Domracheva,
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: ugoroshkinau@gmail.com

***Abstract**. The effect of nitrogen low-temperature plasma on the surface physicochemical properties of composite materials based on polylactic acid/hydroxyapatite with mass ratios of components (60/40, 70/30, 80/20) is investigated. Elemental composition of the composites surface before and after plasma study by X-ray photoelectron spectroscopy.*

Введение. В настоящее время материалы на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА) представляют большой интерес для регенеративной медицины (изготовление костных имплантатов) в силу того, что полимеры на основе лактида имеют способность разлагаться в живом организме без образования токсических соединений, а неорганическая составляющая – гидроксиапатит, является основной минеральной составляющей, включенной в состав натуральной костной ткани человека [1]. Большую роль играет значение поверхностной энергии, так как оно оказывает существенное влияние на биологическую совместимость, адгезию и жизнеспособность клеток. Полимерные материалы обладают довольно низкой поверхностной энергией, а неорганические матрицы характеризуются, напротив, высокой, следовательно, для материалов биомедицинского назначения, как правило, используют композиционные материалы на основе полимерной и неорганической составляющих. Так же полимерные материалы имеют низкую смачиваемость, в то время как изделия, применяемые в медицине, должны обладать гидрофильной и хорошо развитой поверхностью для лучшей адгезии живых клеток. Известно, что данная проблема может быть решена путем изменения химического состава, что, соответственно, приведет к изменению показателя смачиваемости и биосовместимости материала. Целью данной работы является исследование влияния поверхностной модификации плазмой дугового разряда в потоке азота при длительности обработки 5 и 10 минут на физико-химические свойства поверхности композитов на основе полилактида и гидроксиапатита (ПЛ/ГА) с различным массовым соотношением (60/40, 70/30, 80/20).

Экспериментальная часть. Композиционные материалы ПЛ/ГА были получены путем смешения раствора ПЛ и порошка ГА при постоянном перемешивании, массовое соотношение компонентов, при этом, составляло 60/40, 70/30, 80/20. Полученную суспензию обрабатывали ультразвуком, затем осаждали в избытке изопропилового спирта. Полученные волокна высушивали, подвергали механическому измельчению и формовали таблетки диаметром 10 мм [2]. Обработка экспериментальных образцов осуществлялась с применением плазмогенератора «ПИНК» в потоках азота. После цикла вакуумной откачки с использованием форвакуумного и турбомолекулярного насосов значение давления достигалось до 0,3 Па. Ток разряда при этом устанавливается в пределах 5А, время обработки составило 5 и 10 минут. Элементный состав поверхности композита до и после модификации был исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью PHIX-tool automated XPS microprobe. Дальнейший анализ элементного состава был проведен с использованием программного обеспечения Casa XPS.

Результаты. Согласно спектрам C1s (табл. 1) наблюдается значительное снижение доли атомов углерода для всех композитов вследствие обработки плазмой азота, максимальное значение достигается для композита ПЛ/ГА 60/40, обработанного плазмой в течение 5 минут. Установлено, что на поверхности образцов ПЛ/ГА 60/40, 70/30, 80/20 образуются не скомпенсированные атомы азота, максимальное значение доли атомов азота достигается для образца ПЛ/ГА 80/20, обработанного плазмой азота в течение 5 минут. Также выявлено незначительное снижение доли атомов кислорода для всех образов вследствие плазменного воздействия, что свидетельствует о деструкции полимерных связей.

Таблица 1

Элементный состав композиционных материалов ПЛ/ГА 60/40, 70/30, 80/20 до и после обработки плазмой дугового разряда в потоке азота

Образец	O1s	Ca2p	C1s	P2p	N1s
ПЛ/ГА 60/40 исходный	40.34	7.16	44.44	8.05	-
ПЛ/ГА 60/40 + плазма N_2 (5 мин)	39.75	10.31	28.88	12.01	9.05
ПЛ/ГА 60/40 + плазма N_2 (10 мин)	37.98	9.87	33.21	10.59	8.36
ПЛ/ГА 70/30 исходный	37.17	8.81	47.93	6.08	-
ПЛ/ГА 70/30 + плазма N_2 (5 мин)	35.00	7.39	39.21	7.95	10.44
ПЛ/ГА 70/30 + плазма N_2 (10 мин)	33.96	8.18	38.83	9.19	9.84
ПЛ/ГА 80/20 исходный	35.37	5.48	51.31	7.85	-
ПЛ/ГА 80/20 + плазма N_2 (5 мин)	30.80	5.70	43.74	7.02	12.74
ПЛ/ГА 80/20 + плазма N_2 (10 мин)	38.07	9.91	36.37	6.10	9.55

Установлено, что для всех композитов ПЛ/ГА (рис.1) значительно снижается доля атомов углерода в координациях -O-C=O и -C-O после плазменного воздействия в течение 5 и 10 минут. По результатам РФЭ-спектров видно, что для образцов ПЛ/ГА 60/40 и 70/30, обработанных плазмой наблюдается тенденция к увеличению доли связи CH_3-C. На спектрах видно, что вследствие обработки плазмой происходит образование пика с энергией связи равном ~286,4 эВ и соответствующий атому углерода в координации C-N. При этом, в течение 5 минут обработки, атомное содержание данной связи выше, чем при 10 минутах. Максимальное значение доли связи C-N было достигнуто для образца ПЛ/ГА 60/40, обработанного плазмой в течение 5 минут – 5.52 ат. %, для ПЛ/ГА 70/30 – 4.88 ат. %, для ПЛ/ГА

80/20 – 4.66 ат. %. Образование связи –C-N, вследствие плазменного воздействия, оказывает положительное воздействие на смачиваемость поверхности и биосоместимость материалов [3].

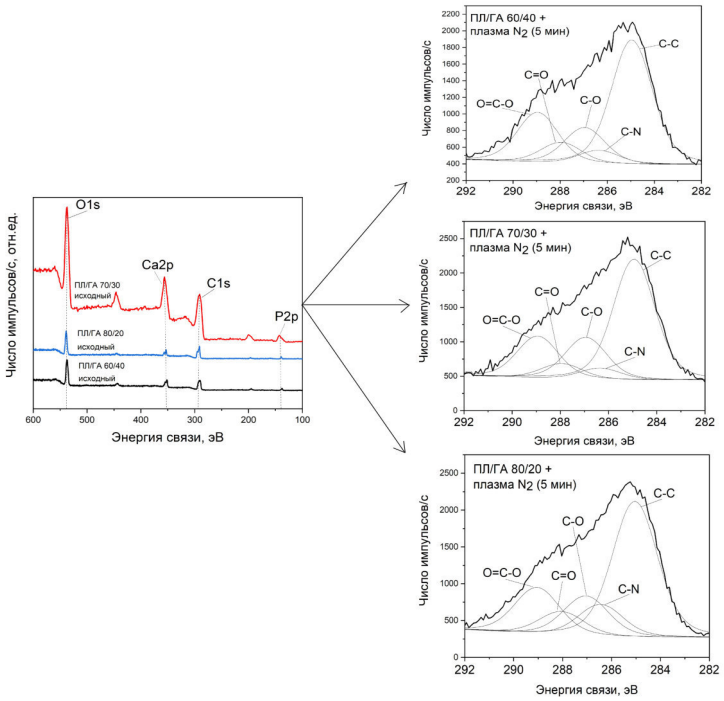


Рис. 1. РФЭ-спектры для композитов ПЛ/ГА 60/40, 70/30, 80/20 до и после обработки плазмой дугового разряда в потоке азота в течении 5 мин

Заключение. Таким образом, изучено влияние поверхностной модификации плазмой дугового разряда в потоке азота в течение 5 и 10 минут на физико-химические свойства поверхности композиционного материалов на основе ПЛ/ГА. Выявлено, что плазменное воздействие оказывает влияние на изменение химического состава поверхности композитов – происходит образование связи – C-N, что способствует улучшению смачиваемости и биосовместимости поверхности ПЛ/ГА.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (FSWM-2030-0037). Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лапуть О.А, Васенина И.В., Курзина И.А. Влияние имплантации ионов Ag^{2+} и C^{+} на поверхностные физико-химические свойства полилактида, гидроксиапатита и композиционных материалов на их основе // Физика и химия обработки материалов. – 2019. - №2. – С. 5–13.
2. Laput O.A., Vasenina I.V., Botvin V.V. Surface modification of polylactic acid by ion, electron beams and low-temperature plasma: a review// Journal of Materials Science – 2022. –V.57. – P.2335–2361.
3. Zhao G., Gao J., Gao Q., Chen Y. Surface Modification of Biodegradable Poly (D,L-lactic acid) by Nitrogen and Nitrogen/Hydrogen Plasma for Improving Surface Hydrophilicity // Plasma Science and Technology. – 2011. – V.13. – P. 230–234.

УДК 666

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА С ДОБАВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФЕНА

Ху Чжэньфэн, В.Д Пайгин., Лю Юаньсюнь

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: chzhenfen1@tpu.ru

INVESTIGATION OF THE PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON YTTRIUM-ALUMINUM GARNET WITH THE ADDITION OF GRAPHENE OXIDE

Hu Zhenfeng, V.D. Paygin, Liu Yuanxun

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

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

E-mail: chzhenfen1@tpu.ru

Abstract. *During the study, transparent ceramics based on yttrium-aluminum garnet (Y3Al5O12) were obtained:Ce) with graphene oxide (GO) additions from 0.1 to 1%, annealed at a temperature of 1250-1650 °C. The effect of the annealing temperature and the concentration of additives on the composition, density and optical characteristics of the obtained samples is investigated. It is shown that graphene oxide has a positive effect on the characteristics of luminescent ceramics.*

Введение. Одним из перспективных оптических материалов в области нанокомпозитов является иттрий-алюминиевый гранат ($Y_3Al_5O_{12}$), поскольку обладает высокой механической прочностью, хорошей химической стабильностью и превосходными термическими характеристиками. [1]. Эффективное улучшение упругих и прочностных свойств керамик на основе иттрий-алюминиевго граната может быть достигнуто за счет добавления включений в матрицу наноматериала [2]. Одним из таких включений может быть оксид графена.

Механические характеристики оксида графена, такие как модуль Юнга и прочность , похожи на аналогичные характеристики углеродных нанотрубок, что и обеспечивает эффективное упрочнение материалов, в которые они добавляются. Однако в некоторых случаях оксид графена может обладать большим упрочняющим эффектом, чем углеродные нанотрубки [3]. Это происходит за счет более эффективного проникновения графена в структуру матрицы.

Экспериментальная часть. Порошковые смеси на основе YAG:Ce и оксида графена с концентрацией от 0,1 до 1 мас. % были подготовлены с использованием шаровой мельницы. Смешивание проводили в изопропиловом спирте в течение 48 часа. Затем порошки сушили при температуре 90°C в течение 12 часов. Холодное статическое прессование проводили на прессе IP-500 AUTO (ZIPO, Россия) при давлении 400 МПа. Спекание проводили в высокотемпературной печи LHT 02/18 (Nabertherm, Германия) на воздухе при температурах от 1250°C до 1650°C. Выдержка на заданной температуре спекания составила 2 часа. Скорость нагрева и охлаждения составляла 200 °C/час.

Рентгенофазовый анализ образов проводили на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shidamzu, Япония). Плотность определяли по результатам измерения массы и геометрических размеров образцов.

Результаты. Экспериментальные дифрактограммы образцов представлены на рисунке 1 .

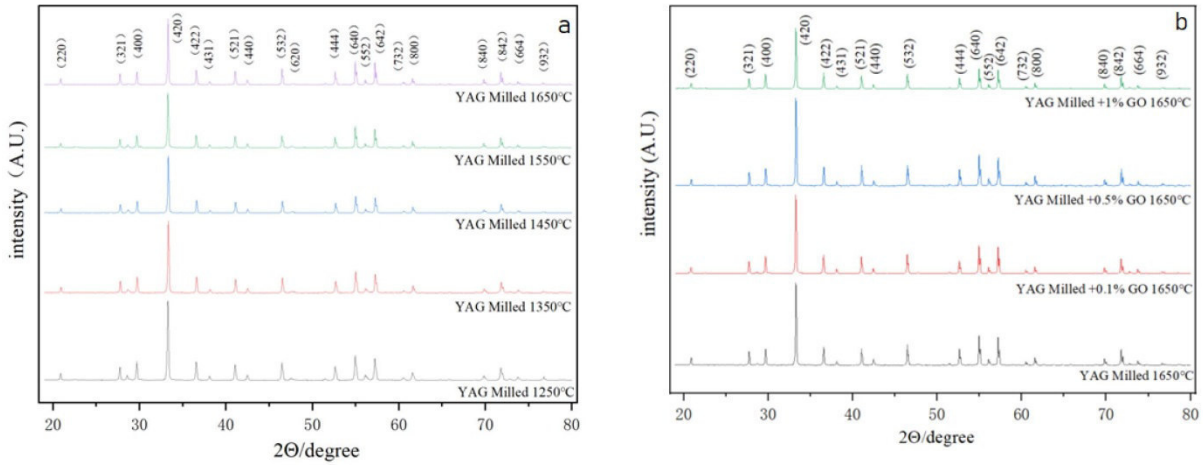


Рис. 1. Дифрактограммы образцов керамики (a) отожженные при температурах 1250-1650 °C; (b) с концентрацией оксида графена 0-1 мас.%

Результаты рентгенофазового анализа показали, что все образцы более чем на 92% состоят из иттрий-алюминиевого граната кубической модификации. Таким образом, видно, что после высокотемпературной обработки образцов оксид графена в составе отсутствует, что свидетельствует о его полном переходе в фазу YAG.

