ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

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

РОССИЯ, ТОМСК, 21 – 24 апреля 2020 г.

Том 2. Химия

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

Abstracts
XVII International Conference of Students and Young Scientists

RUSSIA, TOMSK, April 21 – 24, 2020

Volume 2. Chemistry

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

Национальный исследовательский Томский государственный университет

FIRMITAS · UTILITAS · VENUSTAS

ТГАСУ

ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АРХИТЕКТУРНО-СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ТУСУР | TUSUR UNIVERSITY

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники

ТОМСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МЕДИЦИНСКИЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

MINISTRY OF SCIENCE AND EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

PROSPECTS OF FUNDAMENTAL SCIENCES DEVELOPMENT

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

April 21–24, 2020

Russia, Tomsk

Volume 2. Chemistry

Tomsk
Tomsk State University Publishing House
control system and radioelectronics
2020

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК

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

21–24 апреля 2020 г.

Россия, Томск

Том 2. Химия

Томск
Издательство Томского государственного университета
систем управления и радиоэлектроники
2020

УДК 501:004 (063)
ББК 72:32.81л0
П27

Перспективы развития фундаментальных наук : сборник научных
П27 трудов XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 21–24 апреля 2020 г., Россия, Томск. В 7 т. Т. 2. Химия / Нац. исслед. Том. политехн. ун-т, Нац. исслед. Том. гос. ун-т, Том. гос. архитектурно-строит. ун-т, Томск. гос. ун-т систем упр. и радиоэлектроники, Том. нац. исслед. мед. центр РАН ; под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск : Изд-во Томск. гос. ун-та систем упр. и радиоэлектроники, 2020. – 221, [3] с.

ISBN 978-5-86889-866-2 (т. 2)
ISBN 978-5-86889-864-8

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

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

Научное издание
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ НАУК
Сборник научных трудов XVII Международной конференции
студентов, аспирантов и молодых ученых

Подписано в печать 15.06.20. Формат 60x84/8.
Усл. печ. л. 26,04. Тираж 100. Заказ 124.

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники.
634050, г. Томск, пр. Ленина, 40. Тел. (3822) 533018.

ISBN 978-5-86889-866-2 (т. 2)
ISBN 978-5-86889-864-8

Национальный исследовательский
Томский государственный университет

АВТОНОМНАЯ МАГИСТЕРСКАЯ ПРОГРАММА «ТРАНСЛЯЦИОННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ И БИОМЕДИЦИНСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ»

Химический факультет

САЕ Институт «Умные материалы и технологии»

Направление подготовки	Химия
Факультет	Химический факультет
Форма обучения	Очная с элементами дистанционного обучения
Продолжительность программы	2 года
Язык обучения	Русский
Бюджетные места	10

Условия приёма

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

Вступительные испытания: экзамен по химии, собеседование.

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

ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОГРАММЫ

- Обучение современным химическим и биомедицинским технологиям осуществляется на базе научных центров ТГУ, г. Томска, университетов Гейдельберга и Мюнстера (Германия)
- Ведущие зарубежные и российские специалисты
- Индивидуальная образовательная траектория
- Более 30% учебных дисциплин составляют курсы по выбору
- Востребованность специалистов по трансляционным химическим и биомедицинским технологиям

КЛЮЧЕВЫЕ ДИСЦИПЛИНЫ ПРОГРАММЫ

Основы общей иммунологии

Элементы физической химии в процессах жизнедеятельности

Молекулярная онкология

Введение в медицинскую биологическую химию

Основы клеточной биологии и диагностики клеточных систем

Молекулярные методы в биомедицинских исследованиях

Химические технологии в медицине. Биоматериаловедение

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

ВЕДУЩИЕ ПРЕПОДАВАТЕЛИ

Курзина Ирина Александровна
Руководитель магистерской программы;
д.ф-м.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ ТГУ, зам. заведующего лабораторией трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины, НИ ТГУ, Томск, Россия.

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, ведущий научный сотрудник лаборатории трансляционной и клеточной биомедицины НИ ТГУ.

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

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

Магистратура «Трансляционные химические и биомедицинские технологии» – ЭТО:

- междисциплинарные знания на стыке химии, биологии, фармакологии, клеточной и молекулярной биомедицины
- компетенции по проведению доклинических и клинических испытаний, разработка технологического регламента, сертификации, маркетингу и малотоннажному производству продукта
- стажировки в ведущих мировых университетах
- диплом международного уровня
- работа с новыми технологиями
- освоение полного цикла получения продукта: синтез-исследование, доклинические исследования, сертификация, маркетинг

КОНТАКТЫ

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

chembiomed chembiomed chembiomed

Лаборатория трансляционной клеточной и молекулярной биомедицины · Лаборатория физико-химических методов анализа · ЛПиКМ · АПФ ООО «АЛФАРМ» (г. Москва) · Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук · ИФАР · BIOCAD Biopharmaceutical Company · Арт Лайф · Фармконтракт группа компаний · Westfälische Wilhelms-Universität Münster · Universität Heidelberg Zukunft seit 1386 · Universiteit Leiden · Chimie Paris PariSTech

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

Chimie ParisTech + TSU

Междисциплинарная магистерская программа двойного диплома

«Трансляционные химические и биомедицнские технологии»

Твоя образовательная траектория

SM&T

Национальный исследовательский Томский государственный университет

Chimie Paris ParisTech | PSL

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

Направление подготовки:
техническое

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

Форма обучения: очная
Продолжительность программы: 3 года
Язык обучения: французский, английский

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

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

СОДЕРЖАНИЕ

ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ В ОЧИСТКЕ ГАЗОВ И КАТАЛИЗЕ
С.И. Решетников 10

АНАЛИЗ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
А.Д. Александрова, О.В. Лундовская 11

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИПТОФАНА И 5-ГИДРОКСИТРИПТОФАНА
А.М. Алтыев, М.С. Фрянова 14

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО
И.В. Амеличкин, Р.О. Медведев, В.В. Орлов 17

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАЗУТА НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ
А.А. Аникина, А.Д. Арышева 20

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА ОСНОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
С.Б. Аркенова, А.А. Орешина, Г.Ю. Назарова 23

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ИТТРИЕМ НА СТРУКТУРУ СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Al
А.А. Белгибаева, Н.И. Каракчиева, Р.Ш. Еркасов 26

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СЛОЯ МОЛЕКУЛ ДНК-АПТАМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА
Е.А. Большевич 29

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, СПОСОБНЫХ ОБРАЗОВЫВАТЬ ПЛЕНКИ TiO_2
А.А. Бузаев, А.О. Рогачева 32

РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ
Н.П. Бурлуцкий 35

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг5, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОЧАСТИЦЫ Al_2O_3 И МИКРОЧАСТИЦЫ TiB_2
В.Д. Валихов, Н.И. Кахидзе, А.П. Хрусталёв 38

ПРИМЕНЕНИЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА ДЛЯ ГРАНУЛЯЦИИ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ
И.С. Ватлин, А.А. Дранников 41

РАЗРАБОТКА И СВОЙСТВА SERS ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ
А.В. Волокитина 44

СИНТЕЗ ГЕТЕРО-ДИРАДИКАЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРА
Д.Е. Воткина, П.В. Петунин 47

СИНТЕЗ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОАКТИВНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ
Н.А. Гаврилов 50

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ/ФРАГМЕНТАЦИЕЙ В ЖИДКОСТИ
А.Г. Голубовская, Е.Д. Фахрутдинова 53

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАНЕВОЙ ПОВЯЗКИ НА ОСНОВЕ БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИМЕРА И НАНОЧАСТИЦ ZnO
Д.А. Гончарова, Е.Н. Больбасов 56

СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕЗИЕВЫЕ СОЛИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЦЕННЫЕ ПОЛИОЛЫ
Н.В. Громов, Т.Б. Медведева, И.А. Лукоянов 59

ГИДРОЛИЗ-ОКИСЛЕНИЕ КРАХМАЛА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ
Н.В. Громов, Т.Б. Медведева 62

О МИКРОСТРУКТУРЕ СЛОЖНОГО СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА И ИНДИЯ
М.А. Дауренбек, А.К. Мажибаев 65

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НЕОДИМА В МАТРИЦЕ Ga_2O_3
А.А. Дудука, Д.М. Ежов 68

СИНТЕЗ НИТРИДА ХРОМА В РЕЖИМЕ СПУТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ
Н.С. Евсеев, А.Б. Толынбеков 71

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ (II) С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ
А.М. Захаркива 74

DESIGNING SiO_2 MATERIALS WITH HIERARCHICAL STRUCTURE AND Pt-Ga CATALYSTS ON THEIR BASIS FOR PROPANE DEHYDROGENATION
A.V. Zubkov, T.A. Bugrova, E.V. Vyshegorodtseva 77

ПРОИЗВОДНЫЕ ДЕКАФТОРТРИФЕНИЛПИРАЗОЛИНА: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ
Р.А. Ищенко 80

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИПОВ ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА
А.А. Каренгин, А.Е. Тихонов, И.Ю. Новоселов 83

АНАЛИЗ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ОБРАБОТКИ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА
А.И. Кокорина, А.Я. Пак 86

ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ СПКАНИЕМ
И.М. Колесник 89

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА СИСТЕМЫ «МОЛИБДЕН-УГЛЕРОД»
П.Н. Кононенко, А.Я. Пак 92

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА
Д.Р. Корсакова, С.Г. Аникеев 95

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ
А.Е. Кузнецова 98

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕТОПРОПУСКАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ AL_2O_3 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
Шуацюн Кун, В.Д. Пайгин, С.А. Степанов 101

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕКСКЕТОПРОФЕНА ТРОМЕТАМОЛА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА
А.П. Лакеев 104

ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА С РАСТИТЕЛЬНЫМ МАСЛОМ
Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова 107

ВЫЯВЛЕНИЕ УРОВНЕЙ СОДЕРЖАНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РЯДЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ
А.Д. Макарюк 110

СОДЕРЖАНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ИСХОДНЫХ ВИДАХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ
Н.А. Манченко 113

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КАРБИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННОГО В СВС-РЕЖИМЕ ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ТИТАНА И ПОЛИМЕРА $C_{10}H_8O_4$
А.Е. Матвеев 116

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Al-Ti-B, А ТАКЖЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ
А.Е. Матвеев, И.А. Жуков 119

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ВИСМУТА
Т.С. Назарова, Е.Д. Фахрутдинова 122

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $AlMgB_{14}$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ AL_XMG_Y-B
П.Ю. Никитин, И.А. Жуков, С.Д. Соколов 125

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ МАЛАТИОНА И ДИАЗИНОНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПЛЕКСОМ КОБАЛЬТА С 2,2’-ДИПИРИДИЛОМ
К.Ю. Новолоков, М.В. Анищенко 128

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АО "АРСЕЛОРМИТТАЛ ТЕМИРТАУ"
А.Т. Ордабаева, М.Г. Мейрамов, А.М. Газалиев 131

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРОМЕТАЛЛАТОВ АММОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ
В.В. Орлов, Р.О. Медведев, И.В. Амеличкин 134

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ПЕРЕМЕННОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ОТЖИГА
А.Ю. Осипова 137

ИССЛЕДОВАНИЕ ^{1}H И ^{13}C СПЕКТРОВ ЯМР ТЕТРААЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА В РАЗЛИЧНЫХ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ
С.Ю. Паньшина, О.В. Пономаренко 140

ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ $ZrW_{2-X}Mo_XO_8$ (x=0–2) ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ
М.Ю. Петрушина, Н.В. Рубан 143

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОДИФИКАТОРА TIB_2 НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГ5
В.В. Платов, Н.И. Кахидзе, И.А. Жуков 146

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АККУМУЛЯЦИИ РТУТИ РАСТЕНИЯМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕЕ ИСХОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ
А.И. Похорукова 149

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИНК-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ
Э.А. Решетова, А.А. Гуцалова, Д.Н. Лыткина 152

ИССЛЕДОВАНИЕ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ПОЧВ Г. КРАСНОЯРСК
М.Н. Романова, П.В. Хромогин 155

ВЫДЕЛЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИСАХАРИДОВ КАЛЛУСНЫХ КУЛЬТУР ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО CENTAUREA SCABIOSA L
А.Н. Савельева 158

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРОМОТИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА Bi В КАТАЛИЗАТОРАХ Pd-Bi/Al_2O_3 ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ
М.П. Санду 161

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ ДЛЯ ДИЗАЙНА НОВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
Е.В. Свиридова, К.А. Никифорова 164

ВЛИЯНИЕ РАЗВИТИЯ БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА НА ЭКОЛОГИЮ
Т.А. Серых, В.Т. Бадретдинова 167

РЕАКЦИЯ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7,10-ТРИОКСО-2,4,6,8,9,11-ГЕКСААЗА[3.3.3]ПРОПЕЛЛАНА
А.А. Синицына 170

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПОРОШКА Al-Mg
С.Д. Соколов, И.А. Жуков, П.Ю. Никитин 173

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ
А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова 176

DESIGN OF Ag-CeO_2/SBA-15 CATALYSTS FOR ROOM-TEMPERATURE 4-NITROPHENOL REDUCTION
A.V. Taratayko 179

COMPARISON OF Y_2O_3 AND ZrO_2 SYNTHESIZED FROM WATER NITRATE SOLUTIONS AND WATER-ORGANIC NITRATE SOLUTIONS
A.E. Tikhonov 182

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
И.А. Тихонова, К.И. Казанцева 185

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНОГО tio_2 МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ
Ж.П. Федорович 188

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА АК7-TiB_2 НА ЕГО СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ
М.Г. Хмелева, А.Е. Матвеев, Н.И. Кахидзе 191

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИКРОКАПСУЛ, ОСАЖДЕННЫХ НА Ti6Al4V СКЭФФОЛДЫ, ПОДГОТОВЛЕННЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ТРЕХМЕРНОГО ПРОТОТИПИРОВАНИЯ
Е.А. Чудинова, А.П. Волкова, М.А. Сурменева 194

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КАПСУЛ НА ОСНОВЕ ВАТЕРИТА ДЛЯ ДОСТАВКИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В КЛЕТКИ МЛЕКОПИТАЮЩИХ
Д.О. Шарко, М.Д. Лебедев, А.В. Захорольная 197

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ
Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова 200

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ И КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТАЛИ
И.Н. Шевченко, М.Е. Егамкулов, Л. Цзя 203

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА (VI)
А.Ю. Шибаев, К.Ю. Новолоков 206

РЯД БИОЛОГИЧЕКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГОРНОМ ТОРФЕ
О.А. Ялбачева 209

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА
Ч. Ян, О.А. Лапуть, У.В. Горошкина 212

CHLORAMPHENICOL LOADED PCL/CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITE COATINGS FOR BONE REPLACEMENT APPLICATIONS
A.A. Volokhova 216

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СКАФФОЛДОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ИНКОРПОРИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ
А.О. Файт, А.А. Волохова 219

ПРОЦЕССЫ АДСОРБЦИИ В ОЧИСТКЕ ГАЗОВ И КАТАЛИЗЕ

С.И. Решетников
Институт катализа им. Г.К. Борескова,
Россия, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: reshet@catalysis.ru

ADSORPTION PROCESSES IN GAS PURIFICATION AND CATALYSIS

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

Abstract. *The development of the chemical industry is inevitably accompanied by a deterioration in the environmental situation associated with an increase in emissions of toxic substances into the atmosphere. The lecture will address issues related to the use of such phenomena as adsorption in the purification of gas mixtures from harmful impurities, as well as its role in catalysis.*

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

Известно, что катализатор может направить процесс химического превращения по пути наиболее благоприятному для образования целевого продукта. Адсорбция реагентов на поверхность катализатора является одной из основных промежуточных стадий катализа. В лекции рассмотрены основные механизмы протекания гетерогенных реакций (Лэнгмюра, Эли-Ридила, окислительно-восстановительный и др.). Особое внимание уделено определению условий проведения кинетического эксперимента на лабораторной установке. Рассмотрены критерии, позволяющие сделать оценку параметров и определить область, в которой протекание реакции не осложнено процессами внешней и внутренней диффузии.

АНАЛИЗ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

А.Д. Александрова[1], О.В. Лундовская[2]
Научный руководитель: к.х.н. А.Р. Цыганкова
[1]Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090
[2]Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Россия, г. Новосибирск,
пр. Ак. Лаврентьева 3, 630090
Email: a.aleksandrova5@g.nsu.ru

KIDNEY STONES ANALISYS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY

A.D. Aleksandrova[1], O.V. Lundovskaya[2]
Scientific Supervisor: PhD A.R. Tsygankova
[1]Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogov str., 2, 630090
[2]Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry of SB RAS, Russia, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Ave., 3, 630090
E-mail: a.aleksandrova5@g.nsu.ru

Abstract. *Kidney stone disease is a multifactorial disorder with a worldwide distribution, and its incidence and prevalence are increasing over the years. Recently a significant progress has been made towards identifying factors that contribute to the stone formation, but many aspects considering pathogenesis of kidney stones remain unclear. It is important to analyze stones at both elemental and molecular levels. That will help to estimate the contribution of trace elements to the pathogenesis of kidney stones as well as to formulate future strategies for the treatment and to prevent stone formation. In the present study we investigated the elemental composition of kidney stones using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and conducted inter-element correlation analysis. We also studied the influence of the matrix component on the determined trace elements in oxalate type kidney stones and subsequently selected the optimal concentration of the matrix.*

Введение. На сегодняшний день мочекаменная болезнь (МКБ) является заболеванием глобального масштаба, от которого, согласно статистике, страдает до 5 % населения земли. В России МКБ занимает одно из первых мест среди урологических заболеваний [1]. Почечные камни (ПК) образуются в связи с нарушением обмена веществ в организме, и являются продуктами патологической минерализации в мочевыделительной системе [2]. Также известно, что наряду с особенностями физиологии человека, важную роль играют такие факторы, как климат, экология, питание и др., однако, точные причины возникновения МКБ до конца не изучены. Для удаления ПК применяется множество методов, тем не менее, более чем в половине случаев удаление ПК без последующей коррекции рациона питания приводит к рецидиву МКБ [3].

Чтобы определить патогенез ПК необходимо иметь представление как о кристаллическом, так и об элементном составе конкрементов. Элементный анализ ПК является важной частью исследований МКБ,

поскольку результаты анализа дадут возможность понять роль микроэлементов в формировании уролитов и сформулировать будущие стратегии лечения и профилактики образования камней и их рецидива.

Целью данного исследования является изучение элементного состава почечных камней методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой АЭС ИСП. Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: изучено влияние матричного компонента на определяемые микроэлементы на примере почечных камней оксалатного типа; для обеспечения правильности полученных результатов выбрана оптимальная концентрация матричного элемента; проведён межэлементный корреляционный анализ.

Экспериментальная часть. Микроэлементный анализ проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific). Градуировочные зависимости строили с использованием многоэлементных растворов для АЭС ИСП анализа, анализ проводили методом последовательных разбавлений. Для полного растворения почечных конкрементов использовали концентрированные кислоты (HNO_3, HCl), предварительно очищенные перегонкой без кипения. Правильность определения микроэлементов в оксалатных камнях подтверждали экспериментом «введено-найдено». Для этого готовили растворы с содержанием кальция 1000, 100 и 10 мкг/мл. В растворы с указанной концентрацией вводили стандартные добавки, содержащие 42 элемента. Далее проводили регистрацию эмиссионных спектров образцов сравнения (ОС), контрольного опыта и анализируемых растворов.

Результаты. Для проверки правильности разработанной процедуры анализа ПК выполняли эксперимент «введено-найдено». Результаты эксперимента приведены в Таблице 1, которая включает в себя список только тех примесей, которые были обнаружены в оксалатных камнях.

Таблица 1

Результаты эксперимента «введено-найдено», % мас (n=3-4, P=0,95)

Элемент	C_{Ca}	Введено (мкг/мл)	Найдено (мкг/мл)	Элемент	C_{Ca}	Введено (мкг/мл)	Найдено (мкг/мл)
Ba	10	0,050	0,0485±0,0002	Mn	10	0,125	0,126±0,001
	100	0,056	0,053±0,001		100	0,139	0,139±0,001
	1000	0,056	0,056±0,004		1000	0,139	0,128±0,001
Cu	10	0,125	0,126±0,001	Na	10	0,125	0,115±0,002
	100	0,139	0,139±0,003		100	0,139	0,138±0,007
	1000	0,139	0,136±0,004		1000	0,139	0,146±0,104
Fe	10	0,125	0,125±0,001	P	10	0,125	0,127±0,003
	100	0,139	0,139±0,005		100	0,139	0,147±0,003
	1000	0,139	0,145±0,034		1000	0,139	0,143±0,032
K	10	0,125	0,122±0,001	Sr	10	0,050	0,0484±0,0002
	100	0,139	0,154±0,017		100	0,056	0,053±0,001
	1000	0,139	0,3±0,3		1000	0,056	0,066±0,001
Li	10	0,025	0,0252±0,0001	Zn	10	0,125	0,125±0,008
	100	0,028	0,0318±0,0001		100	0,139	0,139±0,006
	1000	0,028	0,044±0,001		1000	0,139	0,137±0,004
Mg	10	0,125	0,127±0,001				
	100	0,139	0,139±0,001				
	1000	0,139	0,129±0,001				

Было установлено, что кальций не оказывает значимого влияния на определение Ba, Cu, Fe, P, Zn. Однако при концентрации матричного компонента 1000 мкг/мл наблюдается завышенное значение по

сравнению с введенной добавкой для Na, K, Sr и заниженное для Mg и Mn. Определение Li возможно только при минимальной концентрации матрицы – 10 мкг/мл. В этом случае необходимо использовать адекватные ОС, которые моделируют состав анализируемого раствора.

Опираясь на полученные результаты, был проведен АЭС ИСП анализ ПК оксалатного типа (n=100). Содержание Ca в исследуемых образцах варьируется от 13 до 32 % мас., также в значительном количестве присутствуют Na и P. Содержание остальных аналитов варьируется в диапазоне от 10^{-5} до 10^{-2} % мас. Чтобы установить межэлементные корреляционные связи, был рассчитан коэффициент ранговой корреляции Спирмана. Результаты корреляционного анализа приведены в Таблице 2. Найдена очень слабая положительная корреляция между элементами Ca/Li r = 0,20. Найдена слабая положительная корреляция для пар элементов Ba/Ca, Ba/Mg, Ba/Sr; Ca/Fe, Ca/Na, Ca/Sr; Fe/Mg, Fe/P, Fe/Sr, Fe/Zn; Li/Mg; Mg/Sr, Mg/Zn; P/Zn – r = 0,20÷0,40. Найдена средняя положительная корреляция для пар элементов Ca/Mg, K/Na, Mg/P – r = 0,42÷0,49. Также в таблице приведены значения коэффициента Спирмана для оставшихся пар элементов, связь для этих переменных статистически не значима (отмечено красным цветом).

Таблица 2

Коэффициенты корреляции Спирмена для камней оксалатного типа

Элемент	Ba	Ca	Fe	K	Li	Mg	Na	P	Sr	Легенда
Ca	0,26	-	-	-		-	-	-	-	
Fe	0,10	0,29	-	-		-	-	-	-	Очень слабая положительная
K	0,05	0,14	0,03	-		-	-	-	-	
Li	-0,01	0,20	0,19	0,19	-	-				
Mg	0,40	0,42	0,26	0,03	0,24	-	-	-	-	Слабая положительная
Na	0,18	0,20	0,05	0,48	0,09	0,16	-	-	-	
P	0,15	0,09	0,23	0,09	0,13	0,49	0,10	-	-	
Sr	0,26	0,35	0,32	0,12	0,06	0,30	0,14	0,13	-	Средняя положительная
Zn	0,19	0,19	0,21	0,10	0,06	0,30	-0,02	0,38	0,07	

Заключение. Разработана методика определения 22 элементов в ПК оксалатного типа с ПО от $n \cdot 10^{-5}$ % до $n \cdot 10^{-1}$ % мас. Согласно предложенной процедуре анализа определён элементный состав ПК оксалатного типа (n=100). Установлены межэлементные корреляционные связи, найдена средняя положительная корреляция для пар элементов Ca/Mg, K/Na, Mg/P – r = 0,42÷0,49.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аляев Ю.Г., Руденко В.И., Газимиев М.-С.А. Мочекаменная болезнь. Актуальные вопросы диагностики и выбора метода лечения. М.-Тверь: ООО «Издательство «Триада», 2006. – 236с.
2. Bazin D. et al. Characterization and some physicochemical aspects of pathological microcalcifications // Chemical Reviews. – 2012. – Т. 112., №. 10. – С. 5092-5120.
3. Левковский С.Н. Мочекаменная болезнь: прогнозирование течения и метафилактика // Санкт-Петербург: ООО «Типография «Береста». – 2010. – 120 с.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ ОДНОВРЕМЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТРИПТОФАНА И 5-ГИДРОКСИТРИПТОФАНА

А.М. Алтыев, М.С. Фрянова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Шелковников
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: lexa-cors@mail.ru

VOLTAMPEROMETRIC SENSOR FOR SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TRIPTOPHAN AND 5-HYDROXYTRIPTOPHAN

A.M. Altyev, M.S. Fryanova
Scientific Supervisor: Dr. V.V. Shelkovnikov
National research Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: lexa-cors@mail.ru

Abstract. *In this study, we created a voltammetric sensor for the simultaneous determination of tryptophan and 5-hydroxytryptophan with an immobilized film of polypholic acid. Polypholic acid film was applied by cyclic voltammetry within the potentials -1V ÷ + 1V. Tryptophan and 5-hydroxytryptophan were determined by anode scanning of the potential, the oxidation potential of tryptophan is 0.75 V; the oxidation potential of 5-hydroxytryptophan is 0.40 V. The minimum detection limit for 5-hydroxytryptophan is 1 × 10^{-8} M; tryptophan - 1 × 10^{-7} M. The range of determined concentrations is 0.5 × 10^{-8} - 50.0 × 10^{-8} mol / dm^3 for 5-hydroxytryptophan and 0.84 × 10^{-7} - 38.00 × 10^{-6} mol / dm^3 for tryptophan.*

Введение. Триптофан играет важную роль в различных биологических процессах. В крови он в основном связан с белком, однако 10-25 % находится в свободной форме. Свободный триптофан является не только протеиногенной аминокислотой, часть триптофана расходуется на синтез 5-гидрокситриптофана, который является предшественником серотонина [1].