Результаты измерения плотности образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты измерения плотности образцов керамики на основе иттрий-алюминиевого граната

№	GO, wt. %	*T*, °C	*ρ*, %
1.1	0	1250	73.1±0.5
1.2		1350	77.7±0.5
1.3		1450	87.5±0.5
1.4		1550	96.4±0.5
1.5		1650	97.4±0.5
2.1	0	1650	97.4±0.5
2.2	0,1		97.7±0.5
2.3	0,5		98.6±0.5
2.4	1		98.9±0.5

На рисунке 2 представлена зависимость относительной плотности образцов от концентрации оксида графина до и после спекания.

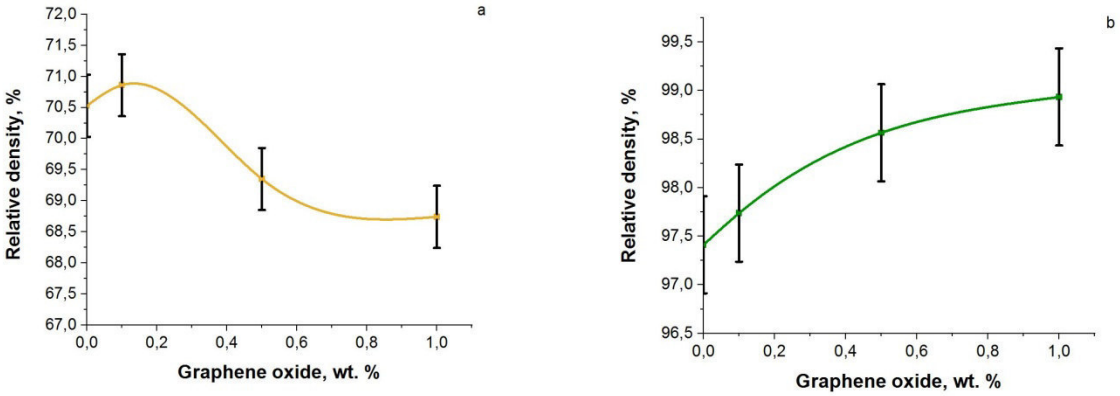


Рис. 2. Зависимость относительной плотности образцов от концентрации оксида графена (a) до спекания; (b) после спекания при температуре 1650°C

Таким образом, видно, что до спекания добавление оксида графена значительно уменьшает плотность образцов, однако после спекания плотность увеличивается и достигает значения 98,8%. Это явление может быть связано с тем, что увеличение в образцах концентрации активатора приводит к уменьшению среднего размера кристаллитов, что в свою очередь приводит к снижению плотности, в то время как отжиг образцов способствует росту размера зерен и увеличению относительной плотности.

Заключение. В данном исследовании получены образцы керамики на основе иттрий-алюминиевого граната активированные ионами церия с добавлением оксида графена 0-1 мас.%. Проведен отжиг керамики при температурах 1250-1650 °C.

Проведен рентгенофазовый анализ образцов, который показал, что после высокотемпературной обработки образцов оксид графена в составе отсутствует, что свидетельствует о его полном переходе в фазу YAG.

Результаты измерения плотности свидетельствуют о том, что добавление оксида графена в сочетании с отжигом может привести к значительному увеличению плотности образцов. Так для 1% GO и температуры отжига 1650 °C характерна плотность 98,93 %.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He X. et al. Effects of local structure of Ce3+ ions on luminescent properties of Y3Al5O12: Ce nanoparticles // Scientific reports. – 2016. – V. 6. – №. 1. – P. 1-11.
2. Kuilla T. et al. Recent advances in graphene based polymer composites // Progress in polymer science. – 2010. – V. 35. – №. 11. – P. 1350-1375.
3. Lee C. et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene // Science. – 2008. – V. 321. – №. 5887. – P. 385-388.

УДК 666.22-022.532:533.9

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РОСТА ИГОЛЬЧАТЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА К-208

Ху Чуаньнин, 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: huchuanning626@gmail.com

ATOMIC FORCE MICROSCOPY FOR NEEDLE NANOSTRUCTURES CHEMICAL PROCESSES GROWTH INVESTIGATION ON THE SURFACE OF K-208 GLASS

Hu Chuanning, G.A. Voronova

Scientific Supervisor: PhD G.A. Voronova

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

E-mail: huchuanning626@gmail.com

Abstract. *The formation of mechanical stresses in the irradiated K-208 glass leads to the rearrangement of the glass microstructure. It is important to develop approaches to testing the surface morphology of K-208 glass during its testing on experimental stands. In this work, we propose and test a method for testing the surface morphology of K-208 glass using atomic force microscopy (AFM). Processing and analysis of the obtained AFM images remains an important task and many factors may affect the quality. These factors include: the state of the microscope probe, scanning time, scanning conditions, etc. To obtain a high-quality image we apply different methods and processing programs.*

Введение. Силикатные стекла часто используют в условиях высоких радиационных нагрузок, обусловленных воздействием потоков заряженных частиц. Примером служат защитные стекла К-208 в космических аппаратах [1]. Стекла К-208 используются в качестве защитных покрытий элементов солнечных батарей и подвергаются воздействию неэкранированного космического излучения.

При облучении заряженными частицами диэлектриков с низкой проводимостью в них формируются области с высокой плотностью заряда, поле которого может привести к развитию электростатического разряда между областью локализации заряда и поверхностью диэлектрика [1]. С начала 1970-х годов и до настоящего времени на спутниках системы Глонасс, выведенных на наклонную орбиту, фиксируются различные сбои в работе солнечных батарей. Одно из проявлений взаимодействия космического аппарата с окружающей магнитосферной плазмой заключается в накоплении на его поверхности электрического заряда, что может приводить к электростатическим разрядам (ЭСР), способным повреждать и разрушать защитные стекла К-208 солнечных батарей. О возникновении ЭСР на поверхности стекол при облучении электронами накоплен достаточно большой объем экспериментальных данных [1-4], однако данные о возможных механизмах процессов отсутствуют. Для имитации реальной работы космического корабля в космосе необходимо провести испытания на лабораторных установках, имитирующих факторы космического пространства. Для этого планируется

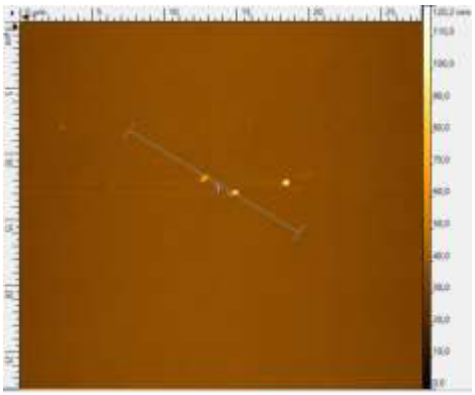
использовать установку «Прогноз-3» [5] для проведения экспериментов в поле электронного излучения, энергетическое распределение которого близко к спектру магнитосферной плазмы.

В настоящей работе опробован метод тестирования морфологии поверхности стекла К-208 методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Важной задачей остается обработка и анализ полученных АСМ изображений, зачастую сделать хорошее изображение не получается, так как влияют множество факторов, которые снижают качество. К таким факторам относятся: состояние зонда микроскопа, время сканирования, условия сканирования, различного рода помехи и т.д. Для получения качественного изображения прибегают к методам и различным программам обработки.

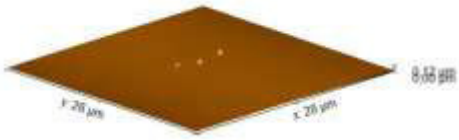
Экспериментальная часть. Пластины стекла К-208 получают путем вытягивания через валки из расплава слитков [5]. Из-за низкой прочности пластин процент брака при производстве (разрезке, наклейке на поверхность изделия) составляет до 90 %, что приводит, соответственно, к возрастанию стоимости работы. К тому же, в результате получения на поверхности стекла образуются дефекты, которые при эксплуатации стекла могут являться центрами разрядных процессов, приводящих к нарушению целостности стекла и, соответственно, солнечных батарей. Обнаружить такие дефекты и проследить их изменения под действием электронного излучения может метод АСМ. В работе использован атомно-силовой микроскоп INTEGRA-AURA (NT-MDT, Россия).

Результаты. Изображения были получены в контактном режиме, с использованием зондов NSG01, горизонтальное сканирование с шагом 20 нм, с получением изображения морфологии поверхности и латеральных сил. Для обработки АСМ-изображений использовалось программное обеспечение, входящее в состав микроскопа - Image Analysis, а также приложение Gwyddion. Метод Латеральных Сил (LF) позволяет различать области с различными коэффициентами трения, а также подчеркивать особенности рельефа поверхности. Эти возможности могут быть использованы одновременно с получением рельефа поверхности для более полной характеризации исследуемого образца.

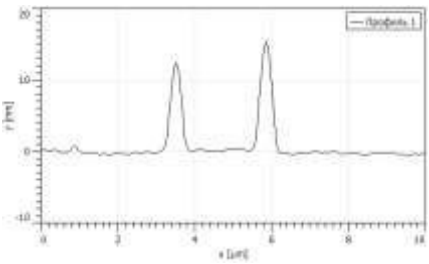
На рис. 1 приведено изображение исходного стекла К-208. Среднеквадратичная шероховатость (Sq) 2,827 нм, средняя шероховатость (Sa) 1,989 нм. На поверхности обнаружены дефекты высотой до 15 нм (рис.1).



(а)



(б)



(в)

Рис. 1. АСМ изображение поверхности стекла К-208 (а), 3D изображение (б) и профиль по выделенной линии (в)

На рис. 2 приведено изображение поверхности, полученное в режиме LF, что дало возможность полнее охарактеризовать поверхность. Обнаружены полосы, оставшиеся, вероятно, при прокатке стекла в момент получения.

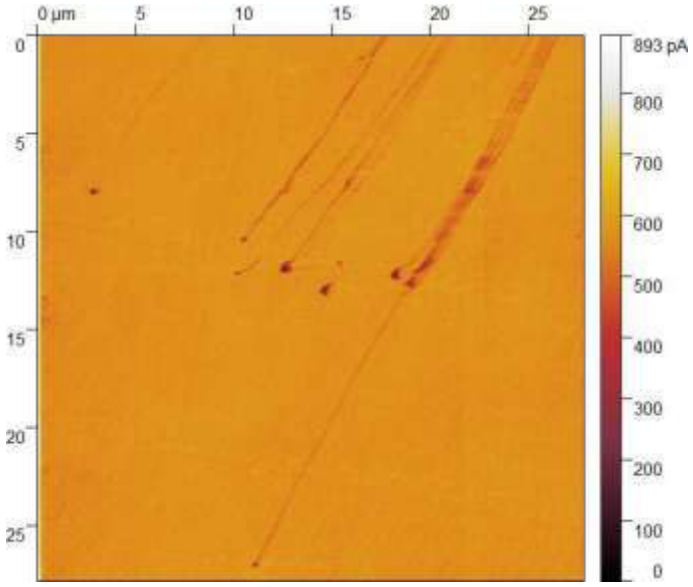


Рис. 2. Изображение, полученное в режиме LF

Заключение. Подобран оптимальный режим сканирования образцов стекла К-208 методом АСМ: комбинация контактного способа и режима латеральных сил. В дальнейшем планируется облучение поверхности электронным излучением.

В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хасаншин Р.Х., Новиков Л.С., Применко Д.А. Формирование микротрещин на поверхности стекла, облученного протонами с энергией 30 кэВ // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследованияю – 2020. – № 9. – P. 47–54.
2. Евстафьева Е.Н. и др. Некоторые аспекты кинетики зарядки диэлектрических мишеней электронными пучками с энергией 1-50 кэВ // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2008. – Т. 72. – № 11. – С. 1577-1582.
3. Рау Э.И. и др. Механизмы зарядки диэлектриков при их облучении электронными пучками средних энергий // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – № 4. – С. 599-607.
4. Vladimirov A.M., Bezhayev A.Yu., Zykov V.M., Isaychenko V.I., Lukashchuk A.A., Lukonin S.E. Automated test bench for simulation of radiation electrification of spacecraft structural dielectrics // 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. – 2017. – V. 168. – P. 012037.
5. Свечкин В.П. и др. Терморегулирующее покрытие К-208Ср. Технология получения, свойства и их изменения в процессе эксплуатации при воздействии факторов космического пространства // Космическая техника и технологии. – 2017. – № 2(17). – С. 99-107.

УДК: 621.357.74-022.532:669.056.91

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ АНОДИРОВАНИЕМ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Хуан Цзинжуй

Научный руководитель: доцент Г.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: voronova@tpu.ru

OBTAINING NANOSTRUCTURED POROUS MATERIALS BY ANODIZING THE SURFACE OF MATELLES AT LOW TEMPERATURE

Huang Jingrui

Scientific Supervisor: Assoc. Prof. G.A. Voronova

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

E-mail: voronova@tpu.ru

Abstract. *This article briefly discusses the anodic oxide film of aluminum at low temperature and the film-forming principle at the nanoscale.*

Введение. Анодный оксид алюминия (ААО) является хорошо известным шаблоном для нанопроизводства. Структурные особенности ААО, такие как диаметр пор, расстояние между порами, пористость, плотность пор, могут полностью контролироваться условиями эксплуатации анодирования. Как правило, самоорганизующееся двухступенчатое анодирование проводится при низкой температуре (ниже комнатной температуры) и является трудоемким процессом. В этой статье будет исследован механизм формирования мембраны в условиях низких температур.