Для одновременного определения триптофана и 5-гидрокситриптофана можно использовать вольтаперометрические методы. Для этого необходимы электроды, чувствительные к аминокислотам, поэтому разработка новых сенсорных систем для определения триптофана и 5-гидрокситриптофана является актуальной задачей. При применении металлических электродов, используемых в настоящее время при определении триптофана, происходит загрязнение поверхности продуктами окисления. Нанесение полимерных электроактивных композиций позволяет улучшить чувствительность, но синтез данных пленок занимает большое количество времени. Мы предлагаем модифицировать электроды витаминами группы В, которые являются исходными веществами при образовании коферментов, которые участвуют в метаболизме триптофана и 5-гидрокситиптофана. В качестве основы мы предлагаем использовать фолиевую кислоту или витамин B_9. В организме человека она играет ключевую роль, поскольку ее восстановленная форма участвует в переносе одноуглеродных фрагментов («формил» –CHO; «метенил» –CH=; «метилен» -CH2-; «метил»- CH3) от серина, триптофана и гистидина к нуклеиновым кислотам (ДНК, РНК).

Экспериментальная часть. Все электрохимические измерения проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-LAB (НПО «Томьаналит») в постояннотоковом режиме в трехэлектродной ячейке. В качестве индикаторного использовали изготовленный методом «литья под давлением» (d=5 мм) углеродсодержащий электрод, модифицированный плёнкой полифолиевой кислоты. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали хлоридсеребряные электроды в 1 моль/дм^3 KCl. В работе использовали триптофан (Sigma), 5-гидрокситриптофан (Sigma). Буферный раствор pH=6,86 готовили из стандарт-титра. Все реактивы готовили на деионизованной воде, полученной на Sartorius марки arium® pro. Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Подготовка модифицированного углеродсодержащего электрода. Пленку фолиевой кислоты наносили на поверхность углеродсодержащего электрода методом циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1.0 до + 1.0 В при 80 мВ/с в течение 9 циклов.

Результаты. Известно, что фолиевая кислота может полимеризоваться на электродах [2]. На рис. 1 при потенциале –0.82 В пиковый ток в процессе непрерывного циклического изменения потенциала растет, что свидетельствует об увеличении толщины пленки на углеродсодержащем электроде.

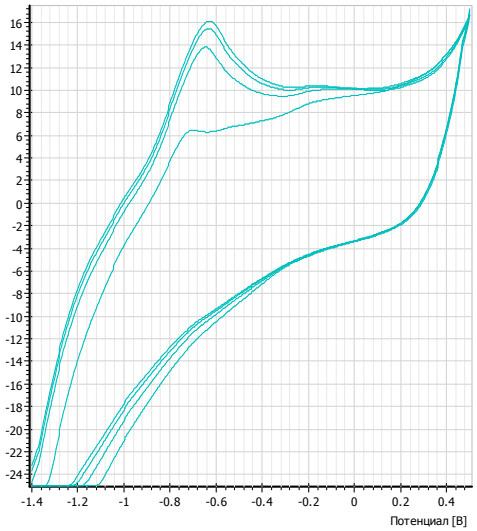


Рис. 1. Циклические вольтамперные кривые процесса электрополимеризации фолиевой кислоты

Для выбора оптимальных условий электроконцентрирования и получения аналитического сигнала изучено влияние состава фонового раствора, потенциала и времени электролиза, скорости развертки потенциала и концентрации аминокислот. Максимальные сигналы были получены в натрий-фосфатном буферном растворе при pH=6,86. В более кислых и щелочных растворах анодные пики плохо разрешимы и чувствительность сигналов меньше. При одновременном определении триптофана и 5-гидрокситриптофана оптимальный потенциал электролиза –0,1 В. Временная зависимость линейна в изученном диапазоне до 300 с. Аналитические сигналы, полученные на модифицированном электроде, представлены на рис. 2. Потенциалы пиков соответствуют: 0,75 В – триптофану, 0,4 В – 5-гидрокситриптофану.

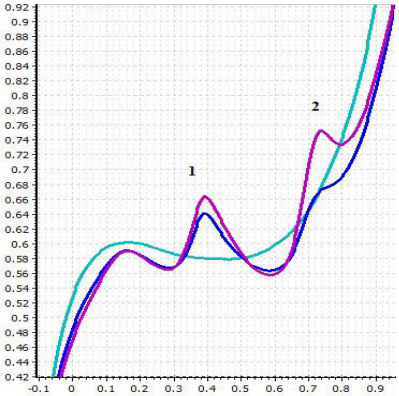


Рис. 2. Вольтамперные кривые триптофана и 5-гидрокситриптофана на фоне Na_2HPO_4 – NaH_2PO_4 с pH = 6,86 (1 – 5-гидрокситриптофан и триптофан с концентрациями 1,0 ×10^{-8} M; 2 – 5-гидрокситриптофана и триптофана с концентрацией 2×10^{-8} M)

Для исследования возможного механизма реакции, происходящей на электроде, рассчитаны мольные доли основной –NH_2 - группы и кислой –COOH группы (рис. 3). При pH 6,86 триптофан и 5 - гидрокситриптофан находятся в виде цвиттер-ионов, поэтому, можно предположить, что концентрирование их на пленке полифолиевой кислоты происходит за счет образования донорно-акцепторных связей NH_3^+– COO^-.

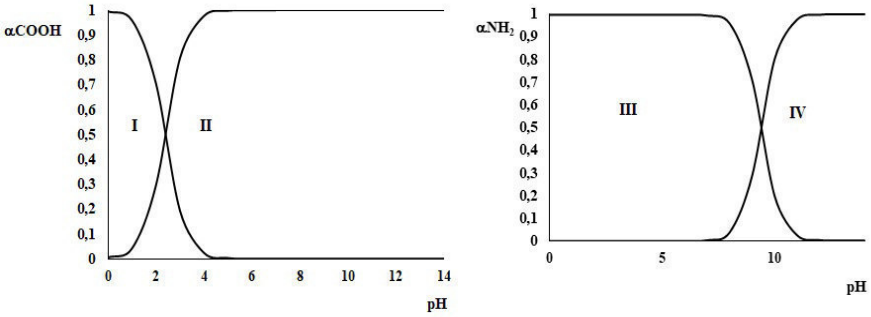


Рис. 3. Мольные доли триптофана и 5-гидрокситриптофана по кислотной группе(I - COOH, II - COO^-) и основной группе(III - NH_3^+, IV - NH_2)

Исследуя уравнение Рендллса-Шевчика для зависимости силы тока от корня квадратного скорости развертки потенциала установлено, что лимитирующей стадией является электродная реакция, и в процессе участвует 2 электрона.

Заключение. Разработана методика, позволяющая определять одновременно триптофан и 5-гидрокситриптофан методом инверсионной вольтамперометрии на модифицированном витамином B_9 электроде, в диапазоне концентраций 0,84×10^{-7} – 38,00×10^{-6} моль/дм^3, с минимальной определяемой концентрацией 1 ×10^{-7} моль/дм^3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kałuzna-Czaplinska J, Gatarek, P, Chirumbolo S., Chartrand M., Bjørklund G. How important is tryptophan in human health? // Crit. Rev. Food Sci and Nutr. – 2019. – V. 1. – pp. 72–88
2. Raimonda C., TautvydasV., ŠarūnasV., Rasa P. Electrosynthesis and characterisation of poly(folic acid) films // Electrochimica Acta. – V. 138. – 2014. – pp. 62–68

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО

И.В. Амеличкин, Р. Медведев, В.В. Орлов
Научный руководитель: доцент, д.х.н. В.И. Сачков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: amelichkinivan@gmail.com

RESEARCH OF HYDROGENING PROCESS OF CALCIOTHERMIC ZIRCONIUM POWDER

I.V. Amelichkin, R. Medvedev, V.V. Orlov
Scientific Supervisor: PhD., Dr. V.I. Sachkov
State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: amelichkinivan@gmail.com

Abstract. *This paper presents the results of the hydrogenation metal zirconium powder type PZRC-1. The phase and granulometric compositions of the initial sample and the sample after hydrogenation were studied.*

Введение. Получение порошков металлов методом гидрирования – дегидрирования находит широкое применение в производстве. Гидридные методы базируются на использовании металлов в компактной или гранулированной форме. Превращение металл – гидрид служит в конечном счете лишь для измельчения или же придания порошку особых свойств и высокой активности. Реакция гидрирования экзотермична и идет быстрее на поверхности. Гидрид образуется либо непосредственно в виде порошка, либо в таком виде, что его можно легко измельчить [1]. Реакция гидрирования сопровождается выделением тепла, расширением металлической решетки, ее деформацией и приводит к механическому разрушению материала с образованием металлического порошка при проведении процесса дегидрирования. Как йодидный кристаллический, так и кальциетермический губчатый цирконий являются слишком мягкими и пластичными для механического измельчения. Однако гидрид циркония является хрупким и легко измельчается в порошок, который при нагревании в вакууме распадается на металл и водород. Гидриды циркония образуются в температурном интервале 235 – 800 °С, причем наиболее энергично поглощение водорода происходит при 400 °С [2].

Материалы и методы исследования. В качестве исходного сырья был использован порошок циркония марки ПЦРК-1 (ТУ 48-4-234-84). С помощью ситового анализа был определен гранулометрические состав исходного порошка циркония марки ПЦРК-1. Ситовой анализ проводили на анализаторе ситовом вибрационном АСВ-300 методом сухого рассева. Для рассева использовали набор сит с отверстиями диаметра 20, 40, 125, 250, 500 мкм и 1 мм. Масса исходной навески для рассева составляла 400 - 500 г. Встряхивание осуществляли в течение 30 - 60 мин. Для взвешивания использовали аналитические весы AND HR-250AZ. Рассчитывали выход каждой фракции и строили дифференциальную и интегральную кривую фракционного состава. Суммарный выход продукта сравнивали с массой исходной навески, результат для обработки принимали при разнице между начальной и конечной массами менее 3 %.

Гранулометрический состав исходного образца представлен в таблице 1.

Таблица 1

Гранулометрический состав исходного образца порошка циркония марки ПЦРК-1

Фракции, мкм	**Дифференциальный выход продукта, % масс.**	**Интегральный выход продукта, %**
-20	0,7	0,7
-40 +20	48,3	49
-125 +40	51	100
-250 +125	0,2	100
-500 +250	0	100
-1000 +500	0	100
+1000	0	100

На рисунке 1 представлен гранулометрический состав исходного образца порошка циркония марки ПЦРК-1.

Основная фракция образца порошка циркония ПЦРК-1 до измельчения относится к классу крупности (+20)…(–125) мкм и суммарно составляет 99,3 %. Выход во фракцию (–20) мкм составил 0,7 %.

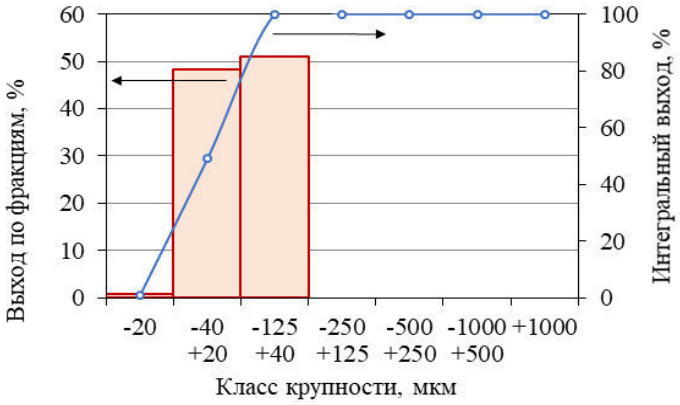


Рис. 1 Гранулометрический состав исходного образца порошка циркония марки ПЦРК-1

Гидрирование образца порошка циркония марки ПЦРК-1 проводили во вращающейся трубчатой печи Nabertherm. Условия проведения эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

Параметры процесса гидрирования

Параметры	**Гидрирование**
Материал трубы	Кварц
Температура, °С	270
Расход H_2, л/мин	2 - 4
Расход Ar в процессе удаления воздуха, л/мин	0,5
Частота вращения трубы, об/час	1000

Результаты. Результаты рентгенофазового анализа исходного образца порошка циркония марки ПЦРК-1 и его гидрида, полученного в результате гидрирования представлены в таблице 3.

Таблица 3

Фазовый состав образцов исходного порошка циркония марки ПЦРК-1 и его гидрида, полученного в результате гидрирования

	ПЦРК-1, исходный	**ПЦРК-1, после гидрирования**
Фаза	%	%
Zr	78	12
ZrH_2	16	88
ZrH	6	-

Из таблицы 3 следует, что при приведенных в таблице 2 условиях гидрирования порошка циркония марки ПЦРК-1 после гидрирования образуется продукт, содержащий 88 масс. % гидрида циркония (ZrH_2). Этот факт говорит о высокой степени гидрирования порошка циркония марки ПЦРК-1 при заданных условиях.

В таблице 4 представлены полученные результаты ситового анализа порошка циркония марки ПЦРК-1 после гидрирования.

Таблица 4

Ситовой анализ порошка циркония марки ПЦРК-1 после гидрирования

Фракции, мкм	**Гидрирование**
+40	3
-40 +20	88,8
-20	8,2
Итого	100

Из представленных результатов следует, что после гидрирования основная фракция образца порошка циркония марки ПЦРК-1 относится к классу крупности (+20)…(–40) мкм и суммарно составляет 88,8 %, и по сравнению с исходным порошком (48,3 %), увеличилась в 1,5 раза

Заключение. Были получены гидриды порошка циркония марки ПЦРК-1 и исследованы их гранулометрический и фазовый составы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Айзенкольб Ф. Успехи порошковой металлургии. - М.: Металлургия, 1969. – 540 с.
2. Калиш Г. Получение порошка циркония // Металлургия, обработка и области применения циркония. - М.: Иностр. лит-ра, 1954. – № 8 – 33 с.

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАЗУТА НЕФТИ КРАПИВИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. Аникина, А.Д. Арышева
Научный руководитель: к.х.н. Т.В. Чешкова
Институт Химии Нефти СО РАН
Россия, г. Томск, пр. Академический, 4, 634050
E-mail: arysheva.a.d@gmail.com

HIGH-MOLECULAR COMPOUNDS OF OIL FUEL OIL KRAPIVINSKY DEPOSIT

A.A. Anikina, A.D. Arysheva
Scientific Supervisor PhD. T.V. Cheshkova
Institute of Petroleum Chemistry, Russia, Tomsk, Academic str., 4, 634050
E-mail: arysheva.a.d@gmail.com

***Abstract**. A comparative study of the composition and structure of high molecular weight components of oil fuel oil Krapivinsky deposits. Similarities and differences in their structural group composition were revealed before and after thermolysis. It is shown that the effect of temperature leads to a change in the structure of resins and asphaltene fuel oil. The revealed differences are most likely related to the architecture of the molecules of the starting asphaltenes.*

Введение. В последние годы в связи со стабилизацией объема добычи и снижением темпов прироста запасов легких нефтей возрастает интерес к изучению состава, свойств и поиску путей переработки тяжелого нефтяного сырья, а также тяжелых нефтяных остатков различного углеводородного сырья. Особенность такого сырья заключается в высоком содержании гетероатомных высокомолекулярных компонентов (смол, асфальтенов), что делает затруднительным их переработку. Для решения этой проблемы необходимо накопление информации о химической природе и физико-химических свойствах тяжелых нефтяных остатков в процессе термического воздействия. Для изучения их свойств и состава прибегают к множествам методам исследования [1].

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования был взят мазут нефти Крапивинского месторождения, расположенного на территории Каргасокского района Томской области. Нефть Крапивинского месторождения относится к нефтям метанового типа. Термолиз проведен в закрытой автоклаве при 450°С в течение 1 ч в инертной среде. В результате получаются жидкие, газообразные и твердые продукты. Жидкие продукты характеризуются максимальным выходом. После проведения термолиза продуктов мазута получили: кокс - 16,41%, жидкие продукты – 51,63% и газ - 31,96%. Для разделения нефти и жидких продуктов термолиза на асфальтены, смолы и масла использовали стандартную методику, которая соответствует ГОСТ 11858-66 [2]. Смолы и асфальтены, выделенные из исходного мазута и продуктов его крекинга, исследовали с помощью ИК-спектроскопии иструктурно-группового анализа (СГА) по методике, разработанной в ИХН СО РАН и основанной на совместномиспользовании результатовопределения элементного состава, средних молекулярных масс и данных ПМР- спектроскопии [3, 4].

Результаты. По данным ИК-спектроскопии в составе исходных и после термолиза высокомолекулярных соединений мазута Крапивинской нефти присутствуют алифатические, ароматические и гетероорганические соединения. На наличие алифатических структур указывают полосы поглощения характерные для валентного (2852 и 2920 см$^{-1}$) и деформационного (1441,1374 см$^{-1}$) колебания С–Н в алифатических группах. О присутствии ароматических соединений свидетельствуют полосы поглощение характерные для деформационного колебания С=С в бензольном кольце (1593 см$^{-1}$) и полосы «ароматического триплета» (866, 810, 750 см$^{-1}$). Различия между смолами и асфальтенами наблюдаются в составе гетероорганических соединений в асфальтенах исходных и после термолиза установлены кислород и серосодержащие структуры. На наличие кислородных соединений указывают полосы поглощения, характерные для связанных ОН-групп (3441 см$^{-1}$). Среди сернистых соединений присутствует сульфоксиды (S=O 1058, 1030 см$^{-1}$). В составе смол исходного мазута и мазута после термолиза кислородные соединения представлены алифатическими кислотами (1728 см$^{-1}$), альдегидами и/или кетонами (1702см$^{-1}$). Также, в спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные для связанных ОН-групп (3274 и 3261 см$^{-1}$), и полосы, которые свидетельствуют о наличии первичных и вторичных спиртов (1072 и 1123; 1123см$^{-1}$). В ИК-спектре исходных смол присутствуют полосы поглощения 1286 и 1273 см$^{-1}$, свидетельствующие о наличии простых эфиров. В ИК-спектре смол после термолиза появляется полоса поглощения связи С=Ов амидах (1650 см$^{-1}$).

По данным структурно-группового анализа асфальтенов исходных и после их термолиза следует, что при повышении температуры термолиза уменьшается молекулярная масса асфальтенов и происходит изменение их структуры. В составе средних молекул снижается количество структурных блоков (с m_a = 3.09 до m_a =1.85), размеры которых становятся меньше (С*). По расчетным данным в исходных асфальтенах структурный блок состоит из трех ароматических (Ка *) и пяти нафтеновых циклов (Кн *), образующих единую полисопряженную систему, состоящую из восьми циклов (Ко *). С ростом температуры проведения процесса общая цикличность структурных блоков средних молекул асфальтенов падает (с 8.0 до4.7), главным образом, за счет уменьшения числа насыщенных колец (с 4.8 до 3.8). Число ароматических циклов остается практически неизменным (3.0 против 3.3). Это свидетельствует о том, что происходит деструкция нафтеновых циклов, которая сопровождается уменьшением числа атомов углерода в парафиновых фрагментах (Сп *) структурного блока средних молекул (с 1.48 до 0.44). В структурных блоках средних молекул образцов асфальтенов и термолизованных асфальтенов алкильные заместители представлены, в основном, метильными группами (Сп * = Сγ).

По данным структурно-группового анализа смол исходных и после их термолиза следует, что при повышении температуры термолиза уменьшается молекулярная масса смол и также происходит изменения в их структуре. В составе средних молекул не изменяется количество структурных блоков, но их размеры становятся меньше (С*). По расчетным данным в исходных смолах структурный блок состоит из одного ароматического (Ка *) и трех нафтеновых циклов, которые образуют единую полисопряженную систему, состоящую из 4 циклов (Ко *). После проведения термолиза общая цикличность структурных блоков средних молекул не изменяется, вследствие того, чтоувеличивается число ароматических циклов (от 1 до 2), это свидетельствует о том, что после термолиза вбольшей степени происходит деструкция нафтеновых циклов. Изменяется и их природа. В структурных блоках

средних молекул образцов исходных смол и смол после термолиза алкильные заместители представлены, в основном, длинными (Сп*=4.27), преимущественно линейными или слаборазветвленными (С γ */С п *×100% = 41 %) парафиновыми цепями.

Таблица 1

Структурно-групповой анализ мазута КН

Образец	Mm (aum)	Количество в средней молекуле												
		Структ-урных блоков	Атомов углерода			Структурных фрагментов								
		m_a	**C**	C_a	$C_н$	$C_п$	$К^*_о$	$К^*_а$	$К^*_н$	**C***	$C^*_п$	$C^*_α$	$C^*_γ$
Асфальтены исходные	1408	3,09	97,73	42,66	50,51	4,56	8,21	3,38	4,83	31,67	1,48	4,80	1,48
Асфальтены термолизата	555	1,85	37,68	20,92	15,95	0,81	6,53	2,65	3,88	20,34	0,44	3,46	0,44
Смолы исходные	400	1,13	26,47	6,77	14,49	5,21	4,39	1,32	3,07	23,40	4,60	3,08	2,30
Смолы термолизата	187	1,49	29,54	12,39	10,8	6,35	3,79	2,00	1,79	19,89	4,27	3,61	1,27

Заключение. В результате проведенных исследований установлен количественный и качественный состав смолисто-асфальтеноых компонентов исходного мазута Крапивинской нефти и проведен его термолиз, в результате которого наблюдается незначительное снижение содержания смол (за счет их деструкции) и увеличение количества асфальтенов. На основании данных ИК-спектроскопии определено, что основными фрагментами смолисто-асфальтеновых компонентов являются алифатические, ароматические и гетероорганические соединения. После термолиза алифатические и ароматические соединения сохраняются, меняется состав гетероорганических соединений.

По данным структурно-группового анализа наблюдаются изменения в структурных блоках асфальтенов после термолиза, уменьшается их молекулярная масса и снижается количество структурных блоков. В составе средних молекул смол после термолиза не изменяется количество структурных блоков, но их размеры становятся меньше

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергиенко С. Р., Таимова Б. А., Талалаев Е. И. Высокомолекулярные неуглеводородные соединения нефти. – М.: Наука, 1979.– 269 с.
2. Бейко О.А., Головко А.К., Горбунова Л.В. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. - Новосибирск: Наука СО, 1998. – 288 с.
3. Камьянов В.Ф., Филимонова Т.А., Горбунова Л.В., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. и др. Химический состав нефтей Западной Сибири. – Новосибирск: Наука СО, 1988. – 288 с.
4. Камьянов В.Ф., Большаков Г.Ф. // Нефтехимия. – 1984. – Т. 24., № 4. –443 с.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ГРУППОВОГО СОСТАВА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА ОСНОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

С.Б. Аркенова, А.А. Орешина, Г.Ю. Назарова
Научный руководитель: профессор, д.т.н. Е.Н. Ивашкина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050,
E-mail: arkenova19@gmail.com

THE METHOD OF CALCULATING THE GROUP COMPOSITION OF A VACUUM GAS OIL BASED ON THE RESULTS OF DETERMINING ITS PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

S.B. Arkenova, A.A. Oreshina, G.Y. Nazarova
Scientific adviser: professor, Dr. E.N. Ivashkina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, 634050,
E-mail: arkenova19@gmail.com

Abstract. *The given paper proposes a method for calculating the group composition of vacuum gas which is used as catalytic cracking feedstock oil. This method describes the dependency of feedstock, density and viscosity on fractional composition. Absolute error of calculations for such indicators as the content of saturated hydrocarbons, aromatic hydrocarbons and resins does not exceed 5.0% wt. To increase adequacy of the method, it is necessary to expand the database by additional laboratory studies of samples.*

Введение. Современное состояние нефтеперерабатывающей промышленности в мире ориентировано на повышение качества выпускаемых нефтепродуктов и эффективности переработки нефти. Одним из основных и быстро развивающихся процессов глубокой нефтепереработки, как в России, так и за рубежом, является каталитический крекинг, благодаря которому из вакуумных газойлей и другого остаточного нефтяного сырья получают жирные непредельные углеводородные газы и компоненты высококачественного автомобильного бензина и дизельного топлива, соответствующих высоким международным стандартам.

Одним из направлений в области усовершенствования технологий и повышения эффективности процессов глубокой переработки нефти, является разработка и применение математических моделей. Для того, чтобы модель с высокой адекватностью описывала сложный многокомпонентный процесс с участием высокомолекулярных углеводородов при прогнозировании углеводородного состава бензинов и газов крекинга, необходим учет при моделировании группового состава сырья и реакционной способности углеводородов. Вместе с тем, создание адекватной модели каталитического крекинга усложняется трудностью идентификации групп углеводородов тяжелого нефтяного сырья и отсутствием регулярных исследований по определению группового состава сырья крекинга.

Поэтому особую актуальность приобретает разработка надежной методики расчета группового состава (содержания парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов) тяжелой нефтяной фракции сырьевого потока каталитического крекинга на основании регулярных химических анализов, проводимых в лабораториях НПЗ (фракционный состав, плотность, вязкость и т.д.). Существуют разные

методы расчета для определения физико-химических характеристик, структурно-группового и группового состава нефтяных фракций [1-3]. Такие методы основаны, по большей части, на корреляционных зависимостях и имеют ряд ограничений по диапазону применения. На сегодняшний день наиболее известными и используемыми методами определения групповых характеристик тяжелых нефтяных фракций являются: TOTAL, n-d-M метод, метод API, расчет K-фактора [4].

В данной работе предложен комбинированный метод расчета группового состава вакуумного газойля (ВГ), направляемого на переработку в реактор каталитического крекинга в зависимости от фракционного состава сырья, плотности и вязкости. Основные этапы расчета выбраны на основании методики API . При этом, молекулярная масса рассчитана по формуле, предложенной Б.П. Войновым [5], а показатель преломления рассчитан на основе корреляции TOTAL [4].

Методы исследования. В работе были использованы следующие экспериментальные методы:

1) жидкостно-адсорбционный хроматографический метод анализа с применением силикагеля марки АСКГ (размер зерен 0,2–0,5 мм) для разделения вакуумного газойля на смолы, насыщенные и ароматические углеводороды;
2) криоскопический метод с применением лабораторного оборудования КРИОН-1 для определения молекулярной массы вакуумного газойля;
3) ГОСТ 3900-85 «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности» для определения плотности вакуумного газойля.;
4) ГОСТ 33-2016 «Нефть и нефтепродукты. Определение кинематической и динамической вязкости» для определения вязкости вакуумного газойля.

Результаты. Результаты лабораторных исследований вакуумного газойля процесса каталитического крекинга, а также сопоставление группового состава, полученного расчетным путем с лабораторными результатами, представлены в таблице 1.