В последнее время в 2007 году Sulka и Parkoła исследованы размеры наноструктуры и закономерности гексагонального расположения нанопор, образующихся при самоорганизованном анодировании алюминия в 20 мас.% серной кислоте при различных потенциалах и температурах ячейки. Получен наилучший результат при 25 В и температуре 1 °C [1]. В 2011 году Stępniowski и Bojar представлено увеличение диаметра пора с потенциалом, температурой и временем анодирования, в то время как межпоровое расстояние зависит исключительно от потенциала. Изменения температуры и времени не влияют на межпоровое расстояние. На пористость также влияют потенциал, температура и продолжительность анодирования [2].

Экспериментальная часть. В качестве исходного материала для формирования пористых оксидных пленок в работе использовали высокочистый металлический алюминий в различных формах:

Отожженная алюминиевая фольга высокой чистоты толщиной 0,25 мм (99,9995%). Образцы были электрополированы в смеси H_2SO_4 и CrO_2. Температура электрополировки составляла 60°C, а продолжительность - 3 минуты. Подготовленные таким образом алюминиевые купоны были изолированы сзади и по краям парафином для получения образцов с рабочей площадью 1 $см^2$.

Нанопористый оксид алюминия был получен путем двухступенчатого самоорганизующегося анодирования при постоянном напряжении ячейки при 40 В и 60,0 В в 0,3 М растворе щавелевой кислоты при температуре около 5 °С на час.

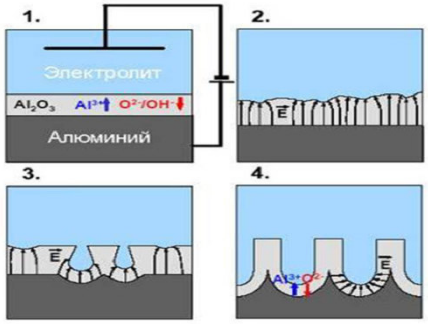


Рис. 1. Схема процесса формирования пленки из нанопористого анодированного алюминия [3]

Результаты. Переходный процесс по току, зарегистрированный в течение первых 15 мин второй стадии анодирования, выполненной в 0,3 М щавелевой кислоте при 5°С, показан на рис. 2.

В эксперименте используется постоянное напряжение. При этом условии кинетическая зависимость образования оксидной пленки показана на рис 2, где а представляет быстрое линейное уменьшение тока, что означает, что на начальной стадии образуется блокирующий оксидный слой, который экспоненциально уменьшается по мере увеличения толщины диэлектрической пленки.

На втором стадии (b), поскольку линия напряженности электрического поля в этом слое барьерного типа неравномерна на поверхности металла и образуется оксидная пленка, возникают различные дефекты, которые не могут быть равномерно распределены. Локализация силовых линий в местах с малой толщиной оксидного слоя приводит к усиленному растворению пленки АОА в данных точках и образованию углублений, которые и являются зародышами пор [4]

Увеличение площади электрически активной поверхности за счет образования полусферических углублений у основания каждого отверстия, значительное увеличение плотности тока (стадия 3)

На заключительном стадии (e), поскольку толщина барьерного слоя остается относительно постоянной, напряжение фактически не изменяется. (рис. 2 д).

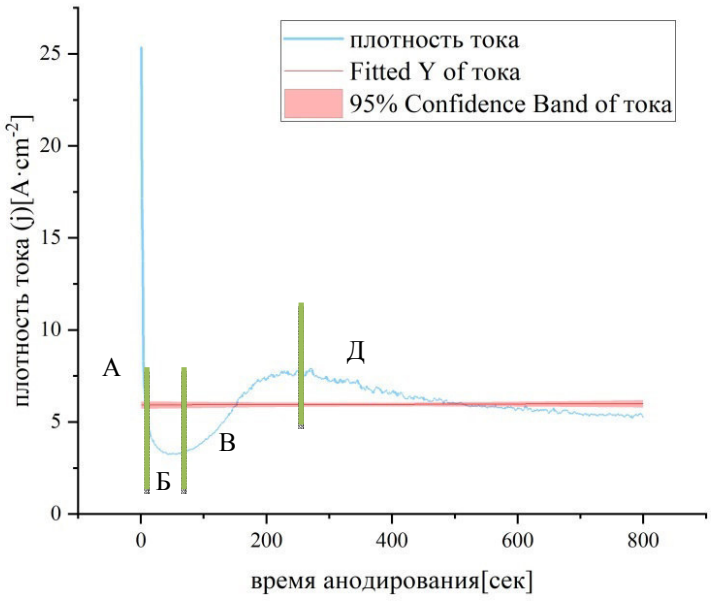


Рис. 2. Зависимость плотности тока от времени анодирования, зарегистрированного в течение первых 15 минут первого этапа анодирования. Анодирование проводили в 0,3 М щавелевой кислоте при 5°С. На вставке показаны первые 800секунд анодирования

В результате первого анодного окисления образующийся предшественник пор становится предпосылкой для второго окисления, которое обеспечивает окисление пор и стабильный и упорядоченный рост, что приводит к увеличению плотности тока.

Заключение. Сначала, из-за образования оксидного барьерного слоя, плотность тока быстро уменьшается. Затем образуется предшественник пор, что приводит к увеличению плотности тока. Затем реализуется стабильное состояние образования пористого оксида, и значение плотности тока является приблизительно постоянным с течением времени. Хотя в последние годы были разработаны теоретические концепции, нам все еще нужно много предположений и экспериментов, чтобы найти ответы на движущую силу формирования высокоупорядоченной структуры пористого анодированного алюминия.

Данная работа выполнена при поддержке Фонда государственных стипендий, организованного Китайским советом по стипендиям (CSC). В работе применялось оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sulka GD, Parkoła KG. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52(5). – P. 1880-8.
2. Stępniowski WJ, Bojar Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features // Surface and Coatings Technology. – 2011. – V. 206(2) – P. 265-72.
3. Parkhutik V.P. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. // Journal of Physics D: Applied Physics. – 1992. – V.25. No.8. – P.1258.
4. Matsui, Y., Nishio, K. and Masuda, H. Highly Ordered Anodic Porous Alumina with 13-nm Hole Intervals Using a 2D Array of Monodisperse Nanoparticles As a Template // Small. 2006. – V. 2. – P. 522-525.

УДК 544.478.1, 544.473-039.63, 504.75

ХИМИЧЕСКАЯ ПРЕДОБРАБОТКА СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОГО ОТХОДА ШЕЛУХИ ОВСА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ «PLATFORM MOLECULES»

К.С. Черепанова[1,2], Т.Б. Медведева[2], Н.В. Громов[1,2]

Научный руководитель: к.х.н. Н.В. Громов[1,2]

[1]Новосибирский государственный технический университет,

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

[2]Институт катализа СО РАН,

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

cherepanovax1@gmail.com

CHEMICAL PRETREATMENT OF OAT HUSK AGRICULTURAL WASTE FOR THE PRODUCTION OF PLATFORM MOLECULES

K.S. Cherepanova[1,2], T.B. Medvedeva[2], N.V. Gromov[1,2]

Scientific Supervisor: Ph.D., N.V. Gromov[1,2]

[1]Novosibirsk State Technical University, Russia, Novosibirsk, Karl Marks av., 20, 630073

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

Abstract. *The consumption of oil, gas, coal, oil shale is a serious environmental challenge, since it causes severe environmental problems (landscape regression, climate change, oil spills during transportation and production. On the other hand, the platform molecules such as 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), furfural, derived from plant materials may be a promising solution to environmental problems. Interesting, 5-HMF and furfural seems to be promising biofuels and/or octane-increasing additives. Cellulose produced from oat husk agricultural wastes which are widely derived n Western Siberia could be a perspective source of 5-HMF. In the course of the work carried out, both the composition of biomass wastes and the delignification of oat husks were studied.*

Введение. Стремительное сокращение высококачественных и легкодоступных ископаемых ресурсов становится причиной неустойчивости мирового рынка энергоресурсов. Вместе с тем потребление нефти, газа, угля, горючих сланцев является серьезным экологическим вызовом, поскольку потребление ископаемых ресурсов наносит тяжелый ущерб окружающей среде (регрессия ландшафта, изменение климата, разливы нефтепродуктов при транспортировке и добыче). Кроме того, глобальной проблемой остается углеродный след, вызванный переработкой ископаемого углеводородного сырья. Перспективным путем решения экологических проблем является развитие способов получения и применения так называемых «молекул-платформ» (от англ. platform molecules) – ценных соединений с высоким потенциалом применения в различных отраслях промышленности. К «молекул-платформ» можно отнести фурановые производные, такие как 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), фурфурол, получить которые можно из возобновляемой растительной биомассы. Фурановые производные можно использовать в качестве экологического топлива, экологически безопасных высокооктановых добавок.

При выборе источников сырья растительный биомассы для превращения в ценные химические продукты важно учитывать несколько критериев таких как, непищевое назначение лигноцеллюлозного

сырья, сырье должно отличаться легкодоступностью и производиться в значительном объеме. Для западносибирского региона в качестве перспективного источника сырья растительной биомассы можно выделить отход сельского хозяйства – шелуху овса. Алтайский и Красноярский края, а также Новосибирская область являются лидерами по сбору овсяной культуры в России [1]. Так например, в 2018 г. было собрано 1348 тыс. тонн овса [1], из которых ~240 тыс. тонн/год составляет шелуха [2]. В настоящее время отходы после шелушения зерна практически не перерабатываются и формируются на отвалах. Таким образом, шелуха овса представляется перспективным субстратом для получения фурановых производных путем его каталитического превращения [3-5].

Целью работы стало изучение состава и оптимизация процесса окислительной деполимеризации шелухи овса с выделением целлюлозы для дальнейшего ее превращения в фурановые производные.

Экспериментальная часть. В качестве источника сырья в данной работе была использована шелуха овса, полученная Новокузнецким мелькомбинатом. В работе были определены следующие ключевые параметры сырья: влажность, зольность, содержание экстрактивных веществ, лигнина, гемицеллюлоз и целлюлозы. С целью предподготовки шелухи овса для анализа субстрат был промыт горячей водой 5-7 раз и высушен до постоянной массы на воздухе. Содержание влажности определено гравиметрическим способом [6]. Метод измерения доли золы в шелухе овса основан на сжигании и прокаливании навески исследуемого субстрата. Количественное значение смолистых соединений определено с помощью методики экстрагирования спиртобензольной смесью (соотношение спирт/бензол = 2/1) в аппарате Сокслета [6]. Содержание лигнинов определено по методике с использованием 72%-ной серной кислоты в модификации Комарова [6]. Количественное содержание легко- и трудно-гидролизуемых компонентов – гемицеллюлоз и целлюлозы – анализировались следующими способами. Содержание первых определялось методом гидролиза с 2%-ой соляной кислотой с последующим анализом выделившихся моносахаридов методом ВЭЖХ с дератизацией 1,4-динитрофенилгидрозином. Количество целлюлозы определено по методу Крюшнера [6].

Окислительную деполимеризацию шелухи овса пероксидом водорода с целью выделения целлюлозы проводили по методике описанной в [7] с использованием уксусной кислоты и сульфата марганца в качестве катализатора.

Результаты.

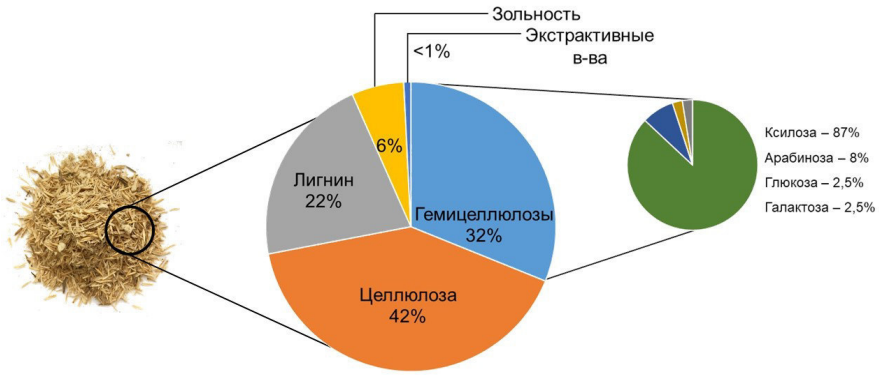


Рис.1. Состав шелухи овса

Согласно полученным данным, влажность шелухи овса составила 5.5%. Содержание основных компонентов в расчете на сухую массу шелухи было следующим: гемицеллюлозы – 34%, целлюлоза – 44%,

лигнин – 22%, зольность – 6% и экстрактивные вещества – 0.8% (Рис.1). В составе гемицеллюлоз присутствуют полимеры преимущественно ксилозы (ксилан) с примесями арабинозы, глюкозы, галактозы.

Окислительная деполимеризация пероксидом водорода в системе «уксусная кислота–вода» для шелухи овса ранее не проводилась. Методика, описанная в [7], была адоптирована для недревесеного сырья. В работе проведена оптимизация процесса, т.е. изучение влияние соотношение уксусная кислота–вода, концентрации окислителя H_2O_2, время механической активации субстрата, модуль процесса. Таким образом, нами были подобраны оптимальные условия пероксидной варки шелухи овса: температура процесса – 100 °, модуль процесса – 1/26, концентрация пероксида водорода – 6 мас.%, концентрация уксусной кислоты – 25 мас.%, время механической активации субстрата – 15 мин. Выделенная целлюлоза из шелухи овса будет использоваться в качестве субстрата для получения 5-ГМФ в дальнейшем исследовании.