Ниже представлен алгоритм пересчета группового состава сырья каталитического крекинга по разработанной методике (рис.1).

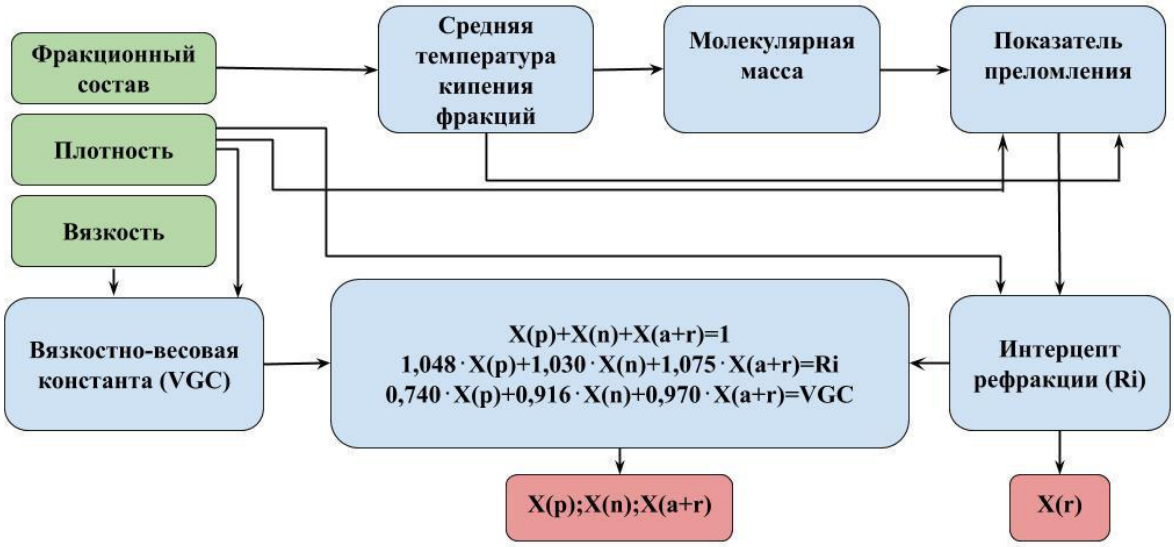


Рис. 1. Алгоритм расчёта группового состава сырья каталитического крекинга: xp , xn , xa+r – мольные долевые концентрации парафиновых, нафтеновых и смолисто-ароматических углеводородов

Таблица 1

Основные физико-химические показатели сырья процесса каталитического крекинга и адекватность расчетной методики по определению группового состава ВГ

Показатель	Сырье 1			Сырье 2			Сырье 3		
Фракционный состав Начало кипения, °С 10%, °С 50%, °С 90%, °С Конец кипения, °С	 314,5 370,5 433,5 500 541			 323 364 425 490 537			 317 354,5 421 492,5 541		
Молекулярная масса, г/моль	341,3			342,1			338,5		
Плотность при 20 °С, г/см^3	0,8898			0,8931			0,8870		
Вязкость при 100 °С, с/см^3	6,319			5,823			5,689		
Групповой состав	Эксп.	Расчет.	Δ, % мас.	Эксп.	Расчет.	Δ, % мас.	Эксп.	Расчет.	Δ, % мас.
- насыщенные углеводороды, % мас.	56,8	60,9	4,1	57,7	56,9	0,8	61,6	60,3	1,3
- ароматические углеводороды, % мас.	40,5	36,6	3,9	39,7	39,9	0,2	35,4	37,2	1,8
- смолистые компоненты, % мас.	2,7	2,5	0,2	2,6	3,1	0,5	3,0	2,4	0,6

Заключение. Таким образом, абсолютная погрешность расчетов по таким показателям, как содержание насыщенных углеводородов, ароматических углеводородов и смол не превышает 5,0 % мас. Для повышения адекватности расчетной методики по определению группового состава тяжелой фракции сырья каталитического крекинга на основании данных о фракционном составе и плотности необходимо расширение базы данных с отбором проб и проведением дополнительных исследований сырья процесса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Riazi M. R., Daubert T. E. Characterization parameters for petroleum fractions // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1987. – Vol. 26. – P. 755–759.
2. Albahri T.A. Developing correlations for the properties of petroleum fuels and their fractions // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Vol. 315. – P. 113–125.
3. Guilyazetdinov L. P. Structural Group Composition and Thermodynamic Properties of Petroleum and Coal Tar Fractions // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 1995. – Vol. 34. – P. 1352–1363.
4. Задегбейджи Р. Каталитический крекинг в псевдоожиженном слое катализатора. Справочник по эксплуатации, проектированию и оптимизации установок ККФ: пер. с англ. яз. 3-го изд; под ред. О.Ф. Глаголева. – СПб.:ЦОП «Профессия», 2014. – 384 с.
5. Ахметов С.А., Аль-Окла В.А. Моделирование и инженерные расчеты физико-химических свойств углеводородных систем. Учебное пособие. – Уфа: РИО РУНМЦ МО РБ, 2003. – 160 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИКРОЛЕГИРОВАНИЯ ИТТРИЕМ НА СТРУКТУРУ СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Al

А.А. Белгибаева, Н.И. Каракчиева, Р.Ш. Еркасов
Научный руководитель: профессор, д.ф-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, 634050
E-mail: bayan_05.06@mail.ru

STUDYING THE INFLUENCE OF YTTRIUM MICROLEGAGING ON THE STRUCTURE OF THE Ti-Al SYSTEM ALLOY

A.A. Belgibayeva, N.I. Karakchieva, R.Sh. Erkasov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: bayan_05.06@mail.ru

Abstract. *The method of obtaining material based on the Ti-Al-Y system through the synthesis of hydrides is considered. The formation of thermodynamically stable intermetallic phases of compositions Ti_3Al, TiAl have been established. The study results with TEM are consistent with those of X-ray analysis, from which it follows that a considerable amount Sc is dissolved in the intermetallic phase forming solid solutions.*

Введение. Один из «молодых» методов порошковой металлургии является гидридный метод [1]. Гидридная технология – новая экологически чистая технология получения сложных функциональных материалов. Достоинством метода является относительная дешевизна, применение тугоплавких материалов, а также получение материалов с высокой чистотой. Образование сплавов металлов можно осуществлять легче из гидридов, чем из самих металлов, поскольку химические связи в гидридах менее прочные, чем связи в структурах металлов.

Одним из перспективных РЗЭ для введения в алюминиевые сплавы является иттрий [2]. Его влияние на алюминиевые сплавы изучено не до конца, но на данном этапе ясно, что путем образования дисперсоидов с алюминием он также является барьером для рекристаллизации. Исследования влияния иттрия на упрочнение показывают, что иттрий является эффективным упрочнителем титана и его сплавов. Добавка более 0,5 % Y заметно повышает прочность титана при комнатной температуре. Хорошие прочностные характеристики будут у сплава, содержащего около 10 % Y. Этот сплав можно будет успешно использовать для работы при температурах выше 400 ^{0}C. Добавка 0,3 % Y повышает предел прочности при 20 и 300 ^{0}C. Изучение микроструктуры сплавов показало, что такое влияние иттрия можно, по-видимому, обьяснить его модифицирующим действием и повышением температуры плавления эвтетики [3]. Не вызывает сомнения резкое измельчение основы сплава и фазовых составляющих при введении иттрия и других РМЗ.

Целью данной работы было изучить влияние микролегирования иттрия на структуру интерметаллидных титановых сплавов, полученных по «гидридной технологии».

Экспериментальная часть. Содержание компонентов соответствовало стехиометрическому составу по фазовой диаграмме системы Ti:Al=1:1 для получения интерметаллидных фаз γ-TiAl [4]. За основу сплава принята система Ti-Al с 2 ат. % добавками Y.

В качестве исходных материалов применяли металлические порошки титана (ПТЭМ-1) и алюминия (АСД-4) дисперсностью 100-150 мкм, а также металлические иттрий. Навеску металла, образующего гидрид, засыпали в кварцевую лодочку и помещали в проточную печь для отжига в токе водорода, используя генератор водорода QL500. Программированный нагрев проводили до температуры образования соответствующего гидрида. Полученные гидриды соответствующих металлов смешивали с нанодисперсным порошком алюминия (средний размер частиц (115 ± 10) нм, значение удельной поверхности (19 ± 3) $м^2/г$, содержание алюминия – (80 ± 0,6) и прессовали при нагрузке 5,3 $т/см^3$. На выходе заготовка представляла собой цилиндр в форме таблетки с насыпной плотностью в среднем 3 $г/см^3$ для всех составов.

Электронно-микроскопические исследования микроструктуры TiAl-Y образцов были выполнены на ПЭМ «JEM-2100F» при ускоряющем напряжении 200 кВ с приставкой «JEOL» для энергодисперсионного спектрального анализа. Фазовый анализ системы TiAl-Y проводили методом РФА на ДРОН4 – 07, который был модифицирован к цифровой обработке сигнала. Съемки производились на медном излучении (Ka) по схеме Брегга–Бретано с шагом 0.020, временем экспозиции в точке 1 сек и в угловом диапазоне 10° – 86°. Напряжение на рентгеновской трубке составляло 30 кВ, ток пучка 25 мА. Идентификация фаз и количественное содержание фаз осуществлялось методом Ритвельда [5].

Результаты. Результаты РФА показали, что в образце присутствуют следующие фазы: 70,3% фазы $Ti_{1,5}Al_{2,5}$ (пространственная группа P/mmm) с параметрами решетки a = 4,0040 Å, b = 4,0049 Å, c = 4,0710 Å, размером ОКР (65 ± 5) Å; 18,3% фазы Ti_3Al, имеющая объёмно-центрированную решётку тетрагональной сингонии с параметрами a = b = 5,7661 Å, c = 4,6371 Å, пространственная группа P63/mmc и размером ОКР (134 ± 5) Å; 8,6% фазы Al с параметрами решётки a = b = c = 4.0311 Å, пространственная группа Fm-3m, размер ОКР (66±5) нм; 1,4% фазы α-Ti гексагональной сингонии с параметрами a = b = 2.9186 Å, c = 4,6006 Å, пространственная группа P63/mmc, размер ОКР составляет (31 ± 5) Å; 1,2% алюминида титана состава TiAl тетрагональной сингонии (пространственная группа P4/mmm) с параметрами решетки a = b = 2,7453, c = 5.3402 Å и размером ОКР (40 ± 5) Å; 0,3% Y с параметрами решетки a = b = 3,6689, c = 5.7302 Å, пространственная группа P63/mmc и размером ОКР (67 ± 5) Å.

Проведенный энергодисперсионный анализ показал, что серые области – это зерна матрицы на основе Ti-Al, а отдельные округлые черные частицы соответствуют частицам скандия, титана и алюминия. Их средний поперечный размер может достигать до 2 мкм (рис. 1). Известно, что иттрий не распределяется по объему сплава, а растворяется в интерметаллидных фазах образуя твердые растворы.

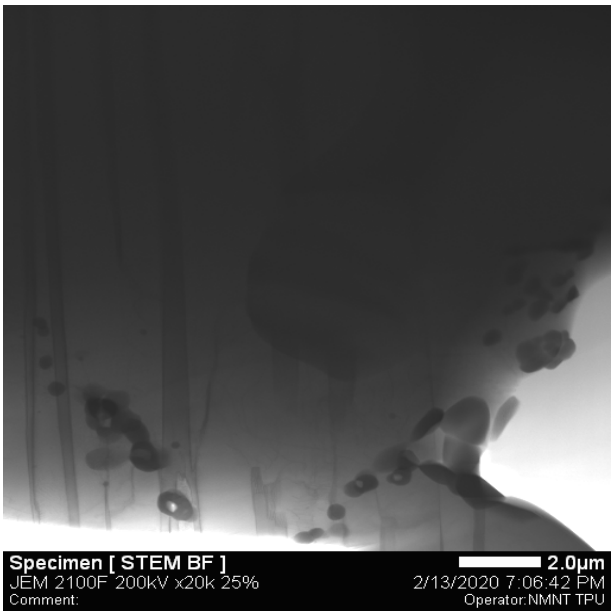


Рис. 1. ПЭМ изображение в режиме фазового контраста

Заключение. Результаты рентгеноспектрального анализа позволили доказать получение в γ-TiAl сплаве трехфазной структуры преимущественно с интерметаллидными фазами TiAl, Ti_3Al и Y в составе сплава. Результаты исследования с ПЭМ согласуются с данными рентгенофазового анализа, из которых следует, что незначительное количество Sc растворяется в интерметаллидных фазах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долуханян С.К., Алексанян А.Г., Шехтман В.Ш., Манташанян А.А., Маилян Д.Г., Тер-Галстанян О.П. Новый метод получения сплавов на основе переходных металлов // Химический журнал Армении. – 2007. – Т. 60., № 4. – С. 545–559.
2. Ри Хосен, Ри Э.Х., Химухин С.Н., Калугин М.Е. Влияние температурных режимов плавки и легирования сплавов алюминия на свойства отливок // Литейное производство. – 2010. №8. – С. 7-8.
3. Илларионов А.Г. Влияние микродобавок хрома, гафния и иттрия на структуру и свойства жаропрочного титанового сплава ВТ18У // Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. – 2017. № 3. – С. 15-22.
4. Белгибаева А.А., Еркасов Р.Ш., Курзина И.А., Каракчиева Н.И., Сачков В.И., Абзаев Ю.А. Получение высокопрочных сплавов системы TI-Al «гидридной» технологией» // Новые материалы и технологии : Труды Междунар. конференции молодых ученых. – Барнаул, 2018. – С. 62-67.
5. Yu. A. Abzaev, V. V. Syzrantsev, S. P. Bardakhanov. Simulation of the Structural State of Amorphous Phases in Nanoscale SiO2 Synthesized via Different Methods // Physics of the Solid State. – 2017. – V. 59., № 9. – P. 1874–1878.

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СЛОЯ МОЛЕКУЛ ДНК-АПТАМЕРА НА ПОВЕРХНОСТИ ЗОЛОТОГО ЭЛЕКТРОДА

Е.А. Большевич
Научный руководитель: к.х.н. А.В. Шабалина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: shabalinaav@gmail.com

STUDY OF THE STABILIRY OF THE DNA-APTAMER LAYER ON THE GOLD ELECTRODE

E.A. Bol'shevich
Scientific Supervisor: PhD. A.V. Shabalina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: shabalinaav@gmail.com

Abstract. *Stability of the DNA-aptamer layer on the golden electrode surface was studied under potentiostatic treatment. It was found that both anodic and cathodic polarizations led to the layer destruction. But the destruction nature under positive and negative potential influence was different for the LC-18 aptamer.*

Введение. ДНК-аптамеры – это химически синтезируемые одноцепочечные молекулы ДНК, способные высокоспецифично связываться с молекулами-мишенями. Биосенсоры на основе аптамеров называют аптасенсорами. Электрохимические сенсоры – аптасенсоры с электрохимической регистрацией сигнала – включают в себя как преимущества электрохимических методов анализа (высокая чувствительность, экспрессность, простота практической реализации, невысокая стоимость), так и преимущества применения аптамеров – специфичность связывания конкретных мишеней [1].

При создании электрохимических аптасенсоров, слой молекул ДНК-аптамеров наносится на поверхность индикаторного электрода (золотого или углерод-содержащего). При взаимодействии молекул ДНК-аптамеров с их мишенями, состав поверхности электрода меняется. Это влияет на сигнал, который в электрохимических методах исследования очень чувствителен к состоянию границы раздела электрод/раствор. Таким образом, состояние слоя молекул аптамера на поверхности является очень важным для работы аптасенсора [2].

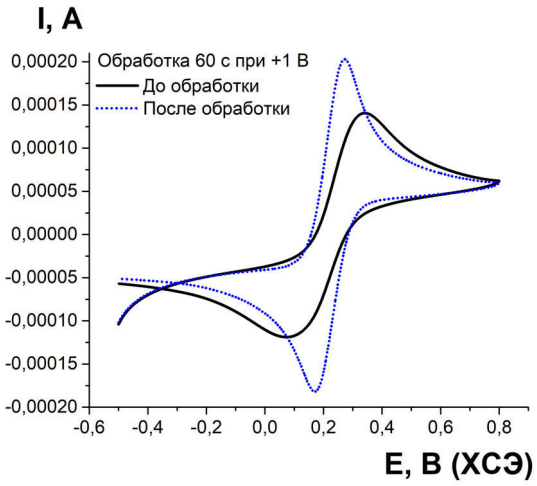
Важными характеристиками слоя ДНК-аптамера на поверхности электрода являются не только заполнение поверхности и воспроизводимость структуры слоя, но также стабильность слоя в условиях проведения анализа [3]. В данной работе для проверки устойчивости аптамерного слоя к изменению потенциала электрода, были проведены эксперименты с потенциостатической обработкой аптасенсора.

Экспериментальная часть. Электрохимические измерения проводились на электрохимической станции CH 660 (CH Instruments, США) в трёх-электродной ячейке с хлорид-серебряным (ХСЭ) электродом сравнения (1 M KCl) и платиновым вспомогательным электродом. Индикаторным электродом служил золотой дисковый электрод с нанесенным слоем ДНК-аптамера LC-18, специфичного к онкомаркеру рака легкого (предоставлен ФИЦ КНЦ СО РАН, описан ранее в [4]). Фоновым электролитом служил фосфатный буферный раствор с pH=7,4 (PBS), в качестве редокс-

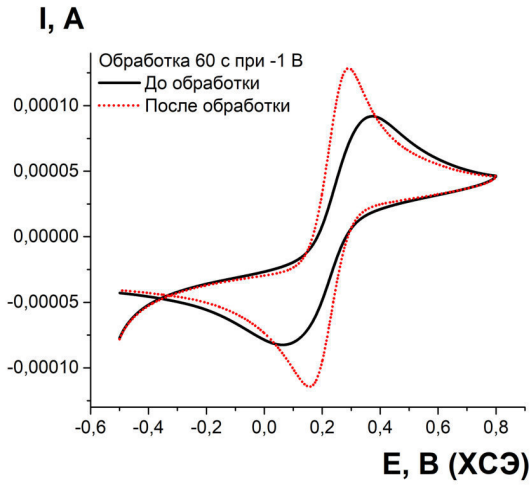
медиатора использовалась пара гексацианоферратов (II, III) калия (0,025 М). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировались при скорости изменения потенциала 30 мВ/с. Спектры электрохимического импеданса (СЭИ) снимались при потенциале редокс-пары (рассчитывался по ЦВА), с амплитудой 10 мВ и с изменением частоты в диапазоне 1-100000 Гц. Потенциостатическая обработка проводилась при потенциалах в +1 В и –1 В, в течение 60 с.

Результаты. На рисунке 1 приведены результаты ЦВА для электродов до и после потенциостатической обработки. Присутствие биологических молекул на поверхности электрода частично блокирует доступ молекулам редокс-медиатора. Это снижает тои пиков взаимного электропревращения пары $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$. Видно, что после потенциостатической обработки происходит увеличение пиков электропревращения редокс-медиатора, что предположительно указывает на разрушение изолирующего слоя ДНК-аптамеров на поверхности электрода. Однако, по данным СЭИ, представленным на рисунке 2, заметно, что после разрушения аптамерного слоя при –1 В, годограф импеданса меняет форму начального участка (см. вставку на рисунке 2б). Полукруглая часть превращается в два полукруглых не до конца прописанных фрагмента. Это говорит об изменении механизма переноса заряда в приповерхностном слое электрода. Возможно, слой разрушился за счет разрыва химических связей в аптамере, и полученные продукты частично остались на поверхности электрода.

Такого изменения формы не наблюдается для годографа импеданса электрода после анодной обработки. В этом случае, либо произошла десорбция аптамера с поверхности (известно, что десорбция алкантиолов с поверхности золотого электрода обычно происходит в катодной области), либо разрушение молекул аптамера с полной десорбцией продуктов распада.

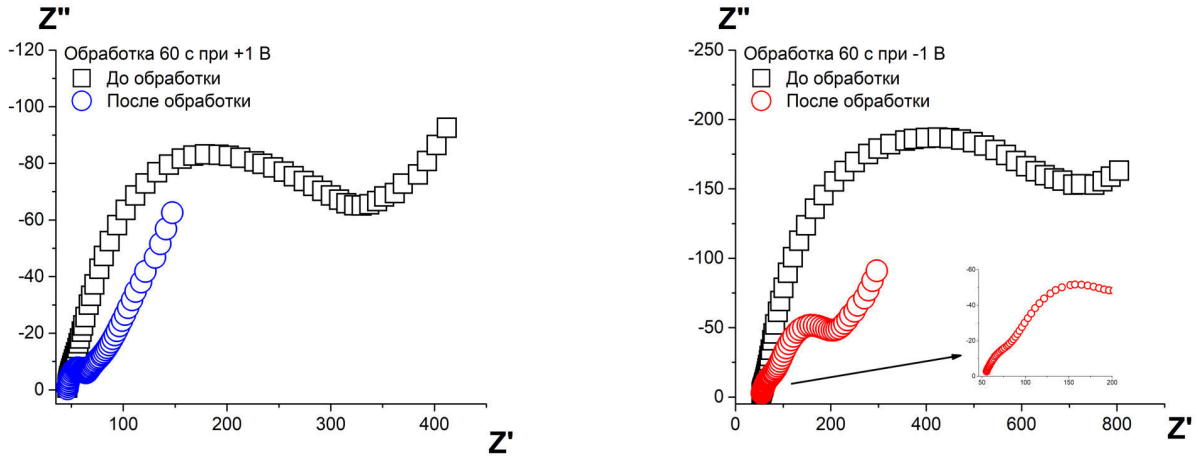


а



б

Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, полученные в 0,025 М растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в PBS (pH7,4), для золотых электродов с слоем ДНК-аптамера LC-18 до и после 60 с потенциостатической обработки при +1 В (а) и при –1 В (б)



а б

Рис. 2. Годографы импеданса, зарегистрированные в 0,025 М растворе $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ в PBS (pH7,4), для золотых электродов с слоем ДНК-аптамера LC-18 до и после 60 с потенциостатической обработки при +1 В (а) и при –1 В (б)

Заключение. По результатам проведенной работы можно сделать вывод, что слой ДНК-аптамера LC-18, подвержен деструкции при потенциостатической обработке при положительном и отрицательном потенциалах индикаторного электрода. Показано, что механизмы деструкции различны для анодной и катодной обработки. Предположительно, при катодной обработке происходит химическое разрушение связей в молекулах аптамера с неполной десорбцией продуктов, а при анодной – отделение аптамера от поверхности электрода. Для более детального изучения механизма разрушения слоя ДНК-аптамера LC-18 необходимы дальнейшие более глубокие исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang H., Li H., Huang Y., Xiong M., Wang F., Li C. A label-free electrochemical biosensor for highly sensitive detection of gliotoxin based on DNA nanostructure/MXene nanocomplexes // Biosensors and Bioelectronics. – 2019. – V. 142, 111531. – P. 1–7.
2. Lorenzo-Gomez R., Miranda-Castro R., de-los-Santos-Alvarez N., Lobo-Castanon M.J. Electrochemical aptamer-based assays coupled to isothermal nucleic acid amplification techniques: New tools for cancer diagnosis // Current Opinion in Electrochemistry. – 2019. – V. 14. – P. 32–43.
3. Shabalina A., Sharko D., Matushina L., Ezhov D. Development of electrochemical sensor based on aptamer specific to lung cancer tumor marker // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – V. 1145, 012034. – P. 1–7.
4. Zamay G., Kolovskaya O., Zamay T., Glazyrin Y., Krat A., Zubkova O., Spivak E., Wehbe M., Gargaun A., Muharemagic D., Komarova M., Grigorieva V., Savchenko A., Modestov A., Berezovski M., Zamay A. Aptamers selected to postoperative lung adenocarcinoma detect circulating tumor cells in human blood // Molecular Therapy. – 2015. – V. 23. – P. 1486–1496.

ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ, СПОСОБНЫХ ОБРАЗОВЫВАТЬ ПЛЕНКИ TiO_2

А.А. Бузаев, А.О. Рогачева
Научный руководитель: профессор, д.т.н. В.В. Козик
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: buzaev92@icloud.com

THE EFFECT OF COMPONENT COMPOSITION ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOLUTIONS CAPABLE OF FORMING TiO_2 FILMS

A.A. Buzaev, A.O. Rogacheva
Scientific Supervisor: Prof., Dr. V.V. Kozik
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: buzaev92@icloud.com

Abstract. *In this study, we obtained TBT-based film-forming solutions using the sol-gel method. The effect of the content of TEOS, water, acid, and silver modifying additives on the maturation of tetrabutoxy titanium alcohol solutions and the stability of their rheological characteristics was studied. Studies on the maturation of tetrabutoxy titanium alcohol solutions were performed to optimize the composition of a stable solution for the synthesis of* TiO_2*-films.*

Введение. В настоящее время активно развиваются фотокаталитические методы борьбы с негативными изменениями в экологии. Привлекательность этих методов перед традиционными заключается в том, что для разрушения любых органических загрязнителей не требуются другие химические вещества, а в случае использования солнечного излучения не требуются и источники излучения. Большинство систем, используемых в качестве гетерогенных фотокатализаторов — это полупроводники. TiO_2 по сравнению с другими полупроводниковыми фотокатализаторами оказался более эффективен и более стабилен с течением времени. Кроме того популярность применения TiO_2 связана с доступностью его как действующего вещества, а также с повсеместно возрастающими экологическими проблемами, особенно в промышленно развитых странах [1].

Для повышения общей эффективности и рентабельности фотокатализаторов на основе TiO_2 их структуру легируют атомами d-металлов. За время изучения TiO_2 как фотокатализатора было опубликовано множество работ, в которых были использованы такие металлы как Cu, Co, Ni, Cr, Ru, Fe, Nb, Mo, Mn, V, Ag и другие [2]. Практически в каждом случае сообщалось о повышении фотоактивности TiO_2. Но в конечном итоге, заметно увеличить практическую эффективность TiO_2 путем легирования металлами не удалось, однако противоречивость литературных данных указывает на возможность существования оптимальных параметров синтеза образцов, при которых отрицательного влияния металлических примесей удастся избежать.

В настоящее время повышенное внимание исследователей привлекает метод золь-гель синтеза, который позволяет получать материалы пленочного типа, перспективные в задачах фотокатализа.

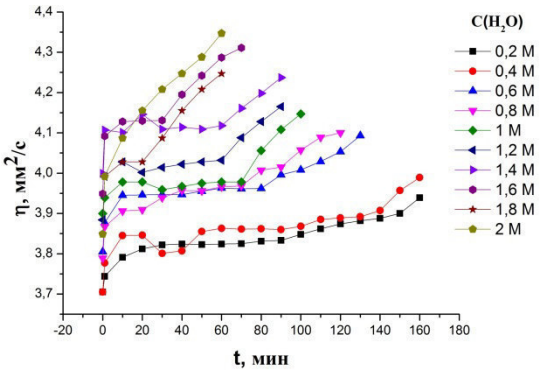
Актуальность применения золь-гель технологии для синтеза систем сложного состава очевидна: применение золь-гель метода позволяет тщательно оптимизировать качественный состав исходных пленкообразующих растворов и концентрационные соотношения входящих в них соединений. Важными параметрами при получении на основе алкоксидов стабильных во времени растворов, пригодных для синтеза пленок, являются кислотность среды и концентрация воды. В растворе алкоксид активно гидролизует с образованием гидроксопроизводных, конденсирующихся в гидроксоолиго– и гидроксополимеры различной молекулярной массы с трехмерными и тетрамерными структурными единицами циклического строения. Индикатором всех этих процессов является изменение вязкости растворов. Существенное влияние на вязкость оказывают природа растворителя, концентрация соли металла, а также второго пленкообразующего вещества – тетраэтоксисилана

В связи с этим целью настоящей работы являлось установить влияние содержания тетраэтоксисилана, воды, кислоты и модифицирующих добавок серебра на процессы созревания спиртовых растворов тетрабутокститана и стабильность их реологических характеристик.

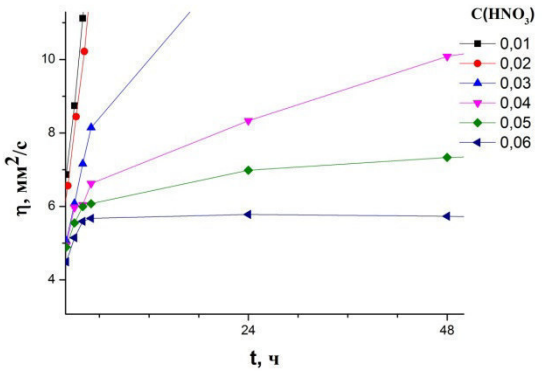
Экспериментальная часть. Пленкообразующие растворы для получения тонкопленочных и дисперсных материалов TiO_2 и TiO_2-SiO_2-Ag готовили на основе ТБТ ($Ti(OC_4H_9)_4$), ТЭОС ($Si(OC_2H_5)_4$), нитрата серебра, азотной кислоты и дистиллированной воды. Для приготовления всех пленкообразующих растворов брали одинаковый объем ТБТ – 0,35 мл (концентрация $Ti(OC_4H_9)_4$ в ПОР составляла 0,1 М). Концентрацию ТЭОС в растворе варьировали от 0,1 до 0,5 М, $AgNO_3$ – от 0,001 до 0,005 М, HNO_3 – от 0,01 до 0,06 М, H_2O – от 0,2 до 2 М. В качестве растворителя использовали бутиловый спирт марки ч.д.а. с содержанием воды 0,03 мас.%. Созревание пленкообразующих растворов осуществлялось при комнатной температуре.

Кинематическую вязкость пленкообразующих растворов измеряли с помощью стеклянного капиллярного вискозиметра типа ВПЖ-2, предназначенного для определения вязкости прозрачных жидкостей. Внутренний диаметр капилляра составлял 0,99 мм. Статистическую обработку результатов измерений проводили методом малой выборки по t-критерию Стьюдента с доверительной вероятностью 0,95.

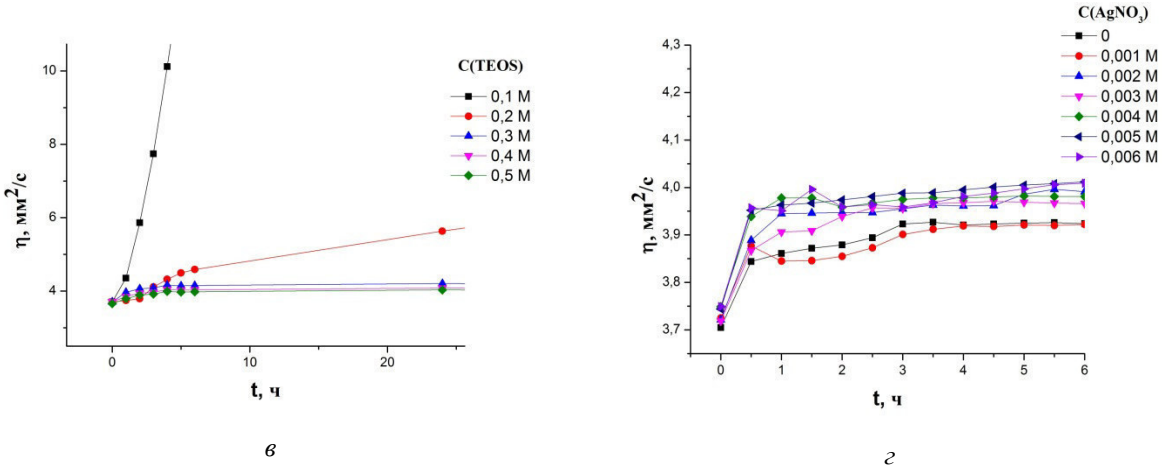
Результаты. На рис.1-а представлены кривые кинематической вязкости пленкообразующих растворов на основе ТБТ при различных концентрациях воды в растворе. Как видно из представленных зависимостей, увеличение концентрации воды в выбранном диапазоне приводит к существенному сокращению «времени жизни» полученных пленкообразующих растворов.



а



б



в *г*

Рис. 1. Изменение кинематической вязкости растворов на основе ТБТ в зависимости от изменения концентраций: а – H_2O; б – HNO_3; в – ТЕОС; г – $AgNO_3$

Исследование влияния кислотности среды на стабильность пленкообразующих растворов во времени представлено на рис.1-б. Анализ данных показал, что увеличение в них концентрации HCl от 0,01 до 0,03 М приводит к быстрому гелеобразованию – раствор становится непригодным для синтеза пленок. Установлено, что при концентрации азотной кислоты > 0,03 М происходит стабилизация вязкости исследуемых коллоидных систем. Кроме того, стабилизации вязкости пленкообразующего раствора на основе тетрабутокститита способствует введение в него тетраэтоксисилана в концентрации более 0,1 М (рис.1-в). Изменение концентраций нитрата серебра в выбраном диапазоне практически не влияет на стабильность вязкости растворов. Таким образом, установлено, что на стабильность спиртовых растворов тетрабутокститита существенное влияние оказывает концентрация воды, соляной кислоты, тетраэтоксисилана.

Заключение. Показано, что наиболее стабильны во времени пленкообразующие растворы с концентрацией воды 0,2 – 0,4 М и азотной кислоты 0,05 – 0,06 М, концентрацией TEOS более 0,1 М. Влияние нитрата серебра на стабильность растворов в выбранном диапазоне концентраций пренебрежимо мало. Проведенные исследования закономерностей влияния концентрации воды, кислоты, нитрата серебра и тетраэтоксисилана на процессы созревания спиртовых растворов тетрабутокститита позволили оптимизировать состав стабильного раствора для синтеза пленок.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №18-29-11037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козик В.В [и др.] Тонкопленочные функциональные материалы на основе оксидов полупроводников для сенсибилизированных солнечных элементов на органических красителях // Материалы, технологии и техника для освоения Арктики и Сибири: сборник тезисов III международной конференции. – г. Томск. –2019. – С. 20.
2. Composite TiO_2/fiberglass catalyst: Synthesis and characterization / A.N. Shamsutdinova [et al.] // Catalysis Communications. – 2017. – Vol. 89. – P. 64–68.

РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.П. Бурлуцкий
Научный руководитель: в.н.с., д.х.н. А.С. Потапов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: np-bur@mail.ru

VARIOUS METHODS FOR PRODUCING OF NEW LIGANDS BASED ON PYRAZOLE-CARBOXYLIC ACIDS

N.P. Burlutsky
Scientific supervisor: Leading researcher, Dr. A.S. Potapov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: np-bur@mail.ru

Abstract. *This study describes two possible methods of synthesis of ligands based on pyrazole-carboxylic acids (compounds with two pyrazolic rings joined by linkers of several methylene groups). The different spectral analyses of compounds obtained by both methods are given.*

Введение. Соединения, имеющие два пиразольных кольца и две карбоксильные группы, сочетают в себе одновременно несколько полезных свойств. Карбоксильную группу можно легко превратить в другую функциональную группу (галогенангидрид, амид, сложный эфир и так далее). Два пиразольных кольца, соединённых линкером, выступают в качестве лиганда по отношению к ионам металлов. Две карбоксильных группы дают возможность получать полимерные соединения, в том числе металл-органические координационные полимеры.

Данная работа включает описание двух возможных методов получения новых пиразол-карбоновых кислот, не описанных ранее в научной литературе.

Экспериментальная часть. За основу первого способа получения пиразол-карбоновых кислот приняты методики, описанные в статьях [1, 2]. Методом двойного алкилирования α,ω-дибромалканами 3,5-диметилпиразола в среде гидроксид калия – диметилсульфоксид (т.н. суперосновная среда) получаются исходные соединения – бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканы. Следующая стадия – реакция с избыточным количеством дихлорангидрида щавелевой кислоты, в результате водород в положениях 4 и 4' пиразольных колец замещается на хлорангидридную группу – данная реакция протекает за тридцать три часа.

В случае ранее синтезированных веществ с короткими (одно-три метиленовых звена) линкерами из полученных хлорангидридов целевые карбоновые кислоты образуются по реакции гидролиза.

Для получения карбоновых кислот с длинными (четыре-шесть метиленовых звеньев между пиразольными кольцами) уже известная методика была несколько усовершенствована. Поскольку вещества с длинными линкерами проявляют в определённых условиях нестабильность, нужные кислоты нельзя получить только реакцией гидролиза хлорангидридов. Так, хлорангидриды, вступая во взаимодействие с водой, не только гидролизуются, но также и одновременно отщепляют одну или две

карбоксильные группы. Для предотвращения данного эффекта необходимо использовать метиловый спирт – тогда хлорангидриды метанолизуются без декарбоксилирования, превращаясь в метиловые эфиры целевых кислот. Сами эфиры далее подвергаются гидролизу в щелочной среде при кипячении – данная реакция проходит за шестнадцать часов. Полученный в результате реакции раствор соли закисляют соляной кислотой, и выпавший осадок карбоновой кислоты или центрифугируют отфильтровывают.

Ниже представлена схема первого синтетического пути. В целях упрощения, начиная со второй стадии, не показано второе пиразольное кольцо.

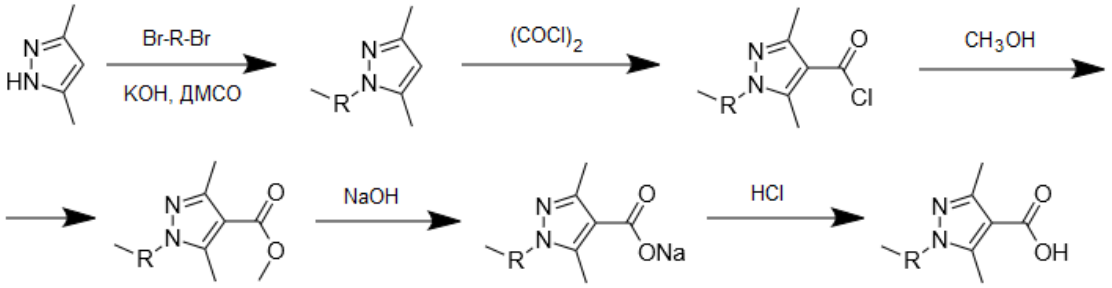


Рис. 1. Общая схема синтеза 1

Эти же карбоновые кислоты можно получить и иным методом. Для этого в качестве необходимо получить этиловый эфир 3,5-диметилпиразол-4-карбоновой кислоты по реакции ацетоуксусного эфира с сернокислым гидразином в щелочной среде. Полученный эфир подвергается двойному алкилированию в суперосновной среде с образованием этилового эфира целевой кислоты. Следующие стадии получения (гидролиз, подкисление раствора, выделение) аналогичны предыдущему способу. В приведённой ниже схеме второе пиразольное кольцо также не показано, начиная с третьей стадии.

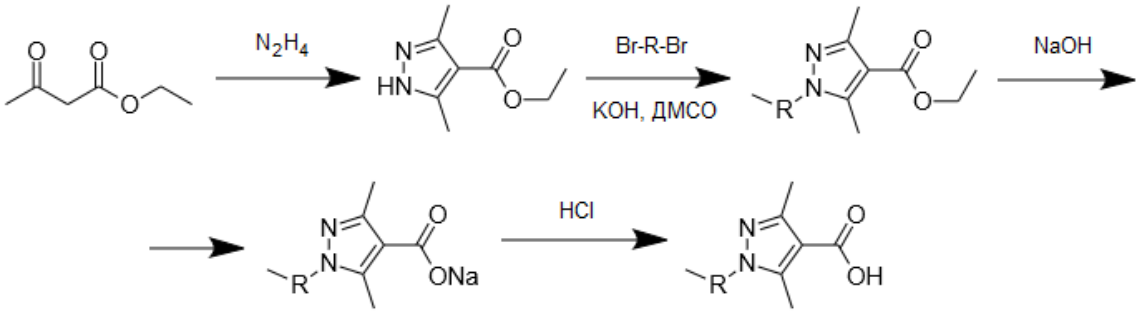


Рис. 2. Общая схема синтеза 2

Данные два способа можно применить для получения кислот на основе незамещённого пиразола. Первый путь реализуется полностью аналогично, второй с незначительными изменениями (вместо реакции ацетоуксусного эфира с гидразином проводится этерификация пиразола в избытке спирта в кислой среде).

Результаты. Новые бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алкан-4,4'-дикарбоновые кислоты с длинными линкерами (-бутан-, -пентан- и -гексан-) были получены обоими способами.

Для подтверждения структуры данных кислот был использован метод ядерного магнитного резонанса как наиболее надёжный. Сами кислоты не растворяются в органических растворителях, за исключением диметилсульфоксида, частично – в ацетонитриле. Также можно растворить их натриевые соли в тяжёлой воде. Предшествующие получению кислот метиловые и этиловые эфиры хорошо растворяются в различных веществах средней полярности – хлороформе, бензоле, толуоле, этилацетате,

а также в более полярных спиртах. Спектры ЯМР метиловых и этиловых эфиров были получены в дейтерированном хлороформе, и подтверждённую таким образом структуру можно считать достоверной. Поскольку в них отсутствуют легко замещаемые протоны, их спектры получаются чистыми, и интенсивность совпадает с теоретической. Спектры карбоновых кислоты были получены в дейтерированном диметилсульфоксиде. В данном случае интерпретация ЯМР-спектра несколько усложняется. Лабильный протон карбоксильной группы легко замещается, и его пик не всегда видно в спектре. Дальнейшее подтверждение структуры карбоновой кислоты может дать элементный анализ и косвенные методы, например, качественные реакции (растворение в растворе гидроксида натрия).

Методом газовой хроматографии и масс-спектроскопии возможно исследовать структуру эфиров, но не самих карбоновых кислот. В спектрах метиловых эфиров новых полученных кислот обнаружены молекулярные (м.и.) и преобладающие по количеству (п.и.) ионы: -бутан-: м.и. 362, п.и. 167; -пентан-: м.и. 376, п.и. 167; -гексан-: м.и. 390, п.и. 167. Ионы в масс-спектрах этиловых эфиров: -бутан-: м.и. 390, п.и. 207; -пентан-: м.и. 404, п.и. 181; -гексан-: м.и. 418, п.и. 207. Другие обнаруженные ионы в спектрах свидетельствуют о возможном характере распада с последовательным отрывом фрагментов сложноэфирной группы, целого пиразольного кольца, метиленовых звеньев линкера и далее – множественные возможные пути распада оставшегося пиразольного кольца.

Методом инфракрасной спектроскопии можно обнаружить характерные полосы поглощения для карбоновых кислот: 1697-1974 см$^{-1}$ (вал. карбонильной группы), 1543 и 1506-1497 см$^{-1}$ (вал. пиразольного кольца), 757-745 см$^{-1}$ (деф. пиразольного кольца).

Получение лигандов на основе незамещённого пиразола оказалось сложнее. Так, первым методом оказалось возможным получить метиловый эфир бис(пиразол-1-ил)бутан-4,4'-дикарбоновой кислоты (производные пентана и гексана не образуются), но не саму кислоту – в ходе гидролиза образуются также продукт её декарбоксилирования, от которого очистить целевое вещество не представляется возможным. Также нельзя получить -метан-дикарбоновую кислоту (только монокарбоновую [2]), но при этом вторым методом был получен метиловый эфир дикарбоновой кислоты, вследствие чего второй синтетический путь выглядит более многообещающим.

Заключение. В результате выполненных исследований было получено несколько новых веществ – карбоновых кислот на основе 3,5-диметилпиразола и их метиловых и этиловых эфиров. Структура полученных веществ подтверждается спектрометрическими методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. Facile Synthesis of Flexible Bis(pyrazol-1-yl)alkane and Related Ligands in a Superbasic Medium // European Journal of Organic Chemistry. – 2007. – V. 30. – P. 5112–5116.
2. Потапов А.С., Домина Г.А., Хлебников А.И., Огородников В.Д., Петренко Т.В. Теоретическое и экспериментальное исследование карбоксилирования некоторых бис(пиразол-1-ил)алканов // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т. 318, № 3. – С. 126–130.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМг5, СОДЕРЖАЩЕГО НАНОЧАСТИЦЫ Al_2O_3 И МИКРОЧАСТИЦЫ TiB_2

В.Д. Валихов, Н.И. Кахидзе, 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

RESEARCH OF THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOY AMg5 CONTAINING NANOPARTICLES Al_2O_3 AND MICROPARTICLES TiB_2

V.D. Valikhov, N.I. Kakhidze, 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

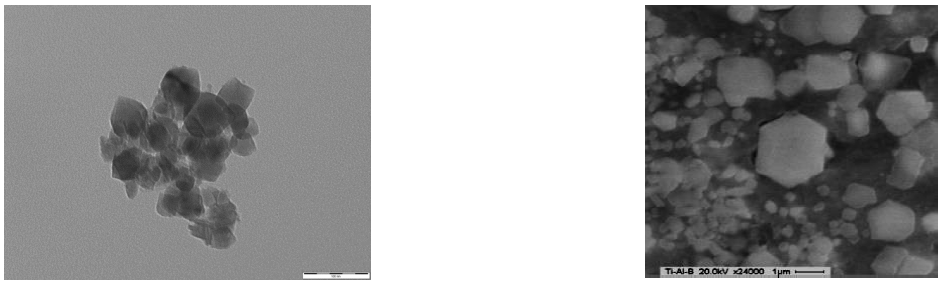
Abstract. *The effect of nanosized alumina and micro-sized titanium diboride on the structure and mechanical properties of the AMg5 aluminum-magnesium alloy is investigated. It is shown that the introduction of nano alumina and micro-sized titanium diboride results in refining of medium grain size and increases hardness. It was established that the selected technological methods allow preserving the initial structure of nanoparticles when introduced into the melt, as evidenced by the results and density indicators.*

Введение. Развитие современных отраслей промышленности ставит перед производителями деталей и корпусов наземного транспорта, летательных и космических аппаратов всё новые задачи по поиску материалов, которые будут удовлетворять более жёстким условиями эксплуатации, но в то же время достаточно экономичными. При создании композиционных материалов на основе металлической матрицы выгодно применять алюминиевые сплавы ввиду очевидных сравнительных преимуществ: хорошие литейные свойства, высокая коррозионная стойкость, низкая стоимость, и др.

Целью данной работы было изучение влияние наночастиц оксида алюминия и микрочастиц диборида титана на структуру и свойства сплава АМг5 [1, 2].

Экспериментальная часть. Наночастицы оксида алюминия были получены методом электрического взрыва проводника [3], имеют правильную сферическую форму и средний размер, равный 36 нм. Для введения наночастиц в расплав металла на основе микроразмерного алюминиевого порошка подготавливалась порошковая смесь. Количество наночастиц в порошковой смеси составляло 5 масс.%. Для деагломерации наночастиц в смеси использовалась стеариновая кислота, в качестве поверхностно активного вещества (ПАВ), а для приготовления жидкой суспензии петролейный эфир. После чего осуществлялось механическое перемешивание суспензии в течении 15 минут со скоростью вращения смесителя 5000 об/мин с последующей сушкой и просеиванием. Лигатуры были подготовлены методом ударно-волнового компактирования порошковых смесей. Микрочастицы диборида титана были получены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и их средний размер составил 0,7 мкм. Фаза TiB_2 формируются в процессе высокотемпературного синтеза из исходных

порошковых компонентов титана и бора. В процессе синтеза алюминий расплавляется и покрывает собой частицы, что способствует смачиваемости частиц матричным расплавом.



а) б)

Рис. 1. а) ПЭМ изображения нанопорошка оксида алюминия, полученного методом электровзрыва проводника; б) РЭМ-изображение микроструктуры СВС-лигатуры из порошковой системы Al-TiB_2

Алюминиевый расплав нагревали до температуры 740°С. Затем в расплав вводили подготовленные лигатуры Al-TiB_2 и Al-Al_2O_3 и подвергали механическому перемешиванию до полного растворения лигатур. Затем в течение 1 минуты осуществлялось механическое перемешивание. Одновременно осуществлялась ультразвуковая обработка расплава в течении 1 минуты [4, 5]. Заливка расплава осуществлялась в стальной кокиль до 400 °С. Температура разливки расплава составила 700°С.

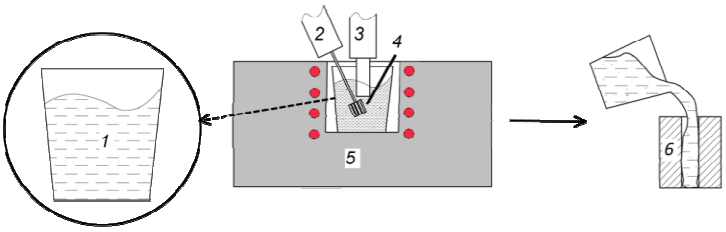
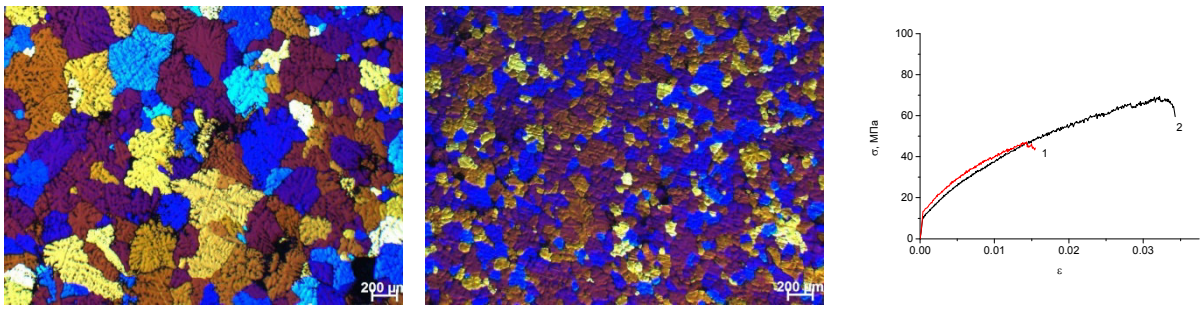


Рис. 2. Схема литья сплавов: 1 – расплав; 2 – механический смеситель; 3 – ультразвуковой волновод; 4 – лигатура; 5 – электропечь; 6 –кокиль

Структура исходных материалов и полученных сплавов была исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM 515 и оптического микроскопа Olympus GX71. Дисперсность частиц исследована с помощью ANALYSETTE 22 MicroTec plus. Механические испытания были проведены на универсальной испытательной машине Instron 3369. Твердость по Бринеллю измеряли внедрением стального сферического индентора радиусом 5 мм с усилием 250 кг и выдержкой 30 сек, а микротвёрдость по Виккерсу измеряли внедрением алмазного индентора в виде пирамидки с усилием 50 грамм и выдержкой 10 секунд.

Результаты. Проведены исследования микроструктуры и механических свойств сплава АМг5 после добавления лигатур Al-TiB_2 и Al-Al_2O_3. На рисунке 3 видно, что введение частиц значительно повлияло на изменение микроструктуры сплава, что привело к уменьшению размера зерна с 350 мкм до 166 мкм по сравнению с исходным сплавом. Результаты измерения твёрдости показывают, что введение частиц привело к увеличению микротвёрдости по Виккерсу с 52 (исходный сплав АМг5) до 76 HV и привело к незначительному уменьшению твёрдости по Бринеллю – с 70 до 68 HB. Механические испытания показали, что введение частиц привело к небольшому уменьшению предела текучести, но значительному увеличению предела прочности и относительного удлинения.



а) б) в)

Рис. 3. а) микроструктура исходного сплава АМг5, б) сплав АМг5 после добавления лигатур, в) сравнение диаграмм одноосного растяжения для сплавов до и после добавления частиц

Заключение. В результате исследования было установлено, что введение частиц микроразмерного диборида титана и наноразмерного оксида алюминия позволяют уменьшить средний размер зерна алюминиевого сплава АМг5 в более чем 2 раза и увеличить микротвёрдость по Виккерсу на 46%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации (МК-506.2019.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Луц А.Р., Суслина А.А. Алюминий и его сплавы: Учебное пособие. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. – 81 с.
2. Хэтч Дж.Е. Алюминий: свойства и физическое металловедение: справочник. – М.: «МЕТАЛЛУРГИЯ», 1989. – 422 с.
3. Комаров В.Ф., Комарова М.В., Ворожцов А.Б., Ворожцов С.А. Возможность получения лёгких, прочных и устойчивых к окислению композитов из наноразмерных порошков металлов // Ползуновский вестник. – 2013. – № 3. – С. 86-89.
4. Xu H., Meek T.T., Han Q. Effects of ultrasonic field and vacuum on degassing of molten aluminum alloy // Materials letters. – 2007. – No. 61. – PP. 1246–1250, doi: 10.1016/j.matlet.2006.07.012.
5. Choi H., Jones M., Konishi H., Li X. Effect of Combined Addition of Cu and Aluminum Oxide Nanoparticles on Mechanical Properties and Microstructure of Al–7Si–0.3Mg Alloy // Metallurgical and Materials Transactions. – 2012. – V. 43A. – PP. 738–746.