Заключение. В работе определен состав исходного недревесного сырья – шелухи овса. Проведена оптимизация окислительной деполимеризации шелухи овса пероксидом водорода с целью получения целлюлозы для ее дальнейших превращений в фурановые производные (5гидроксиметилфурфурол, фурфурол).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (пр. 22-23-01012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посевные площади, валовые сборы и урожайность овса в России. Итоги 2018 года [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ab-centre.ru/news/posevnye-ploschadi-valovye-sbory-i-urozhaynost-ovsa-v-rossii-itogi-2018-goda. (дата публикации: 24.03.2019)
2. Переработки зерносмесей овса [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://hipzmag.com/tehnologii /pererabotka/pererabotki-zernosmesej-ovsa-s-primesyami-goroha-yachmenya-i-pshenitsy/. (дата публикации: 24.04.2019)
3. Singh R., Shukla A., Tiwari S., Srivastava M. A review on delignification of lignocellulosic biomass for enhancement of ethanol production potential // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – V. 32. – P. 713-728.
4. Wyman C.E., Dale B.E., Elander R.T., Holtzapple M., Ladisch M.R., Lee Y.Y. Comparative sugar recovery data from laboratory scale application of leading pretreatment technologies to corn stover // Bioresour Technol. – 2005. – V. 96, № 18. – P. 2026-32.
5. Громов Н., Таран О., Сорокина К., Мищенко Т., Утанди Ш., Пармон В. Новые методы одностадийной переработки полисахаридных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз) в ценные продукты. Часть 1. Методы активации биомассы. // Катализ в промышленности. – 2016. – Т. 16(1). – С. 74-83.
6. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. / Оболенская А., Ельницкая З., Леонович А. – Москва: Экология, 1991.
7. Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. Experimental and Mathematical Optimization of the Peroxide Delignification of Larch Wood in the Presence of MnSO4 Catalyst // Catalysis in Industry. – 2020. – V. 12, № 3. – P. 265-272.

УДК 544.478-03

РАЗРАБОТКА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

М.В. Черных, А.С. Савельева
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: msadlivskaya@mail.ru

DEVELOPING OF BLOCK CATALYSTS FOR AIR PURIFICATION

M.V. Chernykh, A.S. Savel'eva
Scientific Supervisor: Ph.D. G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: msadlivskaya@mail.ru

Abstract. *In this study, catalysts based on transition metals oxides deposited on a ceramic substrate were presented. The catalysts were prepared by gradual (single and double) and vacuum impregnation techniques. The catalysts were studied by a complex of physicochemical methods (low-temperature N_2 adsorption, XRD, TPR-H_2, etc.). The catalytic activity was investigated in the reaction of ozone decomposition at room temperature. All catalysts have high ozone conversion at room temperature (above 90%).*

Введение. В настоящее время в связи с быстрым развитием науки и промышленности, человечество все больше и больше сталкивается с проблемой загрязнения воздуха. Одними из основных загрязнителей воздуха являются летучие органические соединения (ЛОС) - это группа органических веществ, имеющих высокое давление насыщенных паров при комнатной температуре. К ним относят множество классов соединений, например, углеводороды, ароматические соединения, спирты, альдегиды, кислоты, сложные эфиры, амины, тиолы и др. Практически вся деятельность человека связана с выделением органических соединений в окружающую среду: вождение автомобиля, приготовление пищи, ремонт, и т.п. Попадая в воздух, даже малые количества ЛОС оказывают влияние на окислительную фотохимию атмосферы. Так, например, благодаря их способности образовывать аэрозольные частицы при окислении, в атмосфере возникает парниковый эффект, что оказывает существенное влияние на климат. Помимо влияния на состояние окружающей среды ЛОС оказывают пагубное воздействие на здоровье человека, вызывая различные заболевания или даже смерть [1]. Таким образом, очистка воздуха от ЛОС является актуальной проблемой.

Существует множество методов очистки воздуха от ЛОС: абсорбция, конденсация, мембранная сепарация, адсорбция, термическое сжигание, каталитическое окисление и др. Наиболее эффективным методом устранения выбросов ЛОС является каталитическое окисление с использованием катализаторов на основе благородных металлов, таких как Pt и Pd, нанесенные на металлическую подложку [2]. Однако перспективными и не менее эффективными, но значительно менее дорогостоящими катализаторами являются системы на основе переходных металлов, таких как Mn, Cu и др., поэтому интерес к таким катализаторам в последние годы возрастает [3]. Поскольку озон является мощным окислителем, его широко используют для

очистки загрязненного воздуха путем использования озонаторов. Так, озон проникает во все труднодоступные места, быстро нейтрализует загрязнители, эффективен даже против вирусов и бактерий, и после него не требуется дополнительная уборка. Однако, после процесса окисления в отходящих газах остается некоторое количество озона, которое часто превышает предельно допустимые количества (0,1 мг/м^3), поэтому необходимо дальнейшее разложение озона с использованием катализаторов.

Целью настоящей работы было синтезировать и исследовать катализаторы на основе композиции переходных металлов (MeO_x) на керамической подложке (COR), а также исследовать их каталитические свойства в реакции разложения озона.

Экспериментальная часть. Синтез исследуемых катализаторов был двухэтапным. На первом этапе было проведено травление исходного носителя с использованием слабой органической кислоты (образец sCOR, рис. 1 (а)), поскольку исходный керамический носитель не имеет развитой удельной поверхности. На втором – последовательная (одно- и двух-кратная пропитка, образцы cCOR_imp_1 и cCOR_imp_2) и вакуумная (образец cCOR_vac_imp) пропитки раствором нитратов активных компонентов. Затем образцы катализаторов подвергались сушке и прокалке для образования оксидов и закрепления их на поверхности керамической основы (рис. 1 (б)).

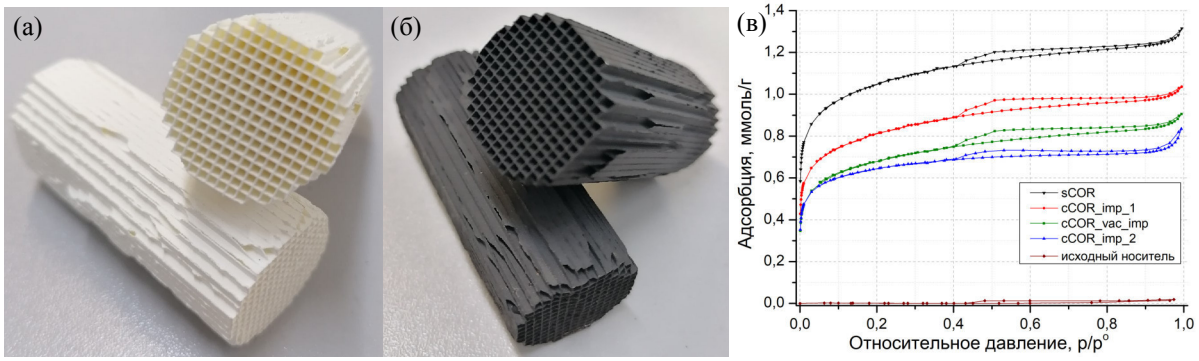


Рис. 1. Внешний вид керамического носителя (а), катализатора на его основе (б) и изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов носителя и катализаторов (в)

Образцы исследовались комплексом физико-химических методов. Текстурные характеристики и особенности пористой структуры были исследованы методом низкотемпературной адсорбции N_2 (-196 ºС) на анализаторе удельной поверхности и пористости 3FLEX (Micromeritics, США). Перед проведением анализов все образца были дегазированы при 200 ^oC в течение 2 ч в вакууме (10^{-2} Торр) на станции дегазации VacPrep Degasser (Micromeritics, США).

Фазовый состав полученных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu, Япония) с монохроматическим CuKα-излучением (1,54 Å) в диапазоне углов 2θ 20–90º и скоростью сканирования 0.02 º/с. Особенности восстановления образцов исследовали методом температурно-программируемого восстановления водородом на хемосорбционном анализаторе «AutoChem HP» (Micromeritics, США).

Каталитическая активность была исследована на каталитической установке «Озон» (ООО «Кварта», Россия). В качестве источника озона использовалась УФ-лампа ДБК-18, имеющая в спектре излучения озоногенирирующую линию 185,6 нм. Для измерения концентрации озона на входе и выходе реактора использовался датчик Сигма-03 (ООО «Промприбор-Р», Россия).

Результаты. По данным низкотемпературной адсорбции азота видно (рис. 1 (в)), что все образцы на начальном участке изотерм имеют резкий рост адсорбции при низких значениях относительных давлений, что указывает на адсорбцию азота в микропорах. Несовпадение кривых адсорбции и десорбции (петля гистерезиса) в области относительных давлений 0,4-1,0 свидетельствует о протекании капиллярной конденсации и наличии мезопор. Поскольку после пропиток для катализаторов по сравнению с исходным носителем характерно уменьшение величины адсорбции при тех же значениях относительных давлений, активный компонент заполняет преимущественно микропоры носителя. Однако после повторной пропитки для образца cCOR_imp_2 площадь петли гистерезиса уменьшается, что указывает на заполнение активным компонентом также мезопористого пространство носителя, поэтому объем микропор остается неизменным по сравнению с первой пропиткой – 0,014 $см^3/г$ (табл. 1).

Таблица 1

Текстурные характеристики полученных образцов

Образец	$S_{уд.}$, $м^2/г$	$V_{пор}$, $см^3/г$ (BJH desorption)	$V_{микроор}$, $см^3/г$ (t-plot)
Исходный носитель	0,04	-	-
sCOR	86	0,017	0,022
cCOR_imp_1	63	0,015	0,014
cCOR_imp_2	54	0,010	0,014
cCOR_vac_imp	53	0,014	0,012

Распределение активного компонента как в микропорах, так и в мезопорах для образцов cCOR_imp_1 и cCOR_vac_imp подтверждает уменьшение удельной поверхности от 86 $м^2/г$ для sCOR до 63 и 53 $м^2/г$ для cCOR_imp_1 и cCOR_vac_imp, соответственно, и объема микро- и мезопор, измеренных методами BJH desorption и t-plot. Согласно данным РФА, активные компоненты распределены на поверхности в высокодисперсном слабо-окристаллизованном состоянии.

Каталитическую активность полученных катализаторов исследовали в реакции разложения озона при комнатной температуре и при повышении температуры до 50 ^oC. Конверсия озона составила более 90% при начальной концентрации озона 5 ppm.

Заключение. Полученные каталитические системы на основе керамических блоков имеют ряд преимуществ, делающих их использование для очистки загрязненного воздуха и разложения озона весьма перспективным. Блоки могут быть изготовлены различной формы, а разработанные подходы позволяют не только увеличить удельную поверхность блоков, но и распределить на их поверхности оксиды переходных металлов в высокодисперсном активном состоянии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gao W., Tang X. et al. Mesoporous molecular sieve-based materials for catalytic oxidation of VOCs: A review // J. Environ. Sci. – 2023. – V. 125. – P. 112-134.
2. Salaev M.A., Salaeva A.A. et al. Pt-CeO_2-based composites in environmental catalysis: A review // Appl. Catal., B: Environ. – 2021. – V. 295. – P. 120296.
3. Sui C., Zeng Sh. et al. Research progress of catalytic oxidation of volatile organic compounds over Mn-based catalysts - A review // Rev. Inorg. Chem. – 2022.

УДК 544.478.12

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЕБРА НА ФОТОХИМИЧЕСКУЮ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ НАНОЧАСТИЦ ZnO-Ag

В.Р. Чжоу, К.В. Сулиз
Научный руководитель: д.т.н., с.н.с., О.В. Бакина
Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический 2/4, 634055
E-mail: Valeriya_chzhou99@mail.ru

EFFECT OF SILVER CONTENT ON PHOTOCHEMICAL AND ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF ZnO-Ag NANOPARTICLES

V.R. Chzhou, K.V. Suliz
Scientific Supervisor: senior researcher, Dr. O.V. Bakina
Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Russia, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4, 634055
E-mail: Valeriya_chzhou99@mail.ru

Abstract. *In the present work, ZnO-Ag nanoparticles were obtained by an electrical explosion of wires and chemical deposition of colloidal silver on zinc oxide nanoparticles. Photocatalytic activity was study at the Rhodamine B degradation under visible light irradiation. The antibacterial activity of ZnO-Ag nanoparticles was determined using a standard suspension method against E.coli ATCC 25922 bacterial strain. The optimum silver content for antimicrobial and photocatalytic activity was 12 at %. The possibility of using ZnO-Ag nanoparticles to clean a wastewater contaminated with organic compounds and microorganisms was tested.*

Введение. Стремительное увеличение численности населения мира и быстрая урбанизация привели к увеличению потребления органических соединений в различных отраслях промышленности. Развитие городских районов приводит к появлению большого количества органических загрязнителей в сточных водах, которые не только являются угрозой для жизни людей, но и оказывают негативное влияние на флору и фауну водной экосистемы [1]. Последние несколько десятилетий наблюдается активное развитие красильной и текстильной промышленности, которое оказывает значительное влияние на загрязнение водных объектов красящими веществами. Используемые красители являются токсичными и небиоразлагаемыми. Около 15 % из них попадают в окружающую среду через промышленные отходы [2]. В настоящее время наиболее перспективным методом очистки вод от различных органических загрязнений является фотокаталитическое окисление с использованием наночастиц полупроводников. Данный метод обеспечивает экологически чистое удаление токсичных загрязняющих веществ без образования побочных продуктов [3]. Наночастицы с гетеропереходом являются новым классом фотокатализаторов, синтез и исследования которых активно ведутся в последние годы. Электрический взрыв двух проводников в кислородсодержащей атмосфере используется для получения бикомпонентных наночастиц, состоящих из оксида и металла. Выбор в качестве пар металлов Zn-Ag позволит получить наночастицы с переходом Шоттки. Формирование

наночастиц с встроенным гетеропереходом из кластеров двух распыленных в окислительной атмосфере металлов ранее не исследовалось.