ПРИМЕНЕНИЕ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА ДЛЯ ГРАНУЛЯЦИИ ВО ВЗВЕШЕННОМ СЛОЕ

И.С. Ватлин[1,2], А.А. Дранников[1,2]
Научный руководитель: профессор, д.х.н. М.Е. Трусова[1]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]АО «Производственная фармацевтическая компания Обновление»,
Россия, г. Новосибирск, ул. Станционная, 80, 630096
E-mail: Vatlin.i@mail.ru

APLICATION OF β-CYCLODEXTRINE FOR FLUIDIZED BED GRANULATION

I.S. Vatlin[1,2], A.A. Drannikov[1,2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.E. Trusova[1]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue., 30, 634050
[2]JSC "PFK Obnovlenie", Russia, Novosibirsk, Stancionnaya str, 80, 630096
E-mail: Vatlin.i@mail.ru

Abstract. *In the present study, we investigated cyclodextrine as an excipient for tablet. In the pharmaceutical industry, the particulate ingredients are often granulated to improve their flowability and uniformity. A fluidized bed gas-solid drying is usually followed to remove the moisture that is introduced during the granulation. Fluidized bed granulation is a widely applied wet granulation technique in the pharmaceutical industry, exhibiting some technological advantages compared to the multistage wet granulation methods. Of the three available cyclodextrin forms, b-cyclodextrin is the most commonly used cyclodextrin in pharmaceutical formulations and the best studied cyclodextrin in humans. The possibility of using b-cyclodextrin in the production process of solid dosage forms using the technology of drying in a fluidized bed was confirmed.*

Введение. На сегодняшний день химико-фармацевтическая отрасль является одной из наиболее динамично развивающихся отраслей промышленности. Разработка и оптимизация технологий производства лекарственных средств является актуальной задачей [1].

При производстве препаратов в твердой лекарственной форме используются два основных метода: влажное гранулирование и сухое смешивание. Метод влажного гранулирования представляет собой процесс увлажнения смеси при перемешивании, что позволяет получать однородную смесь, состоящую из гранул разного размера, обладающую хорошей сыпучестью и прессуемостью, что выгодно отличает данный метод от сухого смешивания, недостатком которого является сложность получения гомогенной смеси. Дополнительным преимуществом влажного гранулирования является возможность равномерного распределения действующего вещества в случаях, когда концентрация одного из активных компонентов в несколько раз меньше концентрации других [2].

Несмотря на ряд преимуществ, основными недостатками влажного гранулирования является необходимость стадии сушки, что вызывает необходимость использования дополнительных единиц оборудования [3].

Альтернативным способом получения гранул для производства твердой дозированной формы является гранулирование в псевдоожиженном слое.

Гранулирование в псевдоосжиженном слое представляет собой процесс, включающий распыление связующей жидкости на частицы порошка, которые сталкиваются друг с другом и образуют более крупные постоянные агрегаты (гранулы). После распыления расчетного количества увлажнителя, гранулы быстро высушиваются в псевдосжиженном слое, образующемся за счет продувки смеси нагретым воздухом [4].

Использование гранулирования в псевдосжиженном слое обеспечивает следующие преимущества:

1) Позволяет варьировать свойства продукта, такие как размер и форму частиц, путем регулирования технологических параметров;

2) Значительно сокращает (или полностью исключает необходимость) стадию сушки смеси;

3) Позволяет сократить производственные площади практически на 50%.

Параллельно с этим снижается трудоемкость и трудозатраты, так как отпадает ряд ручных производственных операций.

Получаемые смеси отличаются регулярной структурой и высокой насыпной плотностью, что является оптимальным для формирования таблетки [5].

На данный момент становится актуальным использование в качестве наполнителя циклодекстринов, которые представляют собой циклические олигомеры глюкозы, способные образовывать нековалентно связанные комплексы включения (комплексы «хозяин-гость») с лекарственными средствами в растворенном или твердом состоянии [6]. Получаемые комплексы обеспечивают повышенную стабильность действующих веществ и маскирует негативные органолептические свойства, что делает использование циклодекстринов в качестве наполнителя и основного носителя перспективным направлением при разработке лекарств [7].

Сложность процесса грануляции в псевдосжиженном слое обусловлена множеством взаимосвязанных переменных, таких как влажность и температура воздуха на входе, скорость распыления увлажнителя, которые влияют на результат грануляции.

Экспериментальная часть. Для проведения отработки технологии грануляции во взвешенном слое был использован β-циклодекстрин производства компании Roquette Freres, Франция.

Для сушки в псевдосжиженном слое использовали оборудование Glat tGPCG1 Fluid Bed Dryer Granulator (Glatt GmbH, Germany). Определение технологических параметров проводилось на тестере для определения характеристик гранулята Erweka «GT» (GmbH, Germany) и тестере для определения насыпной плотности порошков Erweka «SVM 102» (GmbH, Germany).

Параметры, при которых проводили процесс, включали поток воздуха со скоростью 100 $м^3$/ч, температура воздуха на входе 60-80°С и давление распыления 1-2 бар. Скорость распыления составляла 40±2 г/мин. При проведении эксперимента величина одного из параметров фиксировалась. Масса разовой загрузки составляла 200 г. В качестве увлажнителя использовалась вода очищенная (ФС.2.2.0020.15)

Для решения поставленной задачи были определены технологические характеристики полученных при различных режимах работы аппарата псевдоожиженного слоя гранулятов, такие как насыпная плотность и сыпучесть с использованием методов, описанных в Государственной фармакопее XIV издания (ОФС.1.4.2.0016.15).

Результаты. В результате проведения экспериментов были получены следующие результаты:

Таблица 1

Фиксируемый в процессе грануляции параметр и соответствующие ему показатели полученной смеси

№ п/п	Параметр		Насыпной объем, г/см^3	Степень сыпучести, с
	Наименование	Значение		
1	Температура входного потока	(60±2) °С	0,520±0,026	25,2±1,2 (хорошая)
2	Температура входного потока	(70±2) °С	0,600±0,030	20,1±1,0 (хорошая)
3	Температура входного потока	(80±2) °С	0,650±0,032	15,8±0,08 (очень хорошая)
4	Давление распыления	(1,0±0,1) бар	0,6100±0,030	20,2±1,0 (хорошая)
5	Давление распыления	(2,0±0,1) бар	0,550±0,027	23,2±1,1 (хорошая)

Заключение. Циклодекстрины являются перспективными агентами для получения на их основе лекарственных средств, обладающих повышенной стабильностью, улучшенными органолептическими и технологическими свойствами.

В ходе настоящего исследования подтверждена возможность использования β-циклодекстрина в процессе производства твердых дозированных лекарственных форм с использованием технологии гранулирования в псевдоожиженном слое. Определены основные параметры готовой смеси.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анализ фармацевтического рынка России [Электронный ресурс]: DSM Group. Analytics, - режим доступа к сайту.-URL: http://www.dsm.ru/analytics/ (дата обращения 02.03.2020).–Текст: электронный.
2. Чуешов В. И. (ред.). Промышленная технология лекарств: Учебник. – МТК-Книга., 2000.
3. Burggraeve A. et al. Process analytical tools for monitoring, understanding, and control of pharmaceutical fluidized bed granulation: a review //European journal of pharmaceutics and biopharmaceutics. – 2013. – Т. 83., №. 1. – С. 2-15.
4. Dixit R., Puthli S. Fluidization technologies: aerodynamic principles and process engineering // Journal of pharmaceutical sciences. – 2009. – Т. 98., №. 11. – С. 3933-3960.
5. Matero S. et al. Monitoring the wetting phase of fluidized bed granulation process using multi-way methods: The separation of successful from unsuccessful batches //Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems. – 2009. – Т. 96., №. 1. – С. 88-93
6. Adeoye O., Cabral-Marques H. Cyclodextrinnanosystems in oral drug delivery: a mini review // International journal of pharmaceutics. – 2017. – Т. 531. – №. 2. – С. 521-531.; Salústio P. J. et al. Advanced technologies for oral controlled release: cyclodextrins for oral controlled release //AAPS PharmSciTech. – 2011. – Т. 12., №. 4. – С. 1276-1292
7. de Castro A. D. et al. A new approach to the granulation of β-cyclodextrin inclusion complexes //Chemical engineering journal. – 2010. – Т. 164., №. 2-3. – С. 316-321.

РАЗРАБОТКА И СВОЙСТВА SERS ПОДЛОЖЕК НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ

А.В. Волокитина
Научный руководитель: научный сотрудник И.Н. Лапин
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: nvv0404@gmail.com

DEVELOPMENT AND PROPERTIES OF SERS SUBSTRATES BASED ON NANOPARTICLES OF NOBLE METALS OBTAINED BY LASER ABLATION

A.V. Volokitina
Scientific Supervisor: researcher I.N. Lapin
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Ave., 634050
E-mail: nvv0404@gmail.com

Abstract. *In the present study, we performed a study of intensity dependence SERS signal on the number of layers deposited solution of gold nanoparticles (Au NP). NP were obtained using the method of laser ablation in fluid (we used ethanol). We prepared SERS substrate with simple application method, tested performance our substrate and showed a linear increase in the gain of the Raman signal from the number of deposited layers is highlighted on the example of a model dye rhodamine 6G.*

Введение. Спектроскопия комбинационного (КР) рассеяния света (рамановская спектроскопия) важный метод изучения строения вещества, известный ещё с начала предыдущего столетия. После открытия в 1974 году гигантского поверхностного усиления комбинационного рассеяния (SERS эффект) на серебряных шероховатых электродах, КР-спектроскопия расширила диапазон изучаемых объектов и получала возможность снимать более качественные спектры, анализировать вещества, ранее не исследуемые рамановской спектроскопией. Дальнейшее развитие SERS-спектроскопии связано с созданием методов обнаружения бактериологических загрязнений в растворах [1], детектированием взрывчатых веществ [2], анализом лекарственных препаратов [3], анализом биообъектов для диагностики заболеваний, включая различные виды рака [4]. При создании подложек для SERS-спектроскопии (SERS-подложек) используют различные методы, которые можно разделить на два основных способа: (а) прямое нанесение наночастиц (НЧ) благородных металлов физическими методами, такими как термическое напыление [5], электронно-лучевую литографию [6]; (б) осаждение НЧ, полученных, например, методом импульсной лазерной абляции (ИЛА) [2] или химическим восстановлением [1].

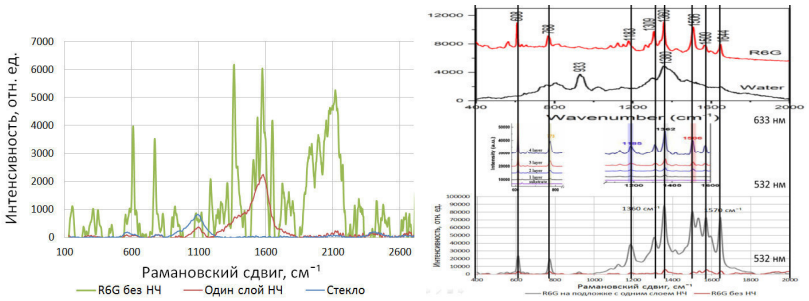
Целью данной работы является разработка SERS-подложек на основе наночастиц золота, полученных методом ИЛА в жидкости и исследование усилений КР-сигнала на модельном красителе родамине 6Ж.

Материалы и методы исследования. Наночастицы золота были получены методом импульсной лазерной абляции в жидкости. При ИЛА использовался твердотельный Nd:YAG лазер (длина волны – 1064 нм, частота – 20 Гц, длительность импульса – 7 нс, энергия импульса 150 мДж). Мишень размерами 20×5×1 мм изготавливалась из золота по ГОСТ 6835-2002, с массовой долей Au – 99,99%. Мишень

помещали в 50 мл этилового спирта, предварительно взвесив. Воздействовали на неё лазерным пучком в течение 15 минут при постоянном сканировании мишени. Затем мишень сушили и рассчитывали концентрацию полученного раствора, измеряя убыль массы материала мишени. Массовая концентрация НЧ Au в спирте составила 100 мг/л. Более подробно установка и процесс ИЛА описаны в [7].

После получения, дисперсия НЧ наносились на предварительно обработанные предметные стёкла с помощью механической пипетки-дозатора по 300 мкл для одного слоя и высушивалась на воздухе. После полного высыхания наносился последующий слой. Таким способом было подготовлено 3 ряда подложек с нанесенными НЧ Au от 1 до 5 слоев. Для проверки усиления рамановского спектра использовался модельный краситель родамин 6Ж (R6G) растворенный в этиловом спирте с концентрацией 2,9x10^{-4} М/л. R6G наносился на подложку по 5 мкл с помощью механической пипетки-дозатора. КР-спектр регистрировался с помощью рамановского микроскопа Renishaw inVia Basis. Использовался лазер с длиной волны 532 нм и мощностью 100 мВт (в экспериментах использовали 10% мощности) объектив 50x. Измерения проводились вблизи центра капли красителя не менее чем в трех точках. Полученные спектры обрабатывались в программе микроскопа WiRE 4.1 – производился вычет базовой линии и сглаживание.

Результаты. Предварительно были измерения КР-спектры чистой подложки (стекла), красителя R6G на стекле и SERS-подложек с числом слоев от 1 до 5 (Рис. 1а). Затем проводились измерения КР-спектров R6G нанесенных на SERS-подложки с разным числом слоев НЧ золота. Полученный спектр R6G (Рис. 1б) сравнивался со спектрами, приведенными в литературе [8, 9]. В результате сравнения было подтверждено, что наблюдаемый сигнал принадлежит именно исследуемому красителю.



а *б*

Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния исходных образцов (а), родамина 6G на SERS-подложках в сравнении с литературными данными [8, 9]

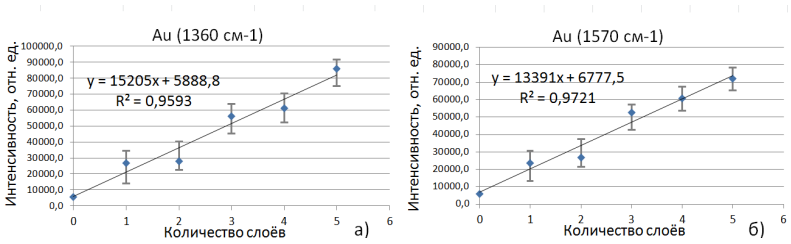


Рис. 2. Зависимость средней интенсивности от количества слоёв для линии 1360 см$^{-1}$(а) и 1570 см$^{-1}$(б)

После анализа спектров были выбраны два пика, по которым проводился анализ усиления КР-сигнала в зависимости от числа слоев золота на подложке. Результаты исследования зависимости средней относительной интенсивности сигнала от количества нанесённых слоёв НЧ для линий 1360 см$^{-1}$

и 1570 см$^{-1}$ приведены на Рис. 2. Каждая точка – усреднение по 9 измерениям. Первая точка при нуле относится к спектру R6G снятому без использования НЧ.

Из Рис. 2 видно, что с увеличением числа слоев КР-сигнал значительно возрастает, а рост имеет линейную зависимость со среднеквадратичным отклонением 0,96-0,97. В результате многократного нанесения НЧ из дисперсии мы увеличиваем плотность их распределения на поверхности, что и является причиной SERS усиления [10]. При дальнейшем увеличение числа слоев ухудшается однородность распределения частиц, появляются крупные агломераты, происходит насыщение усиления.

Заключение. В работе созданы SERS подложки на основе НЧ Au, полученных ИЛА. Показана линейная зависимость усиления интенсивности сигнала КР от количество нанесённых слоев спиртового раствора наночастиц золота до 5 слоев. Увеличение количества слоев на подложке приводит к увеличению плотности распределения НЧ, участвующих в усилении сигнала. Увеличивая плотность упаковки, мы увеличиваем количество «горячих точек», которые, согласно теории SERS, вносит основной вклад в усиление сигнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sengupta A., Laucks M.L., Dildine N., Drapala E., Davis E.J. Bioaerosol characterization by surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) // J. Aerosol Science. – 2015. – V 36., No. 5–6. – P. 651–664.
2. Gloria M.H., Amira C.P., Samuel P.H. Surface Enhanced Raman Scattering (SERS) Studies of Gold and Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation // Nanomaterials. – 2013. –, V. 3., No. 1. – P. 158–172.
3. Tommasini M., Zanchi C., Lucotti A., Bombelli A., Villa N.S., Casazza M., Ciusani E., Grazia U., Santoro M., Fazio E., Neri F., Trusso S., Ossi P.M. Laser-Synthesized SERS Substrates as Sensors toward Therapeutic Drug Monitoring // Nanomaterials. – 2019. – V.9., No. 5. – P. 1–15.
4. Chisanga M., Muhamadali H., Ellis D.I., Goodacre R. Enhancing Disease Diagnosis: Biomedical Applications of Surface-Enhanced Raman Scattering // Applied Sciences. – 2019. – V. 9., No. 6. – P. 1–24.
5. Zhou L., Poggesi S., Bariani G.C., Mittapalli R., Adam P.M., Manzano M., Ionescu R.E. Robust SERS Platforms Based on Annealed Gold Nanostructures Formed on Ultrafine Glass Substrates for Various (Bio)Applications // Biosensors. – 2019. – V. 9., No. 2. – P. 1–13.
6. Meheretu G.M., Cialla D., Popp J., Surface Enhanced Raman Spectroscopy on Silver Nanoparticles // Int. J. Biochem. Biophys., – 2014. – V. 2., No. 4. – P. 63–67.
7. Светличный В.А., Е.Н., Лапин И.Н. Оптимизация процесса получения наночастиц методом лазерной абляции объемных мишеней в жидкости // Известия ВУЗов. Физика. – 2014. – Т. 57, № 12. С. 150–152.
8. Rui Xiu He, Liang R., Peng P., ZhouY.N. Effect of the size of silver nanoparticles on SERS signal enhancement // J. Nanopart Res. – 2017. – V. 19., No. 8. – P. 266–276.
9. Li Z., Wang M., Jiao Y., Liu A., Wang S., Zhang C., Yang C., Xu Y., Li C., Man B. Different number of silver nanoparticles layers for surface enhanced raman spectroscopy analysis // Sensors and Actuators. – 2018. – V. 19. – P. 374–383.
10. Gellini C., Muniz-Miranda F., Pedone A., Muniz-Miranda M. SERS active Ag–SiO2 nanoparticles obtained by laser ablation of silver in colloidal silica // Beilstein J. Nanotechnol. – 2018. – V.9. – P. 2396–2404.

СИНТЕЗ ГЕТЕРО-ДИРАДИКАЛОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИИ СОНОГАШИРА

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

SYNTHESIS OF HETERO-DIRADICALS VIA SONOGASHIRA REACTION

D.E. Votkina, P.V. Petunin
Scientific Supervisor: assistant professor, PhD P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dvotkina@mail.ru

Abstract. *Iodine- and ethynyl-containing verdazyls, and nitronyl nitroxides were investigated as building blocks for the synthesis of multi-spin systems via the Sonogashira coupling. The reactivity of the building blocks indicates that oxoverdazyl iodides are effective starting components for the synthesis of diradicals via the Sonogashira reaction. The described method allows combining different spin moieties, thereby simplifying the design of tolane-bridged diradicals and screening of their properties. The novel obtained compounds were characterized by cyclic voltammetry (CVA), UV-Vis and electron spin resonance (ESR) spectroscopies. Although the electrochemical investigation and electronic spectra showed a negligible influence of radical moieties on each other, ESR data revealed a strong exchange interaction between two unpaired electrons.*

Введение. Чисто органические высокоспиновые системы на основе вердазильных, нитроксильных, тритильных и феноксильных радикалов широко используются как метки для изучения биологических систем [1], в качестве агентов динамической ядерной поляризации [2], как потенциальные компоненты квантовых компьютеров [3]. Несмотря на высокую востребованность мультиспиновых соединений, поиск подхода к синтезу таких систем является актуальной задачей. Например, известны примеры синтеза высокоспиновой системы на основе нитронил-нитроксильных радикалов, которые являются многостадийными, а также имеют сложности, связанные с низкой стабильностью парамагнитных центров в условиях проводимых реакций [4, 5]. В то время как синтез дирадикалов на основе вердазилов в литературе представлен всего одним примером [6]. Однако, вердазильные радикалы отличаются высокой стабильностью, устойчивостью к кислороду и влаге [7], что делает их перспективными строительными блоками для создания мультиспиновых систем. Таким образом, целью нашей работы является разработка общего подхода к синтезу широко ряда мультиспиновых систем на основе вердазильных радикалов.

Экспериментальная часть. На первом этапе было необходимо синтезировать иод- **1a-e** и этинил-замещенные **2a-d** спин-содержащие блоки по ранее разработанной нами схеме (рисунок 1) [8].

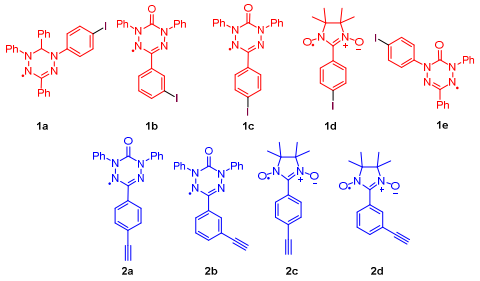


*Рис. 1. Структура спин-содержащих строительных блоков **1** и **2***

Далее полученные соединения вводились в реакцию Соногашира. Реакцию проводили в атмосфере аргона при комнатной температуре в тетрагидрофуране в присутствии триэтиламина. В качестве катализатора был использован тетракис(трифенилфосфин)палладий, со-катализатора – иодид меди (I). В результате были получены соединения **3** (рисунок 2).

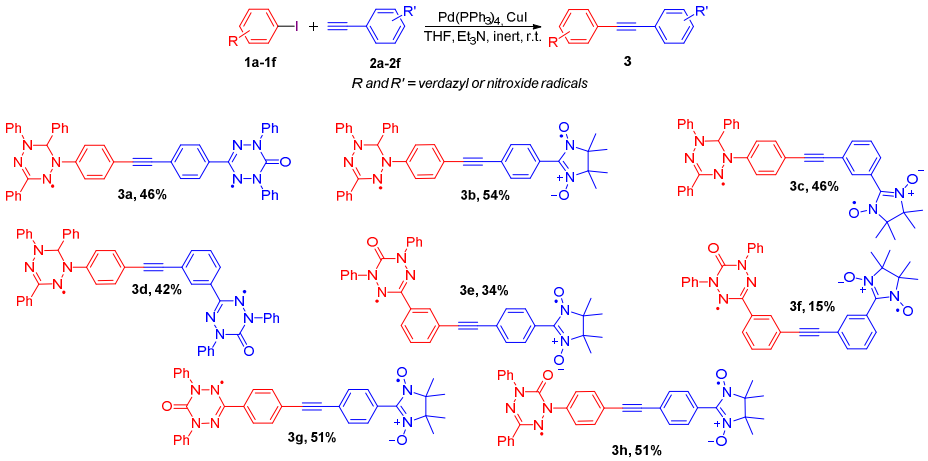


*Рис. 2. Синтез дирадикалов **3***

Результаты. Ранее нами было показано, что N-замещенные иодиды Kuhn-вердазилов активнее вступают в реакцию Соногашира, чем C-замещенные [9]. Поэтому в данной работе в качестве спин-содержащих блоков на основе Kuhn-вердазилов использовали радикал **1a**, который вовлекался в реакцию кросс-сочетания с радикалами **2a, 2b, 2c, 2d** с образованием соответствующих дирадикалов **3a**, **3b**, **3c** и **3d** с приемлемыми выходами. Полная конверсия исходных соединений достигалась через 8 часов после начала реакции.

Для получения дирадикалов **3e, 3f, 3g** возможны два подхода к синтезу. Так, реакция между иод-замещенным оксовердазилом **1c** и этинил-содержащим нитронил-нитроксилом **2c** позволяет получить дирадикал **3g** с более высоким выходом, чем в случае использования радикалов **1d** и **2a** для синтеза **3g** . Более низкая реакционная способность **1d** в сравнении с **1c** может объясняться ранее полученными нами результатами при изучении окислительного присоединения галогенидов радикалов к $Pd(PPh_3)_4$. Ранее было найдено, что при взаимодействии радикала **1d** с $Pd(PPh_3)_4$ образуется палладиевый аддукт с выходом 40%, в то время как при присоединении радикала **1c** выход интермедиата составляет 92% [8]. Учитывая данный факт, были получены другие дирадикалы **3e** и **3f** при использовании соответствующих спин-содержащих строительных блоков **1b** и **2c** или **2d**. Конверсия субстратов достигалась через 6 часов после начала реакции. Интересным оказался тот факт, что соединение **3f** было получено с низким выходом по сравнению с другими дирадикалами, Мы считаем, что это связано со стерическими затруднениями при транс-цис изомеризации или восстановительного эллиминирования.

Также в данной реакции был исследован 6-оксовердазильный радикал, замещенный по атому азота. Так, при взаимодействии блоков **1e** и **2c** была получена мультиспиновая система **3h** с выходом 51%, основываясь на этом факте, можно предположить, что N-замещенные оксовердазильные радикалы обладают такой же реакционной способностью, что и C-замещенные 6-оксовердазилы.