Экспериментальная часть. В работе для варьирования содержания серебра использовалось два подхода. Наночастицы (НЧ) ZnO-Ag с содержанием серебра 12, 28, 45 ат. % были получены совместным электрическим взрывом двух проводников (далее – ЭВП) в кислородосодержащей атмосфере (80% об. Ar + 20 % об. O_2). Для получения НЧ ZnO-Ag(XC) с содержанием серебра 1, 0,5, 0,1 ат.%. предварительно ЭВП цинкового проводника в кислородосодержащей атмосфере получали НЧ ZnO, далее на них химически осаждали частицы коллоидного серебра. Исследованы морфология и размер наночастиц (JEM-2100, JEOL, Япония), структурно-фазовый состав (XRD-6000, Shimadzu, Япония). Фотохимическая активность наночастиц была исследована на примере тестовой реакции разложения водного раствора модельного красителя Родамина Б при облучении видимым светом (λ=540 нм).

Для оценки антибактериальной активности использовали стандартный суспензионный метод. В качестве бактерий использовали *E.coli* ATCC 25922. Кроме того, для оценки возможности стерилизации сточной воды использовали пробы сточной воды, предоставленную компанией ООО «Томскводоканал». Для этого оценивали загрязненность данной пробы, определяя значение перманганатной окисляемости в соответствии с ГОСТ Р 55684-2013 по способу А и определяли общее микробное число (ОМЧ) данной пробы. После этого пробу сточной воды с суспензией наночастиц выдерживали в течение 150 минут под действием видимого света. Затем проводили определение перманганатной окисляемости полученной пробы и высев её на питательную среду для подсчета ОМЧ после инкубирования.

Результаты. Как показали исследования морфологии НЧ, полученных при совместном ЭВП, независимо от количественного состава представлена янус-наночастицами. (рис. 1). НЧ ZnO-Ag(XC) представлены шестигранными частицами ZnO с иммобилизованными НЧ коллоидного серебра. Фазовый состав образцов представлен фазами оксида цинка и серебра. Для образцов, ZnO-Ag(XC) серебро в образцах не обнаруживалось что связано с его малым содержанием. В реакции деколоризации Родамина Б установлено, что наибольшая эффективность достигается при применении образца, содержащего 12 % масс. серебра. Эффективность разложения родамина Б составила 74 % при облучении видимым светом в течение 60 мин. Оценка антибактериальной активности показала, что наночастицы, полученные ЭВП, проявляют повышенную антибактериальную активность в отношении бактерий *E.coli*. Сокращение количества бактерий достигало 100 % в присутствие наночастиц с содержанием серебра 12 ат.%. На основании проведенных исследований данный образец был выбран для очистки пробы сточной воды. Установлено, что после 150 минут облучения видимым светом, содержание органических веществ в пробе снизилось до значения ниже установленной предельной допустимой концентрации, при этом проба воды оказалась стерильной (рис.2)

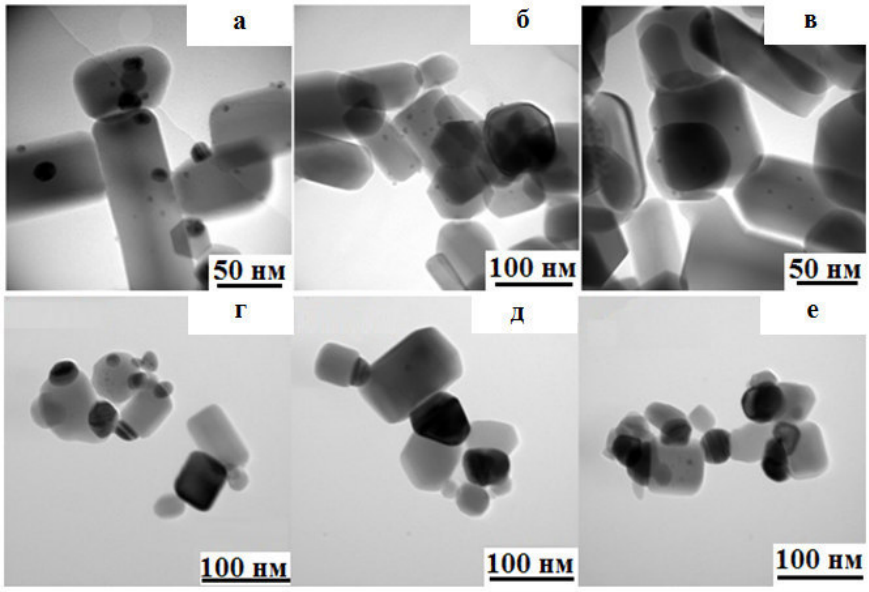


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц ZnO-Ag: а) 1ат.%Ag; б) 0,5ат.%Ag; в) 0,1ат.%Ag; г) 12 ат.%Ag; д) 28 ат.%Ag; е) 45 ат% Ag

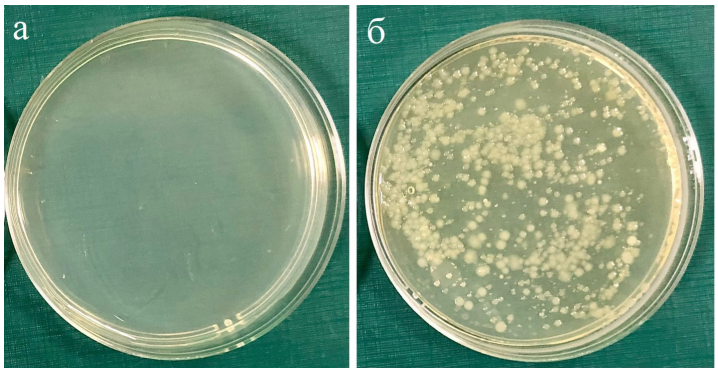


Рис. 2. Проба сточной воды в присутствие наночастиц ZnO-12Ag (а) и контроль (б)

Заключение. В результаты проведённых исследований были получены наночастицы ZnO-Ag с содержанием серебра от 0,1 до 45 ат.%. Было показано, что оптимальное содержание серебра в наночастицах для обеспечения очистки сточной воды от бактерий и органических веществ составило 12 ат.%. Таким образом, полученные наночастицы представляют собой перспективный материал для очистки сточных вод от органических красителей и микробной обсемененности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, гран № 21-79-30006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang, Y., et al. Photocatlytic degradation of simulated dye wastewater in diferent pH environments by using BaTiO3/Bi2WO6 heterojunction photocatalysts // Optical Matetials. – 2021. – P. 113.
2. Preety A., et al. Transition Metal Oxides and Their Composites for Photocatalytic Dye Degradation // Journal of Composites Science. – 2021. – V. 5. – P. 82-109.
3. Jenifer A., et al. Photocatalytic dye degradation of V2O5 Nanoparticles—An experimental and DFT analysis // Optik. – 2021. – V. 243. – P.12.

УДК 622.276.64, 661.6:543.544, 665.7.035.9

ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩЕЙ КИСЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИИ ГБК

Е.А. Шалева[1], М.Р. Шолидодов[1]

Научный руководитель: к.х.н., В.В. Козлов[1, 2]

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Институт химии нефти СО РАН

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

E-mail: vshalea43@gmail.com

CHARACTERISTICS OF OIL-DISPLACING ACID COMPOSITION GBK OF PROLONGED ACTION

E.A. Shaleva[1], M.R. Sholidodov[1]

Scientific Supervisor: Ph.D., V.V. Kozlov[1, 2]

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

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

E-mail: vshalea43@gmail.com

Abstract. *GBK is an oil-displacing acid composition of prolonged action based on surfactant, an adduct of an inorganic acid and a polyhydric alcohol. It can be used in the treatment of bottomhole zones of injection and production wells using various injection schemes. Composition reacts with carbonate breed, prevents formation of insoluble products of acid reaction in porous medium, has dewatering effect and restores initial permeability of collector. In this study, filtration characteristics of a model of a non-homogeneous formation of carbonate core material were studied and analysis of composition components in samples was carried out. The corrosion rate of St3 steel in the presence of acid compositions was also investigated. The GBK composition meets the requirements of internal regulations of companies for acid compositions in terms of corrosion rate.*

Введение. Эффективность разработки месторождения во многом зависит от состояния призабойной зоны пласта (ПЗП). Одним из методов очистки ПЗП от различного вида отложений и восстановления производительности скважины, а также увеличения проницаемости пород, является метод кислотной обработки. Основным принципом обработки является закачка оторочек кислоты или кислотной композиции в ПЗП добывающих скважин, благодаря которой происходит как растворение отложений, так и породы коллектора вследствие взаимодействия с композицией, и образование системы каналов, способствующим увеличению охвата пласта [1]. Зачастую, входящие в состав композиции кислотные компоненты обладают высокой коррозионной активностью, что приводит к повреждению оборудования и его преждевременной поломке. Поэтому актуальны разработки составов, обладающих меньшей коррозионной активностью при их высокой эффективности. В ИХН СО РАН была создана нефтевытесняющая кислотная композиция ГБК пролонгированного действия на основе ПАВ, многоатомного спирта, карбамида и аддукта неорганической кислоты, характеризующаяся высокой нефтевытесняющей способностью и пониженной коррозионной активностью [2].

Целью настоящей работы являлось исследование эффективности кислотной композиции ГБК в процессе вытеснения тяжелой высоковязкой нефти и ее коррозионной активности.

Экспериментальная часть. Фильтрационные исследования нефтевытесняющей способности кислотной композиции ГБК были проведены на установке для физического моделирования процесса нефтевытеснения. Использовалась модель неоднородного пласта, состоящая из двух параллельных колонок, заполненных дезинтегрированным терригенным керновым материалом и имеющих различную проницаемость, последовательно насыщалась пластовой водой и пластовой нефтью с определением ее начальной нефтенасыщенности. Оценка эффективности применения композиции ГБК проводилась при остаточном нефтевытеснении при температуре 23 и 150 °С. В процессе физического моделирования отбирались пробы жидкости на выходе из моделей и были определены значения водородного показателя pH и концентрации карбамида, входящего в состав композиции.

Массовая концентрация карбамида в пробах воды, отобранных в процессе моделирования, была определена с помощью фотоколориметрического метода, основанном на образовании окрашенного комплекса карбамида с диацетилмонооксимом в сильнокислой среде в присутствии тиосемикарбазида и ионов железа (III). Значения водородного показателя определялись с помощью pH-метра.

Скорость растворения стали (скорость коррозии) исследовалась с помощью индикатора скорости коррозии типа Моникор-2М. Методика проведения испытаний изложена в ГОСТ 9.514-99. Исследование скорости коррозии стали Ст3 в среде композиции ГБК проводилось при температурах 20, 70 и 90 °С. Внутренними регламентами нефтедобывающих компаний для тестирования кислотных составов (ПАО «Газпромнефть», ПАО «ЛУКОЙЛ», ОАО «ТНК-ВР» и др.) определяется норма скорости растворения стали Ст3: 0,2 г/м^2·ч при 20 °С, 10 г/м^2·ч при 60 – 80 °С и 15 г/м^2·ч при 80 – 100 °С.

Результаты. На рисунке 1 и в таблице 1 представлены результаты фильтрационных испытаний модели неоднородного пласта тяжелой нефти Русского месторождения из колонок с газовой проницаемостью 0,832 и 0,341 мкм^2. Через модель неоднородного пласта в направлении «пласт – скважина» фильтровали пластовую воду до полной обводненности продукции. Затем производили закачку композиции ГБК в объеме 0,5 объема пор модели, выдерживали в течение суток, а затем возобновляли нагнетание пластовой воды. В результате обработки модели неоднородного пласта наблюдался прирост коэффициента нефтевытеснения. В эксперименте было проведено четыре цикла такой обработки: два при температуре 23 °С и два при температуре 150 °С.

Таблица 1

Результаты фильтрационного исследования

Модель	Коэффициент нефтевытеснения, %				
	Прирост коэффициента нефтевытеснения за счет воды	Прирост коэффициента нефтевытеснения за счет композиции			Суммарный коэффициент нефтевытеснения
		при 23 °С	при 150 °С	Суммарно	
1 колонка	65,6	13,3	3,3	16,6	82,2
2 колонка	17,3	35,9	13,7	49,6	66,9

Прирост коэффициента нефтевытеснения по итогам эксперимента составил 16,6% и 49,6% для первой и второй колонок, соответственно. В среднем из модели неоднородного пласта за счет обработки композицией ГБК дополнительно вытеснено 33,1% нефти. Суммарный коэффициент нефтевытеснения составил 82,2% и 66,9 % для первой и второй колонок; в среднем по модели пласта – 74,55%.

Анализ проб воды, отобранных в процессе эксперимента, показал, что после закачки композиции значение водородного показателя проб снижается с 7,4 до 5,6 ед. pH при температуре 23 °С, а при моделировании обработки композицией при 150 °С в результате гидролиза карбамида смещается в область щелочных значений, достигая 9,2 ед. pH.

Максимальная концентрация карбамида в пробах отобранной воды составляла при низкой температуре 70,4 г/дм^3 как для первой, так и для второй колонки. После повышения температуры до 150 °С концентрация снизилась за счет гидролиза карбамида до 2,20 г/дм^3 в первой колонке и до 0,23 г/дм^3 – во второй. Количество карбамида в пробах отобранной воды из колонок модели составляет по итогам 55 и 49 % от начального его содержания в композиции, свидетельствуя о небольшой степени его гидролиза.

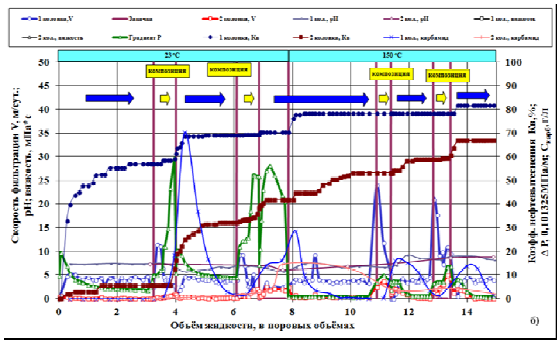


Рис. 1. Фильтрационные характеристики модели неоднородного пласта из карбонатного кернового материала (исходная газовая проницаемость первой и второй колонки 0,832 и 0,341 мкм^2)

В таблице 2 представлены результаты исследования скорости коррозии стали Ст3 в присутствии ГБК при температурах 20, 70 и 90 °С. Скорости коррозии для ГБК не превышают значений, допустимых внутренними регламентами по тестированию кислотных составов при исследуемых температурах, и поэтому кислотная композиция не окажет заметного воздействия на промысловое оборудование.

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 в присутствии кислотной композиции ГБК

ГБК	Скорость коррозии, г/м^2·ч		
	20 °С	70 °С	90 °С
	0,165	0,525	0,562

Заключение. Таким образом, применение кислотной композиции ГБК приводит к приросту коэффициента нефтевытеснения: в первой колонке модели пласта 16,6%, во второй – 49,6%. В среднем по модели неоднородного пласта прирост коэффициента нефтевытеснения составил 33,1 %. Определенные значения скорости коррозии лежат в допустимых регламентами пределах и, следовательно, композиция ГБК может быть закачана с применением промыслового оборудования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джафарпур Х. Обоснование технологии интенсификации притока нефти для сложнопостроенных карбонатных коллекторов с применением кислотной обработки: Автореф. Дисс. … канд. техн. наук. Санкт-Петербург: Санкт-Петербург, 2019. – 118 с.
2. Алтунина Л.К. Кувшинов В.А., Кувшинов И.В., Чертенков М.В. «Холодные» технологии повышения нефтеотдачи // Oil & Gas Journal. – 2016. – N°1–2. – С. 80–84.

УДК 546.41 + 547-31/-39

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КРИОГЕЛЕЙ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

К.Д. Шалыгина, Р.Т. Садыков, А.А. Чернышев
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина, к.т.н. Д.Н. Лыткина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: kseniia_kolmogorova@mail.ru

PREPARATION AND STUDY OF THE COMPOSITION OF COMPOSITE CRYOGELS OF POLYVINYL ALCOHOL AND CALCIUM PHOSPHATES

K.D. Shalygina, R.T. Sadykov, A.A. Chernyshev
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina, Ph.D. D.N. Lytkina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina ave., 36, 634050
E-mail: kseniia_kolmogorova@mail.ru

Abstract. *CaP-PVA composite cryogels have been obtained by in situ synthesis. The main phase of CaP is brushite $CaHPO_4$ H_2O. As a result of the studies, it was found that the melting temperature and modulus of elasticity of composite CaP-PVA cryogels depend on the mixing time of the reaction mixture, while the size of the CaP particles does not change with an increase in the synthesis time by a factor of 10.*

Введение. Кости способны к самовосстановлению; тем не менее, обычно проводится внешнее вмешательство для увеличения восстановления и регенерации кости [1]. В то время как традиционные методы восстановления костных дефектов, такие как аутотрансплантаты, аллотрансплантаты и ксенотрансплантаты, широко используются, все они имеют соответствующие недостатки, что ограничивает их клиническое применение [1].

Создание материалов для имплантатов, обеспечивающих регенерацию костной ткани организма является одной из ключевых проблем регенеративной медицины. Такие материалы должны способствовать прикреплению и росту клеток, иметь соответствующие механические свойства и микроструктуру аналогичную естественной костной ткани [2, 3].

Поливиниловый спирт (ПВС) является биосовместимым, доступным полимером, криогели ПВС гибкие пористые материалы. При использовании криогелей ПВС в материалах, предназначенных для костной имплантации, основной проблемой является фиксация материала в организме. За счет биологического инертности, ПВС проявляет низкую адгезию к тканям, что затрудняет его применение [4, 5]. Эта проблема может быть устранена введением в состав криогеля биоактивных и биосовместимых компонентов, таких как фосфаты кальция (ФК). Сочетание макропористой структуры криогеля гибкого поливинилового спирта и биологически активных фосфатов кальция должны приводить к синергетическому эффекту функциональных свойств компонентов биосовместимых композитов.

Основные структурные характеристики материалов сильно зависят от метода производства. Поэтому изучение структуры и типа взаимодействия в композиционном материале является актуальной

задачей, так как позволяет решить и получить материалы с указанными характеристиками. Целью работы является синтез, исследование состава и морфологии композиционных материалов полученных при синтезе фосфатов кальция в присутствии поливинилового спирта.

Экспериментальная часть. Материалы были получены добавлением раствора фосфорной кислоты в суспензию, гидроксида кальция в растворе поливинилового спирта (M_w = 85000-124000) при перемешивании реакционной смеси с последующим замораживанием-оттаиванием в температурном интервале −20…+20 °С при определенной скорости размораживания. Количество фосфатов кальция составило 4 масс.% от массы всей смеси. Концентрация раствора поливинилового спирта составляла 10 масс.%.

Фазовый состав композиционных материалов определяли на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu), излучение CuKα. Расшифровка и идентификация фаз осуществлялась с использованием базы дифракционных данных ICDD (PDF-2/Release 2012 RDB). Морфологию поверхности композиционных материалов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа HITACHI TM-3000 при напряжении 5 кВ. Прочность на сжатие и расчёт модуля упругости производили на установке, собранной на базе Arduino Board Mega 2560 и тензодатчика при деформации образца 20 %. Измерение температуры плавления определяли, как момент, когда металлическая сфера, помещенная на гель, уходила в расплав.

Результаты. Установлено, что во всех композиционных материалах сформировалась фаза брушита $CaHPO_4 \cdot H_2O$. Такой фосфат кальция пригоден для получения костных цементов и покрытий для металлических имплантатов. В физиологической среде способен гидролизоваться с образованием макропористого гидроксиапатита, который характеризуется более медленной скоростью резорбции, по сравнению с исходными гидрофосфатами.

Увеличение времени синтеза от 2 до 20 часов приводит к росту модуля упругости и температуры плавления материала ФК-ПВС (10 %) (рисунок 1). Что может свидетельствовать о взаимодействии между компонентами системы, вероятно время синтеза влияет на количество макромолекул адсорбировавшихся на поверхности частиц гидроксиапатита.

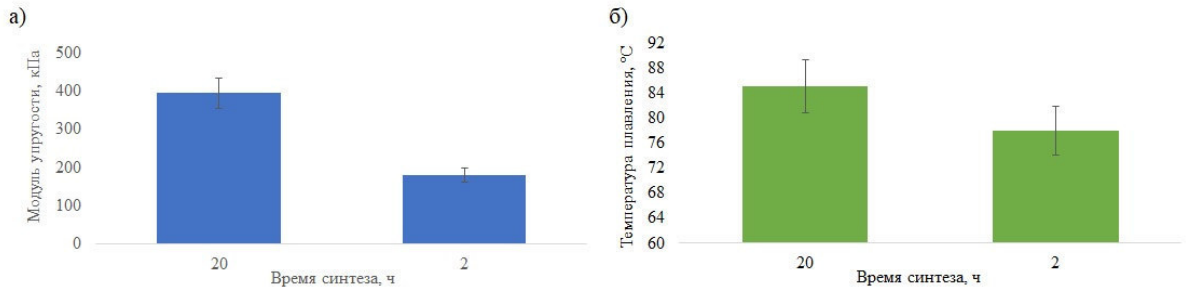


Рис. 1. Влияние времени синтеза на модуль упругости и температуру плавления материала ФК-ПВС (10%)

Исследование морфологии поверхности показало, что фосфаты кальция формируются в виде агломератов, размеров 0,5-5 мкм, состоящих из пластинчатых кристаллов (рисунок 2). Размер частиц при до замораживания не изменяется вне зависимости от времени синтеза. После замораживания наблюдается уменьшение размеров частиц, особенно для образца, который синтезировали 20 часов.

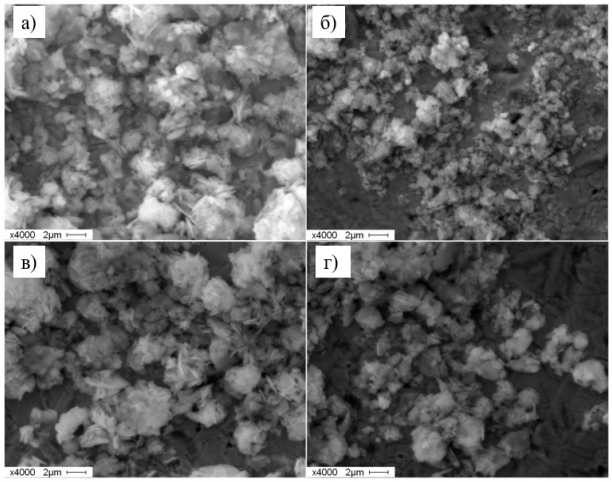


Рис. 2. Морфология поверхности композиционных материалов ФК-ПВС до и после замораживания, при разном премени синтеза: а) синтез 20 часов до заморозки, б) синтез 20 часов после заморозки, в) синтез 2 часа до заморозки, г) синтез 2 часа после заморозки

При увеличении времени синтеза от 2 до 20 часов показало увеличение модуля упругости и температуры плавления материала ФК-ПВС (10 %), что может свидетельствовать о том, что на данные свойства влияет не только концентрация макромолекул (таблица 1). Ориентация функциональных групп макромолекул ПВС происходит уже в процессе перемешивания с формирующимся гидроксиапатитом, а не только в процессе замораживания/оттаивания.

Заключение. Методом синтеза in situ получены композиционные криогели ФК-ПВС. Основной фазой ФК является брушита $CaHPO_4 \cdot H_2O$. В результате проведенных исследований установлено, температура плавления и модуль упругости композиционных криогелей ФК-ПВС зависят от времени перемешивания реакционной смеси, в то время как размер частиц ФК не изменяется при увеличении времени синтеза в 10 раз.

Исследование выполнено при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bai X.; Gao M.; Syed S.; Zhuang J.; Xu X.; Zhang X.-Q. Bioactive hydrogels for bone regeneration // Bioactive Materials. – 2018, – Vol. 3. – P. 401–417.
2. Szcze´s A.; Hołysz L.; Chibowski E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical application // Advanced Colloid Interface Science – 2017. – Vol. 249, – P. 321–330.
3. Alizadeh-Osgouei M.; Li Y.; Wen C. A comprehensive review of biodegradable synthetic polymer-ceramic composites and their manufacture for biomedical applications. Bioactive Materials. – 2018. – Vol. 1. – P. 22–36.
4. Lytkina D.N.; Fedorishin D.A.; Kalachikova P.M.; Plyaskina A.A.; Babeshin A.R.; Kurzina I.A. Cryo-Structured Materials Based on Polyvinyl Alcohol and Hydroxyapatite for Osteogenesis // Journal of Functional Biomaterials. – 2021, – Vol. 12. – P. 18.
5. Kumar A.; Han S.S. PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. – 2017. – Vol. 66. – P. 159–182.

УДК 666.3-492.2

КИНЕТИКА САМОЗАЛЕЧИВАНИЯ ДВОЙНЫХ КОМПОЗИТОВ ZrB_2-TaB_2-SiC

В.В. Шмаков, М.Р. Сухова, А.С. Буяков

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: vvs82@tpu.ru

SELF-HEALING KINETICS OF ZrB_2-TaB_2-SiC DOUBLE COMPOSITES

V.V. Shmakov, M.R. Sukhova, A.S. Buyakov

Scientific Supervisor: Prof. S.P. Buyakova

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

E-mail: vvs82@tpu.ru

Abstract. *The work is devoted to the study of the self-healing kinetics of ceramic materials of the ZrB_2-TaB_2-SiC system, which has a dual composite structure, of the "composite in composite" type, where the matrix is represented by ZrB_2-SiC, and the inclusions by TaB_2-SiC. The studied ceramics were obtained by hot pressing with different ratios of the matrix and inclusions from 90/10 to 50/50. Sample with a homogeneous distribution of components served as a control. Surface defects were formed mechanically using blades and diamond pastes. The kinetics of self-healing was studied by heating in air at a temperature range from 1000 to 1500 °C. It is shown that all samples show a stable tendency to self-healing due to the decomposition of ionic-covalent compounds and the filling of defects with oxides with a large specific volume. X-ray phase analysis indicates the formation of borosilicate glass and zirconium oxide on the surface. A double composite with an 80/20 matrix-to-inclusion ratio showed the highest self-healing rate at 1400°C.*

Введение. Керамики и композиты на основе боридов металлов IV и V групп периодической системы химических элементов характеризуются высокой прочностью, твердостью и температурой плавления, превышающей 2500 ^{o}C, что делает перспективным их применение в качестве термобарьерных материалов. Тем не менее, обстоятельством, существенно ограничивающим использование керамических материалов в ответственных применениях, является их хрупкий характер деформации и низкая устойчивость к образованию повреждений в условиях ударных и динамических нагрузок, в том числе термических [1].