Заключение. В ходе исследования были впервые получены мультиспиновые системы на основе вердазильных и нитронил-нитрокисльных радикалов с использованием реакции Соногашира со средними выходами. Описанный нами подход позволяет комбинировать спин-содержащие блоки в одну стадию, в результате чего было получены дирадикалы, свойства которых изучены с помощью ESR, UV-Vis и CVA. Было обнаружено, что реакционная способность спин-содержащих строительных блоков уменьшается в ряду: оксовердазилы, N-связанные ‘Kuhn’-вердазилы, нитронил-нитроксилы. Таким образом, можно сделать вывод, что реакция Соногашира является удобным и эффективным подходом для синтеза мультиспиновых систем.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Y. D. Tsvetkov, M. K. Bowman, Y. A. Grishin, Pulsed Electron–Electron Double Resonance, Springer International Publishing, Cham, 2019. – P. 37-65;
2. D. Wisser, G. Karthikeyan, A. Lund, G. Casano, H. Karoui, M. Yulikov, G. Menzildjian, A. C. Pinon, A. Purea, F. Engelke, BDPA-nitroxide biradicals tailored for efficient dynamic nuclear polarization enhanced solid-state NMR at magnetic fields up to 21.1 T // Journal of the American Chemical Society. – 2018. – V. 140. – P. 13340–13349.
3. Gaudenzi, R., de Bruijckere, J., Reta, D., Moreira, I. D. P., Rovira, C., Veciana, J., Burzurí, E. Redox-Induced Gating of the Exchange Interactions in a Single Organic Diradical // ACS nano. – 2017. – V. 11. – P. 5879-5883.
4. T. Kurata, K. Koshika, F. Kato, J. Kido, H. Nishide, An unpaired electron-based hole-transporting molecule: triarylamine-combined nitroxide radicals // Chemical communications. – 2007. – V. 2. – P. 2986–2988.
5. M. L. Kirk, D. A. Shultz, J. Zhang, R. Dangi, L. Ingersol, J. Yang, N. S. Finney, R. D. Sommer, L. Wojtas, Heterospin biradicals provide insight into molecular conductance and rectification // Chemical science. – 2017. – V. 8. – P. 5408–5415;
6. Takahashi, Y., Miura, Y., Yoshioka, N. Magnetic Interaction Observed in Hetero Biradical Derivatives Containing a 2,2,5,5 Tetramethylpyrrolin 1 yloxyl Unit as a Localized Spin Center // ChemPhysChem – 2018. – V. 19., №2. – P. 175-179.
7. Hicks R. (ed.). Stable radicals: fundamentals and applied aspects of odd-electron compounds. – John Wiley & Sons. – 2011. – P. 245.
8. P. V. Petunin, D. E. Votkina, M. E. Trusova, T. V. Rybalova, E. V. Amosov, M. N. Uvarov, P. S. Postnikov, M. S. Kazantsev, E. A. Mostovich, Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd $(PPh_3)_4$ // New Journal of Chemistry – 2019. – V. 43. – P. 15293–15301;
9. Petunin, P. V., Martynko, E. A., Trusova, M. E., Kazantsev, M. S., Rybalova, T. V., Valiev, R. R., Postnikov, P. S Verdazyl Radical Building Blocks: Synthesis, Structure, and Sonogashira Cross Coupling Reactions // European Journal of Organic Chemistry. – 2018. – V. 2018., №34. – P. 4802-4811.

СИНТЕЗ И БИОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИОАКТИВНЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

Н.А. Гаврилов
Научный руководитель: доцент, к.т.н. Е.С. Лютова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: newotest@yandex.ru

SYNTHESIS AND BIOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BIOACTIVE CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS OBTAINED FROM ALCOHOL SOLUTIONS

N.A. Gavrilov
Scientific Supervisor: PhD. E.S. Lytova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: newotest@yandex.ru

Abstract. *Synthesized 2 series of powders by sol-gel method with different TiO_2 content in the system. The percentage of elements in terms of the oxide system SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 is: composition 1: 52–14–24–10, composition 2: 52–17–29–2 wt.%, respectively. Solutions of composition 1 are stable for up to 11 days. Solutions of composition 2 are stable for up to 2 days. The physicochemical properties of calcium phosphate materials were studied using the methods of IR spectroscopy, thermal analysis and elemental analysis. The biochemical activity of the tablets according to the Kokubo method showed a significant absorption of Ca^{2+} and Mg^{2+} ions within 7 days.*

Введение. Создание новых биоактивных кальций-фосфатных материалов для регенерации структуры поврежденных костных тканей является одной из важнейших задач современной хирургии, ортопедии, стоматологии и травматологии. Наличие Ca и P обязательное условие для биоматериала, т. к. они являются основными компонентами, входящими в состав костной ткани. Введение различных добавок в состав биоматериала приводит к улучшению его свойств. Одним из таких является титан. Кальций-фосфатные материалы относятся к биоактивным веществам, которые предназначены для связывания с биологическими системами с целью повышения эффективности лечения, образования или замещения любой ткани органа при выполнении тех или иных функций организма.

Перспективным методом получения тонкопленочных материалов является золь-гель технология, так как имеется возможность получения материалов с разными свойствами: равномерное на молекулярном уровне распределения компонентов в исходном растворе, возможность получения равномерных пленок сложного состава на основе твердых растворов.

Целью настоящей работы является изучить влияние добавки TiO_2 на биохимические характеристики биоактивных кальций-фосфатных материалов, полученных из спиртовых растворов на основе тетрабутокститана, тетраэтоксиселана, ортофосфорной кислоты и нитрата кальция с различным содержанием компонентов в системе.

Экспериментальная часть. Для исследования физико-химических свойств кальций-фосфатных материалов были получены образцы для системы SiO_2–P_2O_5–CaO–TiO_2 двух составов с процентным содержанием элементов в пересчете на оксидную систему 52–14–24–10, мас. % (шифр «Ti_10») и 52–17–29–2 мас. % (шифр «Ti_2»). Для приготовления растворов были использованы нитрат кальция, ортофосфорная кислота, тетробутокститан, тетроэтоксиселан и бутанол-1. Для определения времени «жизни» раствора использовали значение кинематической вязкости в капиллярном вискозиметре по времени истечения аликвоты жидкости.

Для исследования физико-химических свойств порошков использовали методы ИК-спектроскопии, термического анализа и элементного анализа. Биоактивные свойства полученного порошка рассмотрели с помощью методики Kokubo: изготовленные прессованием таблетки диаметром 5 мм изучались в SBF-растворе при 37 °С в течение 7 суток с ежедневным обновлением раствора, который по своему минеральному составу и концентрации ионов идентичен плазме крови человека. Измерение ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} проводили с использованием метода трилонометрического титрования раствором ЭДТА.

Результаты. Повышением вязкости растворов во времени может идти за счет процессов гидролиза и поликонденсации, которые сопровождаются, а также за счет электростатического взаимодействия между растворенными ионами и молекулами растворителя. Вязкость свежеприготовленных растворов находилась в интервале 1,01—1,03 мм^2/с. На 11-е сутки созревания раствора для первого состава достигает значения 1,6 мм^2/с. После 12 суток созревания раствор уже становится непригодным для получения пленок. Во втором растворе образование твердой фазы идет значительно быстрее, так как ортофосфорная кислота ускоряет процессы гидролиза и поликонденсации, поэтому для получения материалов раствор пригоден уже на вторые сутки.

Данные термического анализа показали, что на первом этапе в области температур до 300°С происходит удаление физически и химически связанной воды, при 300-500°С - окисление спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, при 500-800 °С отмечается переход аморфных модификаций соединений в кристаллические.

Кинетические параметры процессов рассчитаны методом Метцера–Горовица. Относительно низкие значения энергии активации от 33 до 57 кДж/моль указывают на удаление физически адсорбированной воды и растворителя. Энергия активации последующих стадий от 149 до 244 кДж/моль характерна для химических процессов, связанных с полиморфными превращениями компонентов.

Данные ИК-спектроскопии подтверждают присутствие в сформированных образцах (60 °С) адсорбированной воды (1638-1640 см$^{-1}$) и органического растворителя (3431-3438 см$^{-1}$). Фиксируются химические связи, характеризующиеся валентными колебаниями P=O, –PO_4^{3-} групп (933-943 и 1146 см$^{-1}$), цепочек силоксанов δ (Si–O– Si) (1039-1042 см$^{-1}$), и валентными колебаниями связей кальция с кислородом (413-430 см$^{-1}$). Колебания связи титана с кислородом при 601 см$^{-1}$ фиксируются только при 800 °С. Характер ИК спектров иллюстрирует процесс последовательное структурирование материала в результате термообработки при температурах от 60 до 800 °С.

По данным термического анализа и ИК-спектроскопии установлены условия формирования материала. В интервале температур до 300 °С происходит удаление физически и химически связанной воды, при 300-500 °С - окисление спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, при

500-800 °С отмечается переход аморфных модификаций соединений в кристаллические. Поэтому температурная обработка необходима при 800 °С.

Микрофотографии (Рис. 1) показывают, что структура поверхности порошков пористая и зернистая.

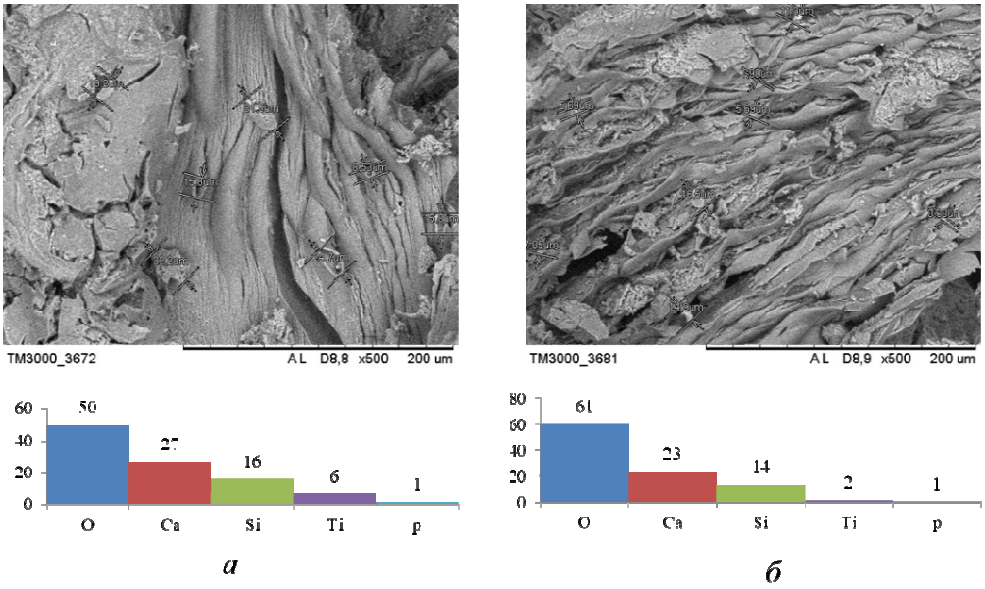


Рис. 1. Микрофотографии и микрорентгеноспектральный анализ поверхности порошков системы для системы SiO_2-P_2O_5-CaO-TiO_2 при 800 °С, а – состав Ti_10; б – состав Ti_2

Оценка скорости формирования аморфного слоя на поверхности материала можно проследить по уменьшению суммарной концентрации ионов кальция и магния в SBF-растворе, методом трилонометрического титрования. В течение трех суток концентрация ионов кальция и магния резко уменьшается в SBF-растворе. По истечению трех суток скорость оседания ионов на поверхность материала замедляется и стабилизируется. Это свидетельствует о высокой биологической активности материала.

Заключение. В работе было исследовано влияние добавки TiO_2 на биохимические характеристики биоактивных кальций-фосфатных материалов, полученных из спиртовых растворов на основе тетрабутокститита, тетраэтоксиселана, ортофосфорной кислоты и нитрата кальция с различным содержанием компонентов в системе. Золь-гель методом получены растворы на основе тетрабутокститита, тетраэтоксисилана, ортофосфорной кислоты и нитрата кальция с различным содержанием компонентов в системе. Методом вискозиметрии установлено, что раствор Ti_10 стабилен в течение 12 суток и пригоден для получения материалов до 11 суток. Раствор Ti_2 стабилен двое суток. По данным термического анализа и ИК-спектроскопии установлены условия формирования материала. В интервале температур до 300 °С происходит удаление физически и химически связанной воды, при 300-500 °С – окисление спирта и продуктов термоокислительной деструкции этоксигрупп, при 500-800 °С отмечается переход аморфных модификаций соединений в кристаллические. Установлено, что для получения кристаллического материала необходима температурная обработка при 800 °С. При оценке скорости формирования аморфного слоя на поверхности материала установлено, что полученные образцы обладают высокой биоактивностью.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ ВИСМУТА И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИЕЙ/ФРАГМЕНТАЦИЕЙ В ЖИДКОСТИ

А.Г. Голубовская, Е.Д. Фахрутдинова
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н В.А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: aleksandra.golubovskaya@mail.ru

OPTICAL PROPERTIES OF MIXED BISMUTH AND SILICON OXIDES OBTAINED BY PULSED LASER ABLATION/FRAGMENTATION IN LIQUID

A.G. Golubovskaya, E.D. Fakhrutdinova
Scientific Supervisor: Assistant Professor, Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: aleksandra.golubovskaya@mail.ru

Abstract. *Pulse laser ablation of bismuth and silicon targets was carried out in water. The mixture of resulting aqueous suspensions was fragmented by laser ablation. The analysis of the structure, phase composition, morphology, and optical properties of the obtained nanopowders before and after fragmentation was carried out. The obtained nanoparticles can be applied in photocatalysis.*

Введение. В связи с развитием промышленного производства, в последнее время перед человечеством стоит задача чистой энергетики, связанной с очисткой воды и генерацией водорода. Для решения этой проблемы большой интерес представляют каталитические технологии, в которых происходит разрушение молекул загрязняющих веществ с образованием малотоксичных или нетоксичных продуктов [1]. Диоксид титана, благодаря своей доступности, фотохимической стабильности и малой токсичности, является наиболее используемым материалом для фотокатализа. Однако он обладает существенным недостатком – из-за большой ширины запрещенной зоны (3,2 эВ) TiO_2 поглощает только УФ излучение, которое составляет не большой процент от солнечного спектра. Поэтому, актуален поиск новых фотокатализаторов, которые эффективно работают и в видимом спектральном диапазоне. К таким материалам, демонстрирующим многообещающие результаты, относятся силикаты висмута (BSO) [2, 3]. Оксид висмута Bi_2O_3 является наиболее важным соединением висмута для промышленности, используется в оптоэлектронике, оптических покрытиях, твердотельных топливных элементах, газовых сенсорах и катализаторах. Оксид кремния SiO_2 считается активным материалом для усиления фотокаталитической активности других полупроводниковых наноматериалов [3]. Наряду с традиционными методами синтеза, для получения наноразмерных частиц для фотокатализа в последнее время интенсивно развивается метод импульсной лазерной абляции (ИЛА). Преимуществами ИЛА является возможность получения чистых наноколлоидов, без дополнительных прекурсоров.

Цель данной работы состояла в разработке методики получения силиката висмута методом ИЛА, его характеризации и исследовании оптических свойств.

Материалы и методы исследования. Предварительно получали индивидуальные дисперсии ИЛА мишеней металлического висмута и кристаллического кремния. Абляция проводилась в стеклянном цилиндрическом реакторе в дистиллированной воде при воздействии излучением Nd:YAG лазера (1064 нм, 20 Гц, 7 нс). Лазерное излучение фокусировалось короткофокусной линзой в центр реактора через боковую стенку. Получившиеся индивидуальные дисперсии смешивались в мольном соотношении Bi:Si = 2:1. Один образец подвергались лазерной фрагментации в том же реакторе, второй – нет. Во время лазерной фрагментации раствор перемешивался магнитной мешалкой для того, чтобы предотвратить осаждение частиц и обеспечить равномерное облучение всей дисперсии. Затем оба образца сушились на воздухе при температуре 60°C. Получившиеся порошки отжигались при температурах 400°C и 600°C в течении 4 часов. Ряд без фрагментации обозначен, как BSO1, ряд с фрагментацией – BSO2. Полученные порошки исследовались методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопией диффузного отражения в УФ-видимой области (СДО).

Результаты. На рис. 1 представлены ПЭМ изображения исследуемых порошков. После проведения лазерного облучения изменяется морфология частиц. Например, в образце появляются более крупные наночастицы (рис.1в), по сравнению с не фрагментированным образцом (рис. 1а). Это говорит о многократном взаимодействии частиц с излучением во время лазерной фрагментации, приводящим как к фрагментации, так и к частичному сплавлению частиц. После прокаливания при 600ºC (рис. 1б, г) структура материала становится более однородной, происходит спекание мелких частиц. Частицы прокаленного образца BSO1 сплавляются эффективнее, чем BSO2.

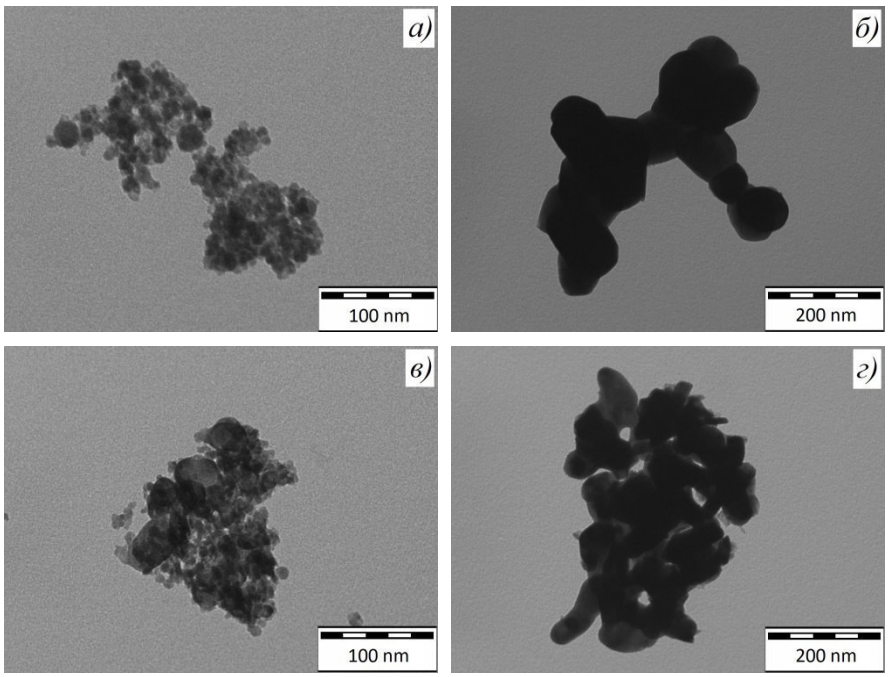
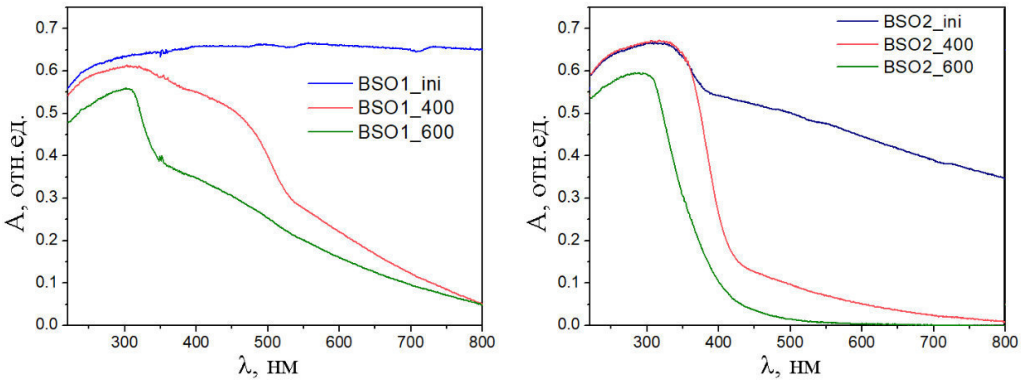


Рис. 1. ПЭМ изображение порошков до (а, б) и после (в, г) лазерной фрагментации

Исследования фазового состава образцов показали, что в исходном образце BSO1 проявляется только металлический висмут, кремний в дифрактограммах не проявляется. После отжига при 400°C наблюдается преимущественно оксид висмута Bi_2O_3 (99 %) со следами метасиликата висмута Bi_2SiO_5

(1 %). После отжига при 600°C в образце присутствуют фазы метасиликата висмута Bi_2SiO_5 (97 %), силленита висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ (2%) и оксида висмута Bi_2O_3 (< 1%). Исходный образец BSO2 – рентгеноаморфный. При отжиге на 400°C только начинается формирование кристаллических фаз, а образец, отожженный при 600°C полностью представлен фазой метасиликата висмута Bi_2SiO_5.

На рис. 2 представлены СДО полученных порошков. Спектральные данные соответствуют данным рентгенофазового анализа. Кроме того, спектры дают дополнительную информацию для рентгеноаморфных образов. Так поглощение в УФ с максимумом ~ 300 нм у всех образцов BSO2 относится к поглощению метасиликата висмута (ширина запрещенной зоны 3,3-3,8 эВ), край полосы около 420 нм. У образца BSO1_400 присутствует выраженное плечо в области 420-520 нм, которое относится к краю полосы поглощения оксида висмута (ширина запрещенной зоны – 2,50 эВ).



а б

Рис. 2. Спектры СДО порошков полученных ИЛА до и после лазерной фрагментации

Заключение. В данной работе методом ИЛА с последующей термообработкой были получены смешанные порошки на основе висмута и кремния. Из спектров поглощения установлено, что при дополнительном лазерном воздействии на смешанную систему, состоящую из индивидуальных коллоидов висмута и кремния, в мольном соотношении Bi:Si = 2:1 более эффективно формируется метасиликат висмута, в том числе он присутствует в исходном образце BSO2 без дополнительной термообработки. В дальнейшем планируется исследовать фотокаталитические свойства полученных в работе порошков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов Д. В. Новые высокоактивные материалы на основе TiO_2 для фотокаталитического окисления паров органических веществ и очистки воздуха: автореф. дис. … д-ра физ.-мат. Наук/ Д. В. Козлов. – Новосибирск, 2014. – 36 с.
2. Ushakov I.P., Belik Yu.A., and Vodynkina O.V. Synthesis and photocatalytic properties of materials based on bismuth silicates // Kinetics and catalysis. – 2017. – V. 58. – P. 593–600.
3. Karthika K., Devi K.R.S., Pinheiro D., Sugunan S. Photocatalytic activity of bismuth silicate heterostructures synthesized via surfactant mediated sol-gel method // Mater. Sci. Semicond. Proc. – 2019. – V. 102., 104589. – P. 1–8.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ РАНЕВОЙ ПОВЯЗКИ НА ОСНОВЕ БИОДЕГРАДИРУЕМОГО ПОЛИМЕРА И НАНОЧАСТИЦ ZnO

Д.А. Гончарова[1], Е.Н. Больбасов[1,2]
Научный руководитель: доцент, к.ф-м.н. В.А. Светличный[1]
[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
[2]Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: dg_va@list.ru

ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF WOUND DRESSING BASED ON BIODEGRADABLE POLYMER AND ZnO NANOPARTICLES

D.A. Goncharova[1], E.N. Bolbasov[1,2]
Scientific Supervisor: Assistant Professor, Dr. V.A. Svetlichnyi[1]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: dg_va@list.ru

Abstract. *The antibacterial bandages were made of poly(L-lactide) matrix coated with ZnO nanoparticles obtained by pulsed laser ablation in air. Alkaline surface hydrolysis of the poly (L-lactide) matrix was performed. Antibacterial properties obtained antibacterial bandages were studied in accordance with ISO 20743:2013 in relation to S.aureus. The results show that preliminary hydrolysis of the matrix surface contributes to a better polymer-nanoparticle interaction and an increase in antibacterial activity.*

Введение. В настоящее время, несмотря на интенсивные исследования, проводимые в области тканевой инженерии, лечение поражений кожи и мягких тканей остается большой проблемой в медицине. Идеальная раневая повязка должна обеспечивать защиту раны от внешних микроорганизмов, химических и физических воздействий, а также способствовать процессу заживления. Волокнистые мембраны, полученные методом электроформования, являются весьма перспективными в этой области, из-за высокой пористости и структурного сходства с внеклеточным матриксом кожи [1]. Вместе с тем раневая повязка должна обладать хорошим антибактериальным (АБ) эффектом. Обычно для этого используются антибиотики, однако в настоящее время распространены бактериальные штаммы, устойчивые к большинству антимикробных препаратов, кроме того, антибиотики часто вызывают аллергические реакции. В настоящее время в качестве АБ компонентов рассматривают неорганические наночастицы (НЧ), которые не вызывают резистентности у бактерий. Уже доказана АБ эффективность целого ряда наноструктур среди которых НЧ ZnO, обладающие специфическим откликом на основного возбудителя кожных инфекций – золотистого стафилококка (*S.aureus*) [2].

Наши исследования направлены на создание эффективной АБ повязки на основе биодеградируемого матрикса, полученного электроформованием, с НЧ ZnO, полученными методом импульсной лазерной абляцией (ИЛА), в качестве активного компонента. Метод ИЛА дает возможность

синтезировать «чистые» и высокоактивные НЧ, которые проявляют высокую АБ активность в отношении различных штаммов патогенных бактерий. Ранее мы показали антимикробную активность таких повязок и ее увеличение при облучении мягким УФ. Вместе с тем остается проблема эффективного нанесения НЧ на матриксы в связи с высокой гидрофобностью полимера.

Цель данной работы – разработка подхода к увеличению гидрофильности и взаимодействия матрикс-наночастица для эффективного нанесения НЧ и повышение АБ активности.

Экспериментальная часть. Основы для повязок были изготовлены методом электроформования из раствора полимолочной кислоты (ПМК) в хлороформе с использованием установки NANON-01A (Япония). Готовые матриксы выдерживались при 70 °С для повышения кристалличности. Для усиления взаимодействия полимера и НЧ ZnO проводился щелочной гидролиз поверхности ПМК. Для этого матриксы ПМК были предварительно обработаны 70% этиловым спиртом, что облегчает диффузию раствора щелочи внутри мембраны, и замочены в растворе NaOH в различных концентрациях. Затем матриксы промывались дистиллированной водой и высушивались. АБ НЧ были нанесены на матриксы ПКМ методом пропитки. Для этого НЧ ZnO, полученные ИЛА мишени цинка в воздухе (1064 нм, 20 Гц, 7 нс), были диспергированы в воде в концентрации 200 мг/л. Матриксы пропитывались коллоидным раствором с двух сторон до концентрации АБ компонента 0,1 мг/см^2.

Морфология образцов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе VEGA 3 SBH Tescan (Чехия). Краевой угол смачивания определен при помощи оптического микроскопа DTX 90 Levenhuk (США). Исследование антибактериальных свойств проводилось в соответствии с ISO 20743:2013 против бактериального штамма *S.aureus* (ATCC 25923).

Результаты. СЭМ изображения матриксов приведены на Рис. 1. На Рис. 1а также представлены распределение среднего диаметра волокон и результаты измерения краевого угла смачивания водой. Матриксы ПМК сформированы из хаотически переплетенных волокон со средним диаметром 2-3 мкм. В случае воздействия NaOH существенной разницы в среднем диаметре волокна и размере пор между ними не наблюдалось. Для гидролизованных матриксов изменялся краевой угол смачивания: чем выше концентрация NaOH, тем больше снижение краевого угла смачивания. В конечном счете, при концентрации NaOH 0,1 моль/л поверхность становиться гидрофильной, а краевой угол смачивания снижается до нуля. На Рис. 1б,в показаны СЭМ изображения исходных волокон ПМК до и после нанесения НЧ ZnO. Волокна без НЧ имеют пористую структуру, что является результатом кристаллизации. При гидролизе поверхности такая пористость сохраняется при обработке любой концентрацией NaOH.