Исследователи предлагают различные подходы к увеличению стойкости керамических материалов к образованию эксплуатационных дефектов, среди которых введение армирующих частиц, наноструктур и др. Тем не менее, зачастую увеличение ударной вязкости является компромиссным по отношению к прочности [2]. Современным подходом к увеличению эксплуатационных характеристик функциональных керамик является приложение принципов структурного дизайна и создания «умных материалов». Рядом исследователей было показано, что формирование структуры, типа «композит в композите», где матрица и включения одновременно являются композиционными материалами, позволяет добиться существенного прироста ударной вязкости за счет диссипации энергии распространяющихся трещин на гетеромодульных межфазных интерфейсах [3, 4]. Так, исследование

механических параметров металлокерамических двойных композитов показало не только увеличение трещиностойкости материала, но и отсутствие деградации прочностных характеристик [5].

Одной из характеристик, определяющих умные материалы, является адекватный отклик на внешние воздействия. Актуальной задачей материаловедения в области керамических материалов, подразумевающих высокотемпературное применение, в том числе в условиях кислородсодержащих сред, является создание структурно-фазовых условий, обеспечивающих проявление способности к самозалечиванию эксплуатационных дефектов. Проявление такого механизма возможно вследствие образования оксидов, заполняющих поверхностные повреждения [6, 7].

Настоящее исследование посвящено изучению эксплуатационных характеристик высокотемпературных керамических композиционных материалов на основе ZrB_2-TaB_2-SiC, обладающих взаимонепрерывной структурой, типа «композит в композите»: кинетики самозалечивания поверхностных дефектов за счет распада ковалентных соединений и образования оксидов на их основе с большим удельным объемом при отжиге в воздушной среде.

Материалы и методы. В работе были исследованы образцы керамических композитов на основе ZrB_2, SiC и TaB_2. Для изготовления образцов порошки ZrB_2, SiC и TaB_2 были подвергнуты высокоэнергетической механической активации в планетарном смесителе типа АГО-2 в течение 3 мин при частоте вращения барабанов 1820 об/мин. Матрица исследуемых керамик была представлена ZrB_2 и SiC, в качестве включений выступали композиционные гранулы на основе TaB_2 и SiC. Дисперсные гранулы сферической формы получали методом лиофильной сушки. В качестве контрольного образца исследован композит аналогичного фазового состава с гомогенным распределением компонентов в объеме материала.

Исследуемые керамики были получены методом горячего прессования в среде аргона при температуре 1800°C, с выдержкой в течение 20 минут. Процесс самозалечивания в керамиках основан на механизме распада ионно-ковалентных соединений и формирования их оксидов с большим удельным объемом в поверхностном слое [7]. Дефектная структура керамических образцов получена путем формирования пропилов глубиной 150-250 мкм. Процесс самозалечивания дефектов изучался путем нагрева образцов в воздушной печи до температур 1000, 1200, 1400 и 1500 °C со скоростью нагрева 200 °C/час без изотермической выдержки с охлаждением с печью с последующим исследованием микроструктуры с помощью растровой электронной микроскопии.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1 показана зависимость изменения массы образца (а), и изменения глубины пропила (б) от температуры отжига. Видно, что наибольший прирост массы соответствует образцу двойного композита с соотношением матрицы и включений 90/10 и 80/20. Наиболее интенсивное уменьшение глубины пропила быстрее демонстрирует образец с соотношением матрицы и включений 80/20, завершающееся при температуре 1400 °C.



а) б)

Рис. 1. – Процесс самозалечивания дефекта образцов: а – зависимость изменения массы от температуры отжига; б – зависимость изменения глубины пропила от температуры отжига

Рентгенофазовый анализ после самозалечивания показывает, что на поверхности керамик образуется слой, состоящий из боросиликатного стекла (B_2O_3-SiO_2) и оксида циркония. Под действием силы поверхностного натяжения оксиды, образованные при взаимодействии с кислородом при повышенных температурах, заполняют дефект, тем самым, способствуют самозалечиванию образца.

Заключение. Показано, что при отжиге в воздушной среде при температуре 1500 ^oC происходит заполнение дефектов оксидами компонентов композита, в частности боросиликатным стеклом B_2O_3-SiO_2. При данной температуре во всех образцах, кроме двойного композита с соотношением матрицы и включений 50/50, произошел процесс самозалечивания. Наибольший прирост массы соответствует образцу двойного композита 90/10 и 80/20, 1,89 % и 1,81 % соответственно. Для образца двойного композита с соотношением матрицы и включений 80/20, дефект полностью залечен уже при температуре 1400 ^oC.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2021-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Binner J., Porter M., Baker B., Zou J., Venkatachalam V., Diaz V. R., D´Angio A., Ramanujam P., Zhang T., Murthy T. Selection, processing, properties and applications of ultra-high temperature ceramic matrix composites, UHTCMCs–a review // International Materials Reviews. – 2020. – V. 65. – №. 7. – P. 389-444.
2. Launey M. E., Ritchie R. O. On the fracture toughness of advanced materials // Advanced Materials. – 2009. – V. 21. – №. 20. – P. 2103-2110.
3. Monteverde F., Melandri C., Failla S., Grohsmeyer R.J., Hilmas G.E., Fahrenholtz W.G. Escape from the strength-to-toughness paradox: Bulk ceramics through dual composite architectures // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – V. 38. – №. 8. – P. 2961-2970.
4. Abdulmenova E.V., Kulkov S.N. The studies of the effect of mechanical activation of WC-based powder on its properties // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – V. 2310. – №. 1. – P. 020003.
5. Harmer M.P., Chan H.M., Miller G.A. Unique opportunities for microstructural engineering with duplex and laminar ceramic composites // Journal of the American Ceramic Society. – 1992. – V. 75. – №. 7. – P. 1715-1728.
6. Burlachenko A.G., Mirovoy Yu.A., Dedova E.S., Buyakova S.P. Self-healing in high temperature ZrB_2-SiC ceramics // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – V. 2167. – №. 1. – P. 020042.
7. Dedova E.S., Burlachenko A.G., Mirovoy Y.A., Buyakov A.S., Buyakova S.P. Oxidation behavior of ZrB_2–ZrC–SiC–ZrO_2 ceramics // AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – V. 2310. – №. 1. – P. 020071.

УДК 622.276.64, 661.6:543.544

НЕФТЕВЫТЕСНЯЮЩАЯ КОМПОЗИЦИЯ НА ОСНОВЕ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ГЭР

М.Р. Шолидодов, В.В. Козлов
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Л.К. Алтунина
Институт химии нефти СО РАН,
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634055
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 3, 6634050
E-mail: sholidodov93@inbox.ru

OIL-SPRESSING COMPOSITION BASED ON A TRIPLE SYSTEM DES

M.R. Sholidodov, V.V. Kozlov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. L.K. Altunina
Institute of Petroleum Chemistry, SB RAS, Russia, Tomsk, Akademichesky Ave, 4, 634055
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave, 36, 634050
E-mail: sholidodov93@inbox.ru

Abstract. *This paper presents the results of studies of the phase diagrams of the binary systems "boric acid – glycerol", "boric acid – urea" and "glycerol – urea", which form the basis of the acid chemical composition for enhanced oil recovery. The fusibility diagram was studied by the capillary method. As a result of the study, it was found that the system glycerol – urea has the lowest eutectic.*

Введение. Во всем мире с каждым годом возрастает интерес к новым методам повышения нефтеотдачи пластов, и развиваются исследования, направленные на поиск научно обоснованного подхода к выбору наиболее эффективных технологий разработки месторождений тяжелых высоковязких нефтей. Одним из самых эффективных методов являюся физико-химические методы увеличения нефтеотдачи, которые основаны на закачки в пласт химических реагентов, например, поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1]. В последнее время в литературе сообщается о применении глубоких эвтектических растворителей (ГЭР) в качестве «зеленой» альтернативы ПАВ в обычных химических методах увеличения нефтеотдачи [2]. ГЭР представляет собой эвтектическую смесь кислот и оснований Льюиса или Бренстеда. ГЭР имеют более низкую температуру плавления по сравнению с точками плавления отдельных компонентов за счет комплексообразования и делокализации заряда, происходящих посредством водородных связей. Один из компонентов выступает в роли акцептора водородных связей, другой компонент ГЭР – донор водородных связей [3].

Для создания термотропных наноструктурированных нефтевытесняющих композиций могут быть использованы ГЭР на основе комплексов многоосновных кислот и кислот Льюиса с координирующими растворителями (полиолами), амидом угольной кислоты и полициклическим амином. В связи с этим повышенным интересом обладают исследования фазовых равновесий и физико-химических свойств двух-, трех- и многокомпонентных систем «донор – акцептор», позволяющие оптимизировать состав композиций для увеличения нефтеотдачи под различные геолого-физические условия месторождений.

В настоящей работе представлены результаты исследований фазовых диаграмм бинарных систем «борная кислота – карбамид», «борная кислота – глицерин», «глицерин – карбамид» и тройной системы «борная кислота – карбамид – глицерин» составляющих основу кислотной химической композиции для увеличения нефтеотдачи пластов.

Экспериментальная часть. Экспериментальная работа заключалась в определении температуры плавления бинарных систем, образуемых компонентами: глицерин, борная кислота и карбамид. Все компоненты (реагенты) бинарных систем характеризовались степенью чистоты «х. ч.». Последовательность экспериментов состояла в следующем: в чистые сухие колбы засыпали предварительно взвешенные на аналитических весах навески исходных веществ в различном соотношении их молярных концентраций. Колбы нагревали на песчаной бане при постоянном перемешивании, до образования прозрачного расплава. При получении прозрачного расплава нагревание останавливали и помещали колбу с исследуемым составом в термостат на 4 часа при 80 °С для получения ГЭР и ее дальнейшего исследования. Остывшие полученные расплавы растирали в ступке в порошок до мелких частиц. Затем небольшое количество тонко растертого сухого расплава помещали в запаянный с одного конца тонкостенный стеклянный капилляр. После этого стеклянный капилляр помещали в прибор измерения температуры плавления «Stuart SMP 30» и устанавливали температуру приблизительно на 10 °С ниже предполагаемой температуры плавления. По достижению заданной температуры, включали нагрев и нагревали стеклянный капилляр со скоростью 1 °С/мин. Постоянным наблюдением определяли температуру, при которой последняя твердая частичка переходит в жидкую фазу. Температура, при которой последний кристалл расплава переходил в жидкую фазу, регистрировалась как температура плавления исследуемой смеси.

Результаты. Для построения фазовых диаграмм готовили смеси компонентов в мольном отношении 1:10 ÷ 10:1, с последующим нагреванием и определением температуры плавления.

На рисунке 1 представлена фазовые диаграммы плавкости бинарных систем: а) «борная кислота – карбамид»; б) «борная кислота – глицерин»; в) «глицерин – карбамид».

Видно, что система $(NH_2)_2CO$ – H_3BO_3 при соотношении 60 % мол. $(NH_2)_2CO$ и 40 % мол. H_3BO_3 имеет одну точку эвтектики при 67 °С. Бинарная система «борная кислота – карбамид» является ГЭР, в котором борная кислота является акцептором электронной пары донора, а карбамид – донором электронной пары (основанием Льюиса). Для бинарной системы «глицерин – борная кислота» характерна одна точка эвтектики при минус 26,5 °С для состава 70 % мол. глицерина и 30 % мол. борной кислоты. В бинарной системе «глицерин – борная кислота», борная кислота является акцептором электронной пары донора, а глицерин является донором электронной пары, координирующим растворителем. В результате из одной молекулы борной кислоты и двух молекул глицерина образуется молекула координационного соединения – глицеринборная кислота, на четыре порядка более сильная, чем борная кислота. Для бинарной системы «глицерин – карбамид» характерна одна точка эвтектики без образования химических соединений при температуре кристаллизации минус 26,8 °С для состава 60 % мол. глицерина и 40 % мол. карбамида. Бинарная система «глицерин – карбамид» также является ГЭР, в котором карбамид является донором водородных связей, а глицерин – акцептором водородных связей.

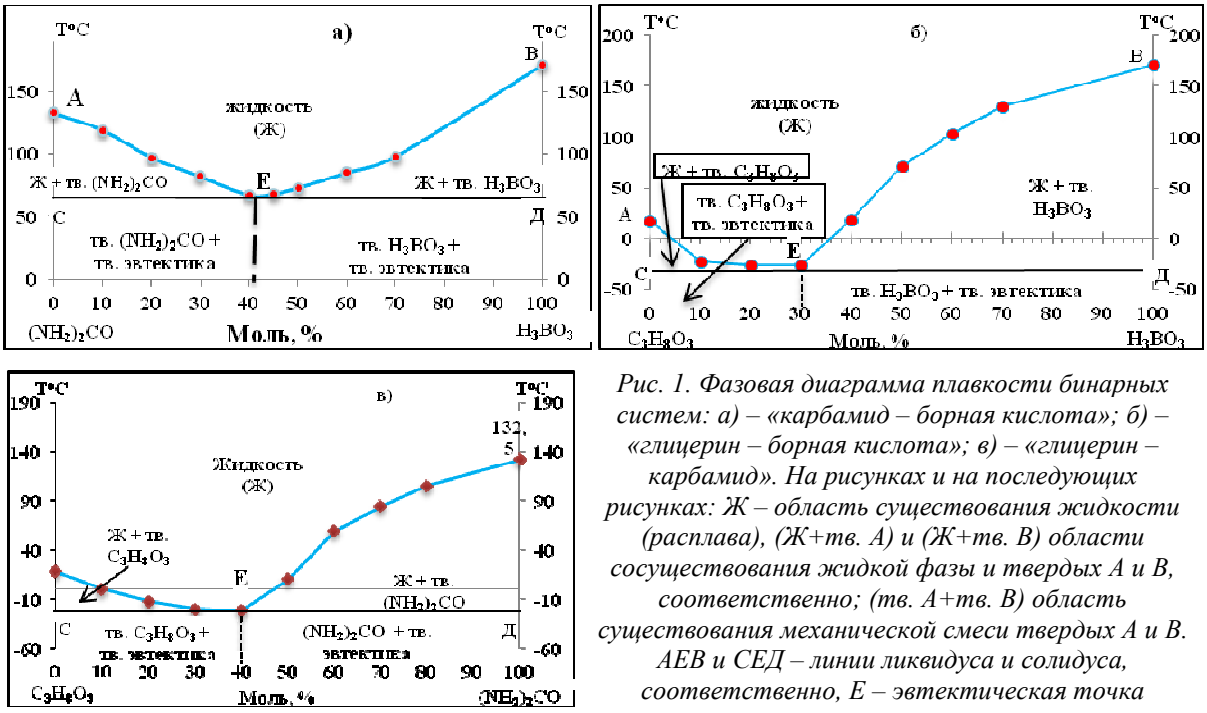


Рис. 1. Фазовая диаграмма плавкости бинарных систем: а) – «карбамид – борная кислота»; б) – «глицерин – борная кислота»; в) – «глицерин – карбамид». На рисунках и на последующих рисунках: Ж – область существования жидкости (расплава), (Ж+тв. А) и (Ж+тв. В) области сосуществования жидкой фазы и твердых А и В, соответственно; (тв. А+тв. В) область существования механической смеси твердых А и В. АЕВ и СЕД – линии ликвидуса и солидуса, соответственно, Е – эвтектическая точка

На основе фазовых диаграмм бинарных систем ГЭР была построена диаграмма фазового состояния тройной системы «глицерин – карбамид – борная кислота». Эвтектическая точка тройной системы характеризуется значительно более низкий температурой кристаллизации, чем эвтектические точки в бинарных системах и составляет минус 36,8 ^{o}C.

Заключение. Таким образом, в результате построения и изучения диаграмм фазового состояния бинарных систем «борная кислота – глицерин», «борная кислота – карбамид» и «глицерин – карбамид» установлено, что для каждой из них характерна одна точка эвтектики (без образования химических соединений). Самой низкой температурой плавления при эвтектическом соотношении компонентов имеет система «карбамид – глицерин», температура кристаллизации которой составляет минус 26.8 °C. Для тройной системы «глицерин – борная кислота – карбамид» при соотношениях компонентов, соответствующих эвтектическим в бинарных системах, температура кристаллизации существенно ниже и составляет минус 36.8 °C. Исследование диаграмм фазового состояния бинарных систем позволит получить трехкомпонентные системы с заданными свойствами, в частности, температурой застывания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтунина Л.К., Кувшинов В.А., Стасьева Л.А., Кувшинов И.В., Козлов В.В. Нефтевытесняющая композиция ПАВ с регулируемой вязкостью для увеличения нефтеотдачи залежей высоковязких нефтей // Георесурсы. – 2016. – Т. 18. – № 4. – Ч. 1. – С. 281–288.
2. Mohsenzadeh A.A., Y. Al-Wahaibi a,⇑ , R. Al-Hajri a , B. Jibril b , N. Mosavat Sequential deep eutectic solvent and steam injection for enhanced heavy oil recovery and in-situ upgrading // Fuel. – 2017. – V. 187. – P. 417–428.
3. Payam Kalhor, Khashayar Ghandi. Payam Kalhor. Deep Eutectic Solvents for Pretreatment, Extraction, and Catalysis of Biomass and Food Waste // Molecules. – 2019. – V. 24. – P. 4012.

УДК 547.022

САМОСОБИРАЮЩИЕСЯ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ФОРМИРУЮЩИЕСЯ ПОСРЕДСТВОМ НЕВАЛЕНТНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

М. К. Шуриков

Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников, доцент, к.х.н. П. В. Петунин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: mks10@tpu.ru

SELF-ASSEMBLED MAGNETIC MATERIALS BUILT BY NON-COVALENT INTERACTIONS

M. K. Shurikov

Scientific Supervisor: Ph.D., P. S. Postnikov, Ph.D., P. V. Petunin

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

E-mail: mks10@tpu.ru

Abstract. *Magnetic materials are used in such scientific fields as computation, and electronics, especially as a memory unit of electronic devices. Common magnetic materials have inorganic base like metals or their oxides but their main disadvantage is the difficulties in spin-spin interactions control in such structures. This problem could be solved by using of organic-based magnetic materials which dramatically expand the field of their application. Organic-based materials could be used in new scientific areas like molecular spintronics, quantum technologies, metal-organic frameworks (MOFs), and 2D materials. At the same time, weak magnetic properties of organic-based materials are still challenging task and its solvation was proposed by stable radical-based multispin systems. Nevertheless, their synthesis is limited by hard to handle procedures. We propose to avoid this issue by using of non-covalent interactions instead of commonly used covalent bonding.*

In the present study, we investigated the possibility of the formation of non-covalent interaction between π-conjugated system and nitronyl-nitroxide radical. Obtained results will be play a pivotal role in the design of new self-assembled organic-based magnetic materials.

Введение. Возможность тонкого контроля спиновых состояний электронов органических молекул существенно расширяет возможности магнитных материалов на их основе, и делает их перспективной альтернативой широко используемым неорганическим аналогам. С другой стороны, открытым остается вопрос их слабовыраженных магнитных свойств [1]. Так, стабильные радикалы, хотя и являются диамагнетиками, магнитный момент изолированной молекулы обладает недостаточной силой для создания на ее основе магнитного материала. Эту проблему предлагается решать построением молекул с упорядоченными радикальными центрами — мультиспиновых систем. В то же время, синтез подобных структур является сложной задачей [2]. Мы предлагаем избежать необходимости формирования ковалентной связи между радикалами, используя невалентные взаимодействия, как, например, галогенные связи [3], в качестве связующего звена (Рис. 1).

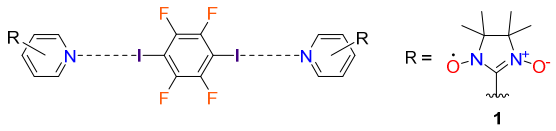


Рис. 1. Принцип формирования галогенной связи

Экспериментальная часть. За счет своей устойчивости к разложению в условиях атмосферы воздуха и присутствия влаги, а также простоты и эффективности синтеза, в качестве спин-содержащей единицы нами были выбраны нитронил-нитроксильные радикалы **1** [4]. В качестве донора галогенной связи использовался 1,4-дииодтетрафторбензол, а в качестве акцептора — азот в пиридиновом кольце (Рис. 1). Выбранные донор и акцептор очень часто используются в исследованиях галогенной связи [5], чем и объясняется их использование в этой работе.

По классической методике [6] нами были синтезированы три пиридил-содержащих изомера нитронил-нитроксильного-радикала (Рис. 2).

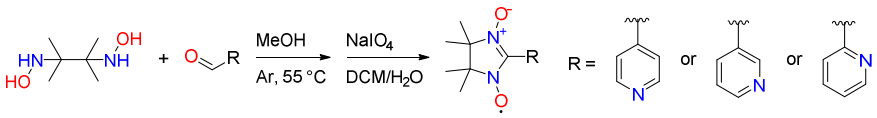


Рис. 2. Синтез исследуемых нитронил-нитроксильных радикалов

Полученные вещества сокристаллизовывались в разных соотношениях с 1,4-дииодтетрафторбензолом методом испарения «хорошего» растворителя из его смеси с «плохим», и, за исключением молекулы 2-пиридил изомера, образовывали галогенную связь (Рис. 3).

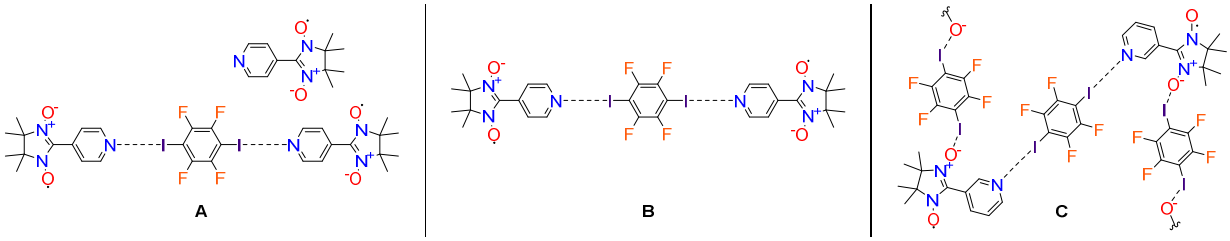


Рис. 3. Результаты сокристаллизации исследуемых нитронил-нитроксильных радикалов с 1,4-дииодтетрафторбензолом

Результаты. Полученные результаты рентгеноструктурного анализа позволяют оценить влияние соотношения донора и акцептора галогенной связи на упаковку молекул. Двухкратный избыток акцептора ГС приводит к тому, что в элементарной ячейке наблюдаются отдельные молекулы нитронил-нитроксильного радикала, не ассоциированные галогенной связью **A**. Постепенное увеличение количества донора галогенной связи ведет сначала к полному связыванию молекул радикала с 1,4-дииодтетрафторбензолом **B**, а затем и к формированию галогенной связи по атому кислорода **C**. Такие результаты хорошо соотносятся с теорией, предложенной группой Resnati, согласно которой связывание

молекул донора и акцептора будет определятся стабильностью соответствующего комплекса, обеспечивающейся избытком донора галогенной связи [7].

Формирование галогенной связи по атому кислорода объясняется наличием на его внешней электронной оболочке, как и у атома азота, неспаренных электронов. В результате этого происходит взаимодействие этой пары электронов с электронной оболочкой иода, имеющей анизотропное распределение электронной плотности [3]. Последовательность в выборе акцептора атомом иода объясняется разницей в электроотрицательности атомов азота и кислорода, в результате чего галогенная связь формируется сначала с азотом, обладающим более выраженными электронодонорными свойствами, а затем по кислороду.

Заключение. Показано, что 3-пиридил и 4-пиридил изомеры нитронил-нитроксильного радикала могут учувствовать в формировании галогенной связи с 1,4-дииодтетрафторбензолом. Отсутствие галогенной связи в образце на основе 2-пиридил-нитронил-нитроксильного радикала объясняется его строением, при котором имеется значительное стерическое затруднение, в результате которого атом иода не может координировать с атомом азота.

Оценено влияние соотношения акцептора и донора на формирование галогенной связи между ними, в результате чего можно сделать вывод о влиянии количества донора галогенной связи на упаковку молекул в кристалле, а также на селективность образования невалентного взаимодействия. Важно отметить, что недостаток донора ведет к частичному образованию галогенной связи, при этом в кристалле остаются несвязанные молекулы пиридил-нитронил-нитроксила. Увеличение количества донора определяет образование галогенной связи иод-азот между всеми молекулами донора и акцептора, а при большом избытке — формирование связи иод-кислород.

Исследование проводится при финансовой поддержке мегагранта Минобрнауки РФ № 075-15-2021-585.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Coronado E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices // Nature Reviews Materials. – 2020. – Vol. 5., № 2. – P. 87–104.
2. Tretyakov E. V. Platform for High-Spin Molecules: A Verdazyl-Nitronyl Nitroxide Triradical with Quartet Ground State // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – Vol. 143., № 21. – P. 8164–8176.
3. Desiraju G.R. Definition of the halogen bond (IUPAC recommendations 2013) // Pure and Applied Chemistry. – 2013. – Vol. 85., № 8. – P. 1711–1713.
4. Hicks R. Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons, 2011. – 621 p.
5. Resnati G. Halogen Bonding II Impact on Materials Chemistry and Life Sciences. – Heidelberg: Springer International Publishing AG Switzerland, 2015. – 215 p.
6. Zhao M. Novel 1-oxyl-2-substitutedphenyl-4,4,5,5-tetramethylimidazolines: Synthesis, selectively analgesic action, and QSAR analysis // Bioorganic & Medicinal Chemistry. – 2007. – Vol. 15., № 8. – P. 2815–2826.
7. Mugnaini V. Noncovalent paramagnetic complexes: detection of halogen bonding in solution by ESR spectroscopy // Tetrahedron Letters. – 2006. – Vol. 47., № 19. – P. 3265–3269.

Научное издание

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

Том 2. Химия

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

Компьютерная верстка *С.А. Поробова*

Зарегистрировано в Издательстве ТПУ
Размещено на корпоративном портале ТПУ
в полном соответствии с качеством предоставленного оригинал-макета

Издательство
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