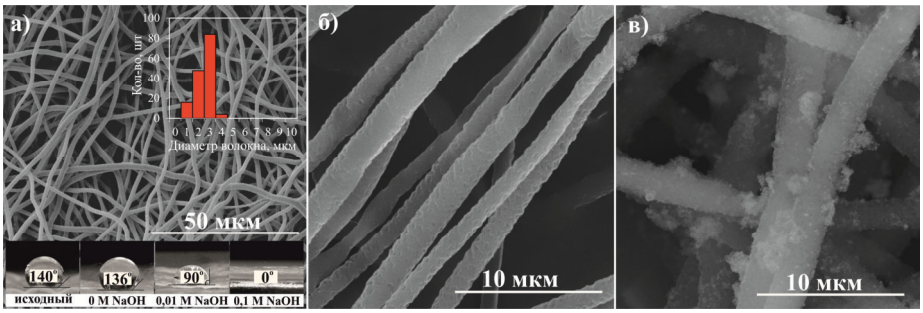


Рис. 1. Типичные СЭМ изображения матрикса ПМК и контактный угол смачивания при различных концентрациях NaOH (а), волокна ПМК без обработки НЧ ZnO (б) и с обработкой (в)

На Рис. 2 показаны результаты исследования АБ активности повязок полученных после обработки матриксов ПМК в различных концентрациях NaOH с нанесенным АБ компонентом в концентрации 0,1 мг/см^2. Из представленных гистограмм видно, что значение АБ активности увеличивается при увеличении степени гидролиза. Это связано с тем, что при более высоких концентрациях NaOH большее количество ионов OH^- катализирует гидролиз сложноэфирной связи в ПМК, что приводит к образованию на поверхности волокна большего количества гидроксил-ионов и карбонильных групп. Это способствует лучшему связыванию НЧ ZnO с поверхностью ПМК по средствам водородных связей и увеличению АБ активности.

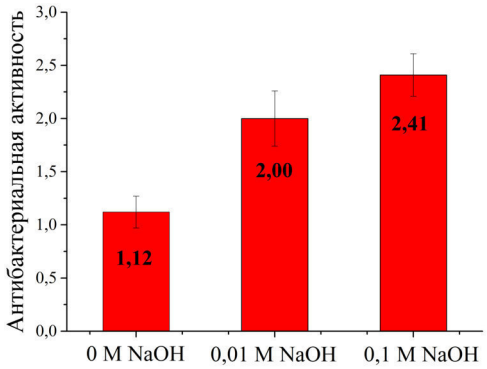


Рис. 2. Антибактериальная активность повязок после различной обработки

Заключение. Антибактериальные повязки были изготовлены на основе матрикса ПМК, полученного методом электроформования, покрытого НЧ ZnO, полученными импульсной лазерной абляцией на воздухе, в концентрации 0,1 мг/см^2. Щелочной гидролиз поверхности матрикса ПМК был проведен при различных концентрациях NaOH. Показано, что концентрация NaOH не влияет на физические свойства полимерных волокон, включая средний диаметр волокна и пористость, а наблюдается только увеличение гидрофильности поверхности матрикса ПМК. Результаты исследования антибактериальной активности показывают, что предварительная обработка щелочью с определенной концентрацией способствует лучшему взаимодействию полимер-наночастицы и увеличению антибактериальной активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (Проект № СП-1772.2018.4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miguel S.P., Sequeira R.S., Moreira A.F., Cabral C.S.D., Mendonça A. G., Ferreira P., Correia I. J. An Overview of Electrospun Membranes Loaded with Bioactive Molecules for Improving the Wound Healing Process // European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics. – 2019. – V. 139. – P. 1–22.
2. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kaus N., Ann L.C., Bakhori S., Hasan H., Mohamad D. Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism // Nanomicro Letters. – 2015. – V. 7., № 3. – P. 219–242.

ГИДРОЛИЗ-ОКИСЛЕНИЕ КРАХМАЛА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ В ПРИСУТСТВИИ РАСТВОРИМЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

Н.В. Громов, Т.Б. Медведева
Научный руководитель: академик РАН В.Н. Пармон
ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: gromov@catalysis.ru

HYDROLYSIS-OXIDATION OF STARCH INTO FORMIC ACID IN THE PRESENCE OF SOLUBLE CATALYSTS BASED ON HETEROPOLYACIDS

N.V. Gromov, T.B. Medvedeva
Scientific Supervisor: academician of the Russian Academy of Sciences V.N. Parmon
Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Akademik Lavrentiev av., 5, 630090
E-mail: gromov@catalysis.ru

Abstract. *Renewable plant biomass seems to be a promising alternative renewable source of raw materials for the production of new fuels and valuable chemicals. The search for ways to process it seems to be a promising area of research. However, the recovery of derivatives of plant biomass in the production of fuel components requires a large amount of reducing agent. Formic acid can be used as a reducing agent or as a source of hydrogen for fuel production. The aim of this work was to study the hydrolysis-oxidation of plant potato starch polysaccharide into formic acid in the presence of soluble heteropoly acid catalysts, to identify the optimal process parameters and catalyst composition. Several soluble bifunctional catalysts based on Mo-V-P heteropolyacids were prepared for the hydrolysis-oxidation of potato starch to formic acid. The optimal conditions for the starch conversion equal to 100-120 °C and an air mixture pressure of more than 20 bar were revealed. Under the optimal conditions, the rate of formation, selectivity and yield of the target product was shown to increase with increasing concentration of vanadium atoms to [V] = 80 mmol / L, and only the rate of formation of the product depends on the acidity of the solution. The maximum yield of formic acid reached 66% at 100% starch conversion and the purity of the formed formic acid solution> 95%.*

Введение. Возобновляемая растительная биомасса представляется перспективным альтернативным возобновляемым источником сырья для производства новых видов топлива, и ценных химических веществ. Поиск способов ее переработки представляется перспективным направлением исследований. Однако восстановление производных растительной биомассы при производстве компонентов топлив требует большого количества восстановителя. Молекулярный водород, используемый для таких процессов, производится из невозобновляемых ресурсов, таких как природный газ и нефть. Кроме того, H_2 имеет недостатки, такие как сложное хранение и транспортировка, а также дорогостоящее и сложное производство из возобновляемой биомассы. Муравьиная кислота может быть использована в качестве восстановителя или источника водорода для производства топлива. Таким образом, разработка экологически безопасных методов производства муравьиной кислоты из полисахаридного растительного сырья (целлюлозы, крахмала и т.п.) представляется перспективной

областью современных научных исследований. Для получения муравьиной кислоты из полисахаридов необходимо применять две последовательные каталитические стадии (гидролиз и окисление). Кислотный катализатор необходимо использовать для гидролиза полисахаридов в моносахариды. Окисление моносахаридов в муравьиную кислоту происходит в присутствии катализаторов окисления. Модифицированные Mo-V-P гетерополикислоты обладают как кислотными, так и окислительными каталитическими центрами и представляются перспективными бифункциональными катализаторами для производства муравьиной кислоты из природных полимеров, таких как целлюлоза и крахмал, в мягких условиях. Ранее нами был изучен процесс гидролиза-окисления целлюлозы в муравьиную кислоту в присутствии Mo-V-P гетерополикислот [1]. Такие катализаторы показали высокую эффективность в превращении полисахаридов в муравьиную кислоту. Целевой продукт был получен с выходами до 66%.

Целью данной работы стало исследование гидролиза-окисления растительного полисахарида картофельного крахмала в муравьиную кислоту в присутствии растворимых катализаторов ГПК, выявление оптимальных параметров процесса и состава катализатора.

Экспериментальная часть. Серия растворимых бифункциональных катализаторов приготовлена по методике, описанной в работах [2] из предшественников V_2O_5, MoO_3, H_2O_2 и H_3PO_4, взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях, необходимых для получения ГПК требуемого состава. Соли ГПК получены частичной нейтрализацией кислоты карбонатами натрия или кобальта. Структура и строение ГПК подтверждены методами ^{51}V и ^{31}P ЯМР спектроскопии. Показано, что растворы ГПК представляют собой сложные равновесные системы Кеггиновских структур ГПК, содержащих кислотные и активные VO^{2+} структуры. Реакцию гидролиза-окисления крахмала в муравьиную кислоту проводили в автоклаве в гидротермальных условиях при температурах 100-150°C, давлении O_2 10-50 атм в течение 7 часов. По ходу реакции отбирались аликвоты, для анализа реакционных смесей методами ВЭЖХ и ЯМР, а также исследования баланса общего органического углерода (ООУ) в растворах.

Результаты. Оптимальные условия превращения картофельного крахмала подобраны в присутствии катализатора состава $Co_{0.6}H_{3.8}PV_2Mo_{10}O_{40}$. Показано, что давление не оказывает влияния на кинетику образования муравьиной кислоты, а также на стабильность целевого продукта в условиях реакции. Уменьшение температуры процесса ведет к уменьшению скорости образования целевого продукта, по-видимому, в следствие падения скорости гидролиза, однако не влияет на селективность образования и выходы муравьиной кислоты. Оптимальные условия превращения крахмала составили: 100-120 °C и давление воздушной смеси более 20 атм. Превращение картофельного крахмала протекает с полной конверсией 100%. Анализ ООУ показал, что конечный раствор реакции содержит 40% органического углерода от загруженного в реактор. Методами ВЭЖХ и 1H ЯМР спектроскопии с подавлением воды показано, что водный раствор содержит преимущественно муравьиную кислоту (>95%). Побочные водорастворимые продукты – уксусная кислота и формальдегид, содержание которых в водной фазе составляет не более 1-2% каждого. Важность присутствия бифункционального катализатора в реакционной среде подтверждено холостым опытом, проведенным в оптимальных реакционных условиях (температура 100 °C, давление воздушной смеси 20 атм). По его результатам не зафиксировано образования промежуточного продукта гидролиза глюкозы и целевого продукта

муравьиной кислоты. На хроматограммах наблюдаются только пики, относящиеся к образованию растворимых в воде глюкозосодержащих олигосахаридов.

Исследование влияния содержания атомов ванадия, активных в окислении промежуточного продукта глюкозы в муравьиную кислоту, проведен на примере ГПК состава $Co_{0.6}H_{3.8}PV_2Mo_{10}O_{40}$ при постоянном pH 1.48. Концентрации ванадия варьировались в диапазоне 10 – 120 ммоль/л. Обнаружено, что с ростом содержания ванадия в реакционной среде увеличивается селективность и выходы образования муравьиной кислоты. Так при [V] = 10 ммоль/л выход муравьиной кислоты составляет 43%, затем выход кислоты постепенно возрастает и перестает зависеть от содержания ванадия при концентрации атомов металла [V] = 80 ммоль/л и более. Методом ВЭЖХ подтверждена высокая чистота растворов муравьиной кислоты (>95%), что свидетельствует о росте селективности образования целевого продукта и уменьшения выходов побочных газообразных продуктов оксидов углерода. Интересно отметить, что наибольшие выходы и селективности образования муравьиной кислоты достигаются когда соотношение остатков глюкозы в крахмале и атомов ванадия превышает 1:1 < Глю : V.

Влияние кислотности ГПК на кинетику накопления муравьиной кислоты исследовали на ГПК четырех различных составов, отличающихся по кислотности при одинаковом содержании атомов ванадия в растворе [V] = 80 ммоль/л. Обнаружено, что кислотность не оказывает существенного влияния на выходы и селективность образования целевого продукта, т.е. не влияет на процесс окисления промежуточного продукта превращения крахмала глюкозы в муравьиную кислоту. В тоже время начальная скорость процесса зависит от кислотности среды, определяемой присутствием катализатора, т.е. кислотность ГПК влияет на гидролиз крахмала. Максимальная скорость превращений обеспечивается катализатором, дающим наиболее кислую среду реакции.

Заключение. В ходе выполнения данной работы были приготовлены растворимые бифункциональные катализаторы на основе Mo-V-P гетерополикислот с различным составом. Катализаторы испытаны в процессе превращения картофельного крахмала в муравьиную кислоту. Выявлены оптимальные условия гидролиза-окисления крахмала: температура 100-120 °C и давление воздушной смеси не менее 20 атм. В оптимальных условиях установлено, что скорость образования, селективность и выходы муравьиной кислоты возрастают с увеличением концентрации атомов ванадия до [V] = 80 ммоль/л, а от кислотности раствора зависит только скорость образования целевого продукта. В оптимальный условиях выход муравьиной кислоты достиг 66% при 100% конверсии крахмала и чистоте образовавшегося раствора муравьиной кислоты >95%.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00263).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov N.V., Taran O.P., Delidovich I.V., et al. Hydrolytic Oxidation of Cellulose to Formic Acid in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Catalysts // Catalysis Today. – 2016. – V. 278. – P. 74-81.
2. Odyakov V. F., Zhizhina E. G. A novel method of the synthesis of molybdovanadophosphoric heteropoly acid solutions // React. Kinet. Catal. Lett. – 2008. – V. 95. – P. 21-28.

СИСТЕМЫ НАНОЧАСТИЦ РУТЕНИЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕЗИЕВЫЕ СОЛИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ, КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ЦЕННЫЕ ПОЛИОЛЫ

Н.В. Громов, Т.Б. Медведева, И.А. Лукоянов
Научный руководитель: профессор, д.х.н. М.Н. Тимофеева
ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН»,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090
E-mail: gromov@catalysis.ru

SYSTEMS OF RUTHENIUM NANOPARTICLS SUPPORTED ON CESIUM SALTS OF HETEROPOLY ACIDS AS PERSPECTIVE BIFUNCTIONAL CATALYSTS OF CELLULOSE TRANSFORMATIONS INTO VALUABLE POLYOLS

N.V. Gromov, T.B. Medvedeva, I.A. Lukoyanov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. M.N. Timofeeva
Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Akademik Lavrentiev av., 5, 630090
E-mail: gromov@catalysis.ru

Abstract. *The hydrolysis-hydrogenation and hydrolysis-hydrogenolysis are perspective ways of cellulose processing to valuable polyols such as sorbitol, ethylene (EG) and propylene glycols (PG). Sorbitol is used in the food and pharmaceutical industries as a sweetener. EG and PG are important for polymer production. The aim of the present work was the development of solid bifunctional (acid-reductive) catalyst based on ruthenium nanoparticles supported on cesium salts of heteropoly acids (Ru/CsHPA), for the production of the target products from inedible cellulose. Samples Ru/CsHPA catalysts differed from each other by the ruthenium content and the type of the support heteropolyanion were prepared and characterized by* N_2 *absorption, TEM, IR, AES. High stability of the catalysts under the reaction conditions was demonstrated. Hydrolysis-hydrogenolysis of cellulose to EG and PG was carried out under 245°C and 50 bar of* H_2 *The catalysts were tested in the hydrolysis-hydrogenation of cellulose to sorbitol under 180°C and 50 bar of* H_2*. An analysis of the reaction mixtures collected during cellulose hydrolysis-hydrogenolysis by HPLC showed that the main products were EG and PG. In the presence of 1%* $Ru/Cs_3HSiW_{12}O_{40}$*, a yield of 25% EG and 11% PG was detected (the selectivity for the formation of EG and PG is 60 and 27%, respectively). The catalysts developed let one to produce sorbitol with maximal yield in the range of 49-63% via cellulose hydrolysis-hydrogenation. The yield of sorbitol depended on the support type, ruthenium content and metal precursor and the maximal yield of sorbitol (63%) was reached in the presence of 1%*$Ru/Cs_3HSiW_{12}O_{40}$*.*

Введение. Многоатомные спирты представляются ценными химическими соединениями, широко используемыми в промышленности. Среди перспективных полиолов хотелось бы выделить три таких соединения: сорбитол, этиленгликоль и пропиленгликоль. Этилен- и пропиленгликоли (ЭГ и ПГ) широко применяются в промышленности как компоненты автомобильных антифризов и тормозных жидкостей, в производстве полимеров. Сорбитол - многоатомный спирт, широко применяемый в пищевой и фармацевтической промышленностях как сахарозаменитель (пищевая добавка Е420) и являющийся

перспективной для промышленности молекулой-платформой (platform molecule) для получения ряда ценных химических соединений (изосорбит, сорбитан, пропилен- и этиленгликоли, глицерол, молочная кислота) [**Ошибка! Источник ссылки не найден.**1]. В настоящее время ЭГ и ПГ получают из ископаемых источников сырья (этилена и пропилена). Сорбитол получают из глюкозы, сахара, имеющего пищевое значение. Постепенное истощение невозобновляемых источников сырья, а также конкуренция между пищевым и непищевым направлениями использования сахаров делают необходимым поиск альтернативных способов производства сорбитола и гликолей. Перспективной областью исследований, направленной на поиск новых эффективных способов получения ценных полиолов, расширяющих сырьевую базу их производства, представляется разработка одностадийного "one-pot" получения многоатомных спиртов из непищевого полисахарида целлюлозы в присутствии твердых бифункциональных катализаторов, несущих кислотные (для гидролиза целлюлозы в глюкозу) и восстановительные центры [1].

Целью данного исследования стала разработка твердого бифункционального катализатора для процессов превращения целлюлозы в сорбитол путем гидролиза-восстановления и в ЭГ и ПГ посредством гидролиза-гидрогенолиза. Создаваемые катализаторы представляют собой высокодисперсный рутений, нанесенный на твердый кислотный носитель на основе цезиевых солей гетепороликислот (Ru/CsГПК).

Экспериментальная часть. Носители цезиевых солей ГПК готовились путем соосаждения предшественников Cs_2CO_3 и ГПК $H_3PW_{12}O_{40}$ или $H_4SiW_{12}O_{40}$ из водно-спиртовых растворов. Высокодисперсный Ru (1 или 3%) наносили на носители осаждением из водных растворов нитразилнитрата рутения с последующим программируемым восстановлением при 250°C. Разработанные катализаторы исследованы рядом физико-химических методов анализа (ИК, адсорбция N_2, ПЭМ, АЭС). Реакцию гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол проводили в автоклаве в гидротермальных условиях (180°C, давление H_2 50 атм) в течение 7 часов [2]. Исследование гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в ЭГ и ПГ также проводили в автоклаве при 245°C и давлении H_2 50 атм в течение 7 часов. По ходу реакции отбирались аликвоты, для анализа реакционных смесей методом ВЭЖХ.

Результаты. Исследование разработанных катализаторов физико-химическими методами анализа показало, что нанесенный рутений находится в высокодисперсном состоянии (1.1-1.5 нм). Нанесение Ru не приводит к изменению структуры кислотных носителей, но ведет к уменьшению удельной поверхности CsГПК. Катализаторы показали высокую стабильность в гидротермальной среде реакции.

Каталитические свойства Ru/CsГПК исследованы в процессе гидролиза-гидрогенолиза целлюлозы в автоклаве высокого давления при 245 °C и в атмосфере H_2 с добавлением сокатализатора 0.013 M $Ca(OH)_2$. Анализ продуктов реакции методом ВЭЖХ показал, что основными продуктами являются ЭГ и ПГ. В присутствии 1%Ru/CsГПК обнаружен выход 25% ЭГ и 11% ПГ, (селективность образования ЭГ и ПГ 60 и 27%, соответственно).

В присутствии всех бифункциональных Ru/CsГПК катализаторов основным продуктом реакции гидролиза-восстановления является сорбитол [2]. Также образовывался побочный продукт восстановления - маннитол. Отметим также, что в присутствии бифункциональных катализаторов зафиксированы только следовые количества промежуточных продуктов - глюкозы и целлобиозы.. Выходы целевого продукта находятся в диапазоне 18-59%. Селективность образования сорбитола

превышает 93%. Высокий выход сорбита можно объяснить синергетическим эффектом, обусловленным пространственной близостью кислотных и восстанавливающих центров на поверхностях Ru/CsГПК, где протекают реакции гидролиза и гидрирования. Каталитические системы Ru/CsГПК, содержащие 1% Ru, более активны, чем катализаторы с 3% Ru. Кроме того, показано, что катализаторы на основе Si-W ГПК более активны, чем системы на основе P-W гетерополикислоты (Рис. 1). Наилучший выход сорбита, равный 59% (селективность 94%), достигнут в присутствии катализатора 1%Ru/$Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ [2].

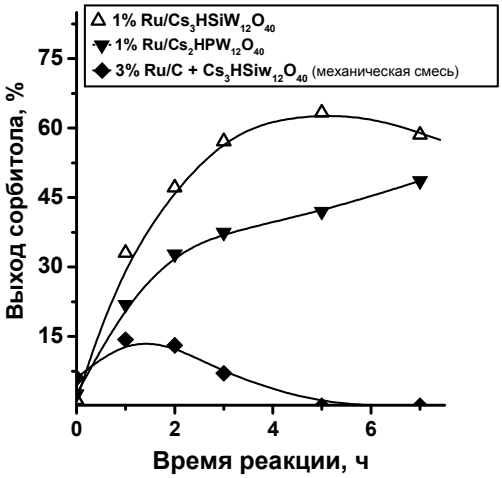


Рис. 1. Накопление сорбитола в присутствии катализаторов Ru/CsГПК

Заключение. В работе приготовлены, исследованы физико-химическими методами анализа (адсорбция азота, ПЭМ, ИК, АЭС) и испытаны в процессах гидролиза-гидрогенолиза и гидролиза-восстановления целлюлозы в сорбитол устойчивые в гидротермальной среде новые твердые катализаторы высокодисперсного рутения, нанесенного на поверхность цезиевых солей ГПК. Разработанные каталитические системы позволяют получать сорбитол с выходами до 49-59% при селективности образования целевого продукта более 93%. Выход сорбитола в значительной степени определяется типом носителя и весовым содержанием рутения. Среди исследованных катализаторов наибольший выход целевого продукта (59%) достигнут при использовании катализатора 1%Ru/$Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ В присутствии наиболее перспективной каталитической системы 1%Ru/CsГПК обнаружен выход 25% ЭГ и 11% ПГ (селективность образования ЭГ и ПГ 60 и 27%, соответственно) из целлюлозы в процессе гидролиза-гидрогенолиза.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-03-00263).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Van Putten R.-J., Van der Waal J. C., De Jong E., et al. Hydroxymethylfurfural, A Versatile Platform Chemical Made from Renewable Resources // Chemical Reviews. − 2013. − V. 113., No 3. − P. 1499-1597.
2. Gromov N.V., Medvedeva T.B., Taran O.P., et al. The main factors affecting the catalytic properties of Ru/Cs-HPA systems in one-pot hydrolysis-hydrogenation of cellulose to sorbitol // Applied Catalysis A: General. − 2020. − V. 595. – P. 117489.

О МИКРОСТРУКТУРЕ СЛОЖНОГО СОЕДИНЕНИЯ СУЛЬФИДА ЦИНКА И ИНДИЯ

М.А. Дауренбек, А.К. Мажибаев
Научный руководитель: к.х.н. А.К. Мажибаев
Таразский государственный университет имени М.Х. Дулати,
Казахстан, г. Тараз, ул. Сулейменова, 7, 080012
E-mail: mdaurenbek@mail.ru

ABOUT MICROSTRUCTURE OF COMPLEX COMPOUND SULPHIDE ZINC AND INDIUM

M.A. Daurenbek, A.K. Mazhibaev
Scientific Supervisor: c.ch.s. A.K. Mazhibaev
M.KH. Dulaty Taraz state university, Kazakhstan, Taraz, Suleimenov Str. 7, 080012
E-mail: mdaurenbek@mail.ru

Abstract. *There is the complex sulfide compound ZnIn synthesized by chemical precipitation from aqueous media shown in this study. It was studied the microstructure and micromorphology of complex sulfide and it was given an elemental qualitative and quantitative analysis of the material.*

Введение. Современный научно-технический прогресс остро нуждается в создании новых материалов, отвечающих запросам самых разнообразных отраслей науки и техники. В связи с этим важное значение приобретают материалы, полученные на основе комплексных соединений сульфидов, обладающих интересными оптическими, электрическими, фотоэлектрическими и люминесцентными свойствами [1].

Целью данного исследования является синтез, элементный анализ смешанного сульфидного соединения, изучение микроструктуры этого материала.

Экспериментальная часть. Образцы получены методом химического осаждения из водных сред. Этот метод перспективен так как относительно дешев, прост, удобен, не требует сложного оборудования. Предпринята попытка выделить смешанный сульфид ZnIn по нижеприведённой методике.

В данной работе использовалась тиомочевина CH_4N_2S, а также кристаллические соли металлов: азотнокислый индий 4.5-й водный $In(NO_3)_3{\cdot}4{,}5H_2O$ и хлорид цинка $ZnCl_2$. Исходные растворы готовились на дистиллированной воде, удовлетворяющей ГОСТ 6709-72.

Осаждение указанного сульфида проводили по следующей методике: к 100 см^3 0,1М раствора нитрата индия добавлялся 0,1М раствор хлорида цинка объёмом 100 см^3. В полученную смесь растворов вносился аммиак до pH = 9. Затем добавлялся 1,75М раствор тиомочевины объёмом 50 см^3. Полученная взвесь нагревалась до 90 - 100°С и кипятилась в течение нескольких часов. По окончании синтеза полученный осадок жёлтого цвета отфильтровывался, промывался несколько раз дистиллированной водой и сушился при комнатной температуре в течение 24 часов.

Для изучения поверхности и элементного состава образцов использовался энергодисперсионный спектрометр Quantax 70, позволяющий проводить рентгеновское картирование, элементный анализ по линии и мультиэлементный анализ в точке.

На рисунке 1 представлены электронные микрофотографии, где зафиксирована микроструктура полученного смешанного сульфида ZnIn при различном увеличении.

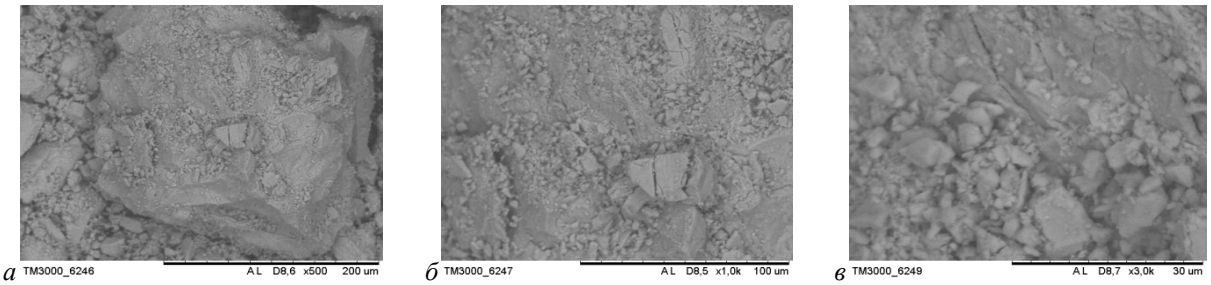


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности образца смешанного сульфида ZnIn при различном увеличении: а – × 500; б – 1,0к; в – 3,0к

Определён элементный качественный и количественный состав микроструктуры образца, изображённого на рисунке 1 *б*. Мультиэлементный анализ в точке проводили в разных областях поверхности образца, в круге. Результаты представлены на рисунке 2. В таблице 1 приведён мультиэлементный анализ в точке.

Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении × 1000 а – в 1-ой точке; б – во 2-ой точке; в – в 3-ей точке

Таблица 1

Результаты количественного элементного анализа образца

№	El AN	Series	Unn C [wt.%]	Norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
1	2	3	4	5	6	7
Point №1 / Point №2 / Point №3						
1	O	K-series	12,59 / 17,39 / 10,29	14,76 / 19,41 / 11,67	41,37 / 50,41 / 34,08	2,5 / 2,7 / 2,2
2	In	L-series	38,82 / 42,79 / 40,33	45,50 / 47,76 / 45,73	17,77 / 17,29 / 18,60	1,2 / 1,3 / 1,2
3	S	K-series	16,28 / 15,51 / 20,07	19,08 / 17,31 / 22,75	26,68 / 22,44 / 33,15	0,6 / 0,6 / 0,7
4	Zn	K-series	17,63 / 13,91 / 17,50	20,66 / 15,52 / 19,84	14,17 / 9,86 / 14,17	0,6 / 0,5 / 0,6
Total			85,32 / 89,61 / 88,19	100,0 / 100,0 / 100,0	100,0 / 100,0 / 100,0	

На рисунке 3 приведены электронные микрофотографии поверхности образца по линии при увеличении × 1000; *а* – область распределения элементов на поверхности образца; *б* – данные линейного распределения элементов.

I,%

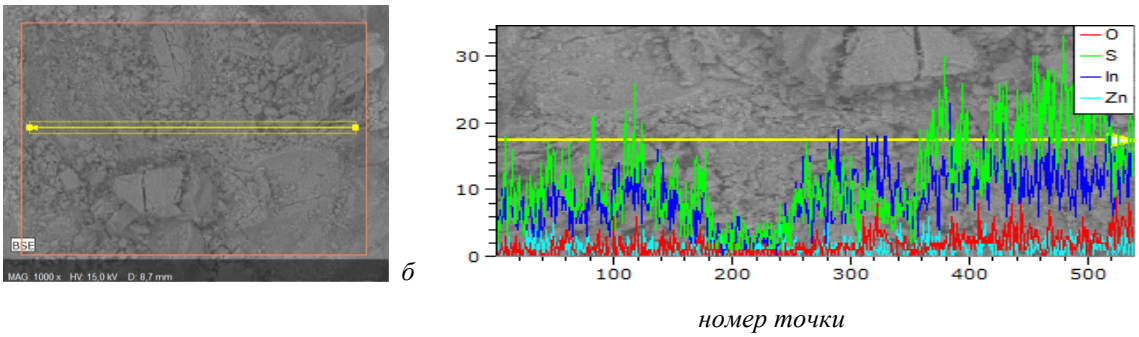


Рис. 3. Электронные микрофотографии поверхности образца при увеличении × 1000; а – область распределения элементов на поверхности образца; б – данные линейного распределения элементов

На рисунке 4 представлены: *а* - электронная микрофотография элементов образца и *б* – спектр распределения элементов в образце.

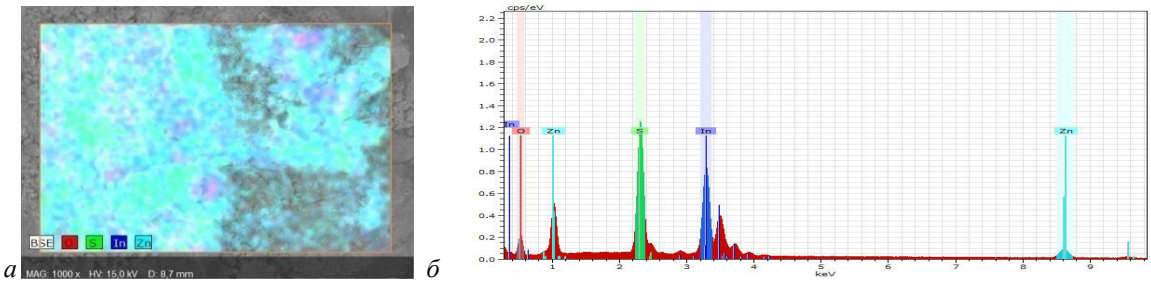


Рис. 4. Электронные микрофотографии при увеличении × 1000; а - элементов в образце; б - спектр распределения элементов образце

Результаты. Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа данный образец вероятнее всего представляет смесь оксида цинка и сульфида индия, (примерно 50% оксида цинка и 50% сульфида индия).

Заключение. Для практического использования синтезированного материала требуется дополнительное исследование его физико – химических свойств.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дауренбек М.А., Мажибаев А.К., Надиров Р.К. Исследование микроструктуры и микроморфологии координационных соединений металлов с серосодержащим прекурсором как базис выбора оптимальных методов синтеза новых материалов // Химический журнал Казахстана. – 2019. - № 2 – С. 171-183

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ НЕОДИМА В МАТРИЦЕ Ga_2O_3

А.А. Дудука, Д.М. Ежов
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. В.А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: artem.duduka@mail.ru

INVESTIGATION OF LUMINESCENT PROPERTIES OF NEODYMIUM IN THE Ga_2O_3 MATRIX

A.A. Duduka, D.M. Ezhov
Scientific Supervisor: Assistant Professor, Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: artem.duduka@mail.ru

Abstract. *In the present study, by the hydrothermal method were obtained luminescent microcrystal powders β-Ga_2O_3 doped with neodymium. Morphology and crystal structure of powders were studied along with optical properties.*

Введение. Люминесцирующие материалы на основе ионов редкоземельных элементов представляют большой интерес для различных применений в оптоэлектронике, лазерной технике, сенсорике, биомедицине. Помимо редкоземельных элементов, область применения таких материалов во многом зависит от матрицы, куда они внедряются. Одной из новых перспективных матриц является оксид галлия. Оксид галлия III (β-Ga_2O_3) является широкозоным полупроводником (E_g=4.9 eV, n =1,87-1,99). К достоинствам этого материала относятся высокая прозрачность во всем видимом и ближних ИК и УФ диапазонах спектра, высокие удельное сопротивление (10^{13} Ом·см), напряжение пробоя и лучевая стойкость, а также превосходные термофизические характеристики [1-3]. Благодаря такой совокупности свойств материалы на основе оксида галлия могут применяться в газовых сенсорах, высоковольтных транзисторах, мощных светодиодах, люминесцентных концентраторах, активных средах лазеров, включая керамические и других элементах нелинейной оптики [4].

Оксид галлия имеет несколько модификаций. Первый полиморф α-Ga_2O_3 относится к ромбоэдрической пространственной группе $R\bar{3}c$ и обычно получается при прокаливании гидроксида галлия до температур 500-600 ^{o}C. Второй полиморф β-Ga2O3 относится к моноклинной пространственной группе C2/m и может быть получен прокалкой других полиморфов Ga_2O_3 при достаточно высоких температурах. Эта форма достаточно хорошо изучена, наиболее стабильна (все другие полиморфы метастабильны и переходят в β-Ga_2O_3 при нагреве) и представляет наибольший интерес для практических приложений. Синтез монокристаллов β-Ga_2O_3 сложная задача, поэтому привлекают внимание порошковые и пленочные структуры на основе этого материала.

Цель данной работы – разработка методики получения микрокристаллического порошка оксида галлия, допированного ионами неодима и исследование его оптических свойств.

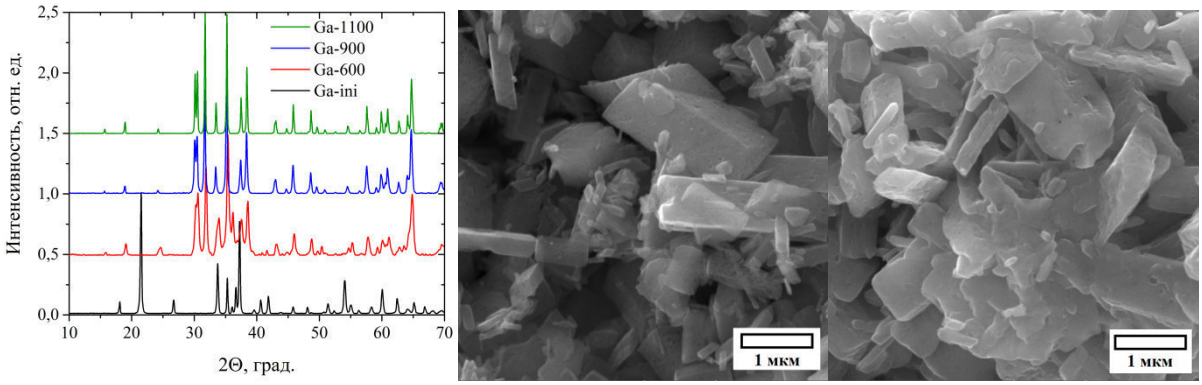
Экспериментальная часть. Синтез микрокристаллического порошка β-Ga_2O_3 проводился по следующей процедуре. Металлический галлий погружался в горячую дистиллированную воду (~ 60 °C) и выдерживался в ультразвуковой ванне несколько циклов по 30 минут. В результате химической реакции

металлического галлия с горячей водой образовывалась светло-серая суспензия, часть непрореагировавшего расплава галлия оставалась на дне стакана. Далее суспензия охлаждалась до температуры 10-15 °С, в результате чего металлический галлий переходил в твердое состояние ($T_{пл}$ = 29 °С). Водная суспензия, отделялась от остатков непрореагирующего металлического галлия и высушивалась на воздухе. Полученный порошок отжигался на воздухе при различных температурах до 1100 °С. Для допирования в полученную суспензию перед высушиванием дополнительно добавлялся трифторацетат неодима в концентрациях 1-10 масс. %.

Морфология и кристаллическая структура полученных порошков исследовались методами сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Оптические сввойства материала изучались методами люминесцентной спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения в УФ-вид диапазоне (СДО) и спектроскопии нарушенного полного отражения в ИК области спектра.

Результаты. Полученная в результате гидротермального синтеза суспензия, предположительно представляла собой гидроксиды галлия $Ga(OH)_3$ и $GaO(OH)\times H_2O$. Полученный из нее при сушке на воздухе (60 °С) светло-серый порошок по данным рентгенофазового анализа (рис. 1а) представлял собой оксигидроксид галлия GaO(OH) с орторомбической структурой (Pdf Card # 00-054-0910). При отжиге в результате разложения GaO(OH) образовывался оксид Ga_2O_3. После отжига при температуре 600 °С порошок представлял моноклинный β-Ga_2O_3 (Pdf Card # 01-078-4449) с примесью тригональной α-Ga_2O_3 (Pdf Card # 04-003-5817) модификации оксида галлия. При температурах отжига 900 и 1100 °С оксид полностью переходил в β-форму, которая и планировалась к получению. Для допированных Nd порошков наблюдалась аналогичная зависимость.

На рис. 1б приведены микроизображения полученных порошков при отжиге 900 °С. Частицы хорошо огранены и имеют размеры от нескольких десятков нм до 2-3 мкм. При повышении температуры отжига до 1100 °С (рис. 1в) частицы начинают оплавляться и укрупняться. Далее исследовались оптические свойства образцов β-Ga_2O_3 и β-Ga_2O_3:Nd, отожженных при 900 °С.

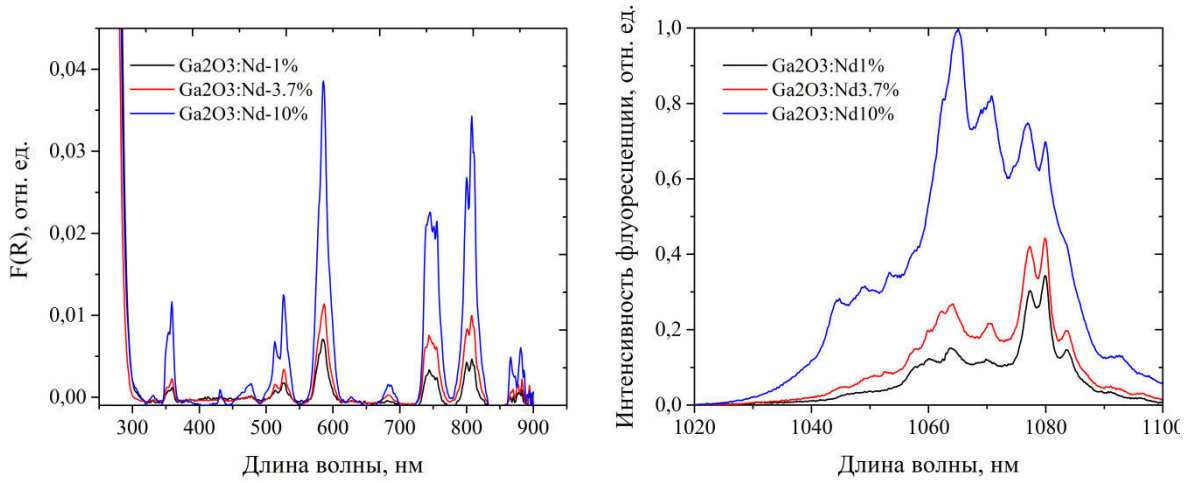


а *б* *в*

Рис. 1. Рентгенограммы (а) и СЭМ изображения (б, в) образцов микрокристаллического порошка

Исследование спектров поглощения β-Ga_2O_3 показало, что матрица прозрачна в диапазоне от 290 нм до 7 мкм, что определяет спектральную область ее практического использования. В допированной матрице β-Ga_2O_3:Nd наблюдаются полосы поглощения, соответствующие поглощению Nd^{3+} в диапазоне от 350 до 900 нм (рис. 2а). Спектры люминесценции исследовались в области 790-840,

860-940 и 1020-1100 нм. Спектры флуоресценции для длинноволновой области приведены на рис. 2б. Из рис. 2б видно, что при больших концентрациях Nd спектры люминесценции начинают изменяться, что связано с искажениями кристаллической структуры образцов – внедрением неодима в междоузлия и увеличением его концентрации на поверхности частиц.



а *б*

Рис. 2. Спектры поглощения (а) и флуоресценции при возбуждении 800 нм (б) образцов Ga_2O_3:Nd

Заключение. В результате проведенных исследований нами были получены эффективно флуоресцирующие микрокристаллические порошки оксида галлия, допированные ионами Nd. Поскольку в оксидной матрице Ga^{3+} более крупный узел по сравнению с Al^{3+} алюминием, то матрица оксида галлия лучше подходит для допирования редкоземельными элементами по сравнению с корундом (Al_2O_3). Из полученных результатов следует, что до массовой концентрации 3,7% неодим находится в матрице в состоянии Nd^{3+}. Полученные порошки могут быть использованы в керамике для лазерно-активных сред и в качестве флуоресцентных материалов для различных применений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калыгина В.М., Зарубин А.Н., Найден Е.П., Новиков В.А., Петрова Ю.С., Толбанов О.П., Тяжев А.В., Яскевич Т.М. Анодные пленки Ga_2O_3. Влияние термического отжига на свойства пленок // Физика и техника полупроводников. – 2012. – Т. 46., № 2. – С. 278–284.
2. Маслов В.Н., Николаев В.И., Крымов В.М., Бугров В.Е., Романов А.Е. Осаждение слоев β-Ga_2O_3 методом сублимации на сапфировые подложки различных ориентаций // Физика твердого тела. – 2015. – Т. 57, № 7. – С. 1315–1319.
3. Bhaumik I., Bhatt R., Ganesamoorthy S., Saxena A., Karnal A.K., Gupta P.K., Sinha A.K., Deb S.K. Temperature-dependent index of refraction of monoclinic Ga_2O_3 single crystal // Applied Optics. – 2011. – V. 50, № 31. – P. 6006–6010.
4. Stepanov S.I., Nikolaev V.I., Bougrov V.E., Romanov A.E. Gallium oxide: properties and application – A Review // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2016. – V. 44. – P. 63–86.

СИНТЕЗ НИТРИДА ХРОМА В РЕЖИМЕ СПУТНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Н.С. Евсеев[1,2], А.Б. Толынбеков[2]
Научный руководитель: д.т.н. М.Х. Зиатдинов[2]
[1]Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,
Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, 659322
[2]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: evseevns@gmail.com

CHROMIUM NITRID SYNTHESIS IN CO-FLOW FILTRATION MODE

N.S. Evseev [1,2], A.B. Tolynbekov[2]
Scientific Supervisor: Dr. M.Kh. Ziatdinov[2]
[1]Institute for Problems of Chemical and Energetic Technologies, Russia, Biysk, ul. Socialisticheskaya 1, 659322
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: evseevns@gmail.com

Abstract. *In this work, we considered an original setup that allows us to study the combustion of metal powders in a co-flow gas stream, and also presents the results of experimental studies on the combustion of chromium powder in a confined nitrogen-containing gas stream. This method has high energy efficiency and allows you to get nitrides without the use of high pressures. Temperature profiles are presented depending on the flow rate of nitrogen-containing gas. X-ray phase studies of the obtained powders were carried out. It is established that the forced filtration mode allows the synthesis of non-stoichiometric chromium nitride* Cr_2N. *The nitrogen content in the obtained* Cr_2N *samples reached 9.6%.*

Введение. Широкое применение нитридов металлов обусловлено их уникальными физико-химическими свойствами, например, жаропрочность, коррозионная стойкость, износостойкость. Благодаря своим уникальным свойствам, нитриды металлов применяют в качестве абразивных материалов, износостойких и декоративных покрытий, сырья для получения нитридной керамики, легирующих добавок [1].

Фильтрационное горение металлических порошков в азоте и самораспространяющийся высокотемпературный синтез нитридов экспериментально исследуются в условиях естественной фильтрации [2], в условиях поддержания перепада давления, который способствует поставке реакционного газа в область горения [3].

В работе рассматривается другой вид фильтрационного горения, при котором реагирующий газ принудительно подводится в зону горения и движется в направлении горения через продукты реакции вслед движущемуся фронту горения. Данный тип горения теоретически изложен достаточно подробно [4], но, при этом, мало изучен экспериментально [5]. Однако, такой способ является энергоэффективным и обладает высокой прикладной значимостью.

Таким образом, экспериментальное исследование горения металлов в среде азота в условиях принудительной фильтрации и изучение свойств синтезированных продуктов горения является весьма актуальной задачей.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование горения порошка хрома в условиях принудительной фильтрации и изучение свойств продуктов СВ-синтеза при горении хрома в спутном потоке азотосодержащего газа.

Материалы и методика. В качестве исходных материалов были использованы порошки хрома гидридно-кальциевого марки ПХ1С (ТУ 14-1-1474-75) дисперсностью менее 80 μm. Гранулометрический состав исходных порошков определялся при помощи прибора ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы FRITSCH методом лазерной дифракции [6] Содержание азота определялись на установке TCH600 фирмы LECO. Рентгенофазовый анализ исходных порошков и синтезированных образцов проводился с использованием дифрактометра Rigaku с CuKα-излучением, а также программы Crystallographica Search Match (Oxford Cryosystems - UK) на основе базы данных Powder Diffraction File.

Сам процесс фильтрационного горения в условиях принудительной фильтрации осуществлялся на оригинальной установке – лабораторном СВС-реакторе. При проведении экспериментальных работ осуществлялись следующие действия. Навеска исходного порошка засыпалась в кварцевую трубку. Размер образцов был постоянен: диаметр $1{,}6\cdot10^{-2}$ м., высота 0,04 м. Верхняя часть порошка приводится в контакт с электрической спиралью. С помощью редуктора реакционный газ в кварцевую трубку подается из баллона, в котором предварительно готовится смесь газов заданного состава. Подачей электрического импульса на спираль в поверхностном слое инициируется экзотермическая реакция. Формируется плоский фронт горения, который начинает распространяться вдоль образца. Контроль давления производится по показаниям манометра и датчика давления. Расход газа на входе в реактор и на его выходе осуществляется электронными микрорасходомерами термоанемометрического типа “Red-y”. Температура реакции измеряется W/Re термопарой ВР5/20, сигнал которой подается через усилитель на записывающее устройство. Параметры процесса фиксируются многоканальным измерителем фирмы RealLab.

Результаты. На рис. 1 представлена рентгенограмма продукта горения при сжигании хрома в режиме спутной фильтрации и температурный профиль при расходе газа $5{,}5\cdot10^{-5}$м3/с (причем 1- зона прогрева, 2 – зона горения, 3 – зона охлаждения).

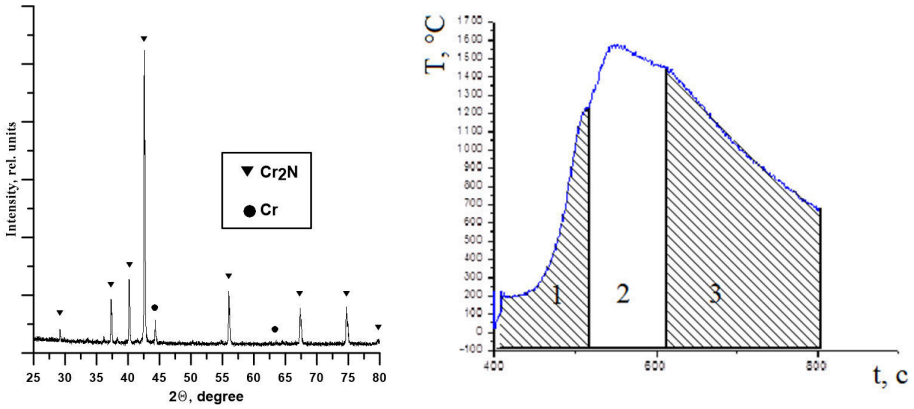


Рис. 1. – рентгенограмма образца, полученного в результате горения порошка хрома в проточном реакторе и температурный профиль

Максимально достигнутое значение температуры зафиксировано на отметке порядка 1560 ºС. Стехиометрическое содержание азота в нитриде хрома 21,2%, в полунитриде хрома–11,8%. Элементный анализ показал, что содержание азота в полученных образцах достигало 9,6%. Проведенные рентгенографические исследования подтвердили факт существования фазы Cr_2N. Рентгенографически обнаружены две фазы: хром и полунитрид хрома. Других фаз установлено не было. Информация, относительно области существования фазы Cr_2N достаточно противоречива. Однако, в работе [7] область гомогенности представлена в диапазоне 9.2÷11.9 %N. Таким образом, режим принудительной фильтрации позволяет синтезировать нестехиометрический нитрид хрома Cr_2N различных составов.

Заключение. В работе приведены результаты экспериментальных исследований по горению порошка хрома в спутном потоке азотосодержащего газа. Установлено, что режим принудительной фильтрации позволяет синтезировать нестехиометрический нитрид хрома Cr_2N. Содержание азота в полученных образцах Cr_2N достигало 9,6%. Проведены рентгенофазовые исследования полученных порошков, которые подтвердили наличие хрома в продукте синтеза, что говорит о том, что горение происходит в режиме неполного превращения и хром не догорает. В тоже время, весь азот, поступающий в зону реакции, полностью взаимодействует с хромом. В пользу этого свидетельствуют данные, фиксируемые расходомерами на входе и выходе реактора.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов С.А., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г. Структура и износостойкость азотированных конструкционных сталей и сплавов. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. – 520 с.
2. Мержанов А. Г., Боровинская И. П., Володин Ю. Е. В механизме горения пористых металлических образцов в азоте // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 206, № 4. – С. 905–908.
3. Зиатдинов М.Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. –2016. – Т. 52. – № 4. –С. 51-60.
4. Алдушин А. П. Фильтрационное горение металлов // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах. – Новосибирск: Наука, 1988. – С. 52–71.
5. Сеплярский Б.С., Костин С.В., Брауэр Г.Б.Динамические режимы горения слоевой системы Ti–(Ti + 0.5C) в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. –2008. –Т. 44, № 6. –С. 44–51.
6. https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/laser-diffraction (дата обращения 01.03.2020)
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник / под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – Т. 2.

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ (II) С ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

А.М. Захаркива
Научный руководитель: доцент, к.х.н. С.В. Шумар
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г.Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL(II) BASED ON REACTION WITH SODIUM DIETHYLDITHIOCARBAMATE

A.M. Zakharkiva
Scientific Supervisor: docent S.V. Shumar
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenina Avenue, 36, 634050
E-mail: alex.zakharkiva@gmail.com

Abstract. *The article presents the results of potentiometric titration of the solution containing Ni (II) by the solution of sodium diethylditheocarbamate (DDTC-Na). The effectiveness of electrochemical analysis is define by presence of the most appropriate indicator system. The possibility of using certain ion-selective electrodes as a sensors for nickel ions determination has been explored. The conditions for potentiometric determination of Ni (II) (working concentration range, pH, supporting electrolyte, working concentration range) were studied. The titration curves were processed by the linearization method.*

Введение. Актуальность работы обусловлена необходимостью совершенствования метода потенциометрического титрования и создания новых методик определения веществ. Выбор индикаторного электрода в методе потенциометрического анализа веществ зависит от типа химической реакции, материала, природы электрода и физико-химических констант равновесных реакций, протекающих в растворе и на поверхности электрода. Поиск новых сенсорных систем и расширение возможностей существующих, является перспективным направлением в анализе веществ. Цель работы заключается в оптимизации условий определения ионов никеля (II) методом потенциометрического осадительного титрования с диэтилдитиокарбаматом натрия (DDTC-Na) с использованием халькогенидных (Ag-ИСЭ, Pb-ИСЭ, S-ИСЭ) и металлических (Ag, Pt) индикаторных электродов.

В качестве индикаторного электрода для потенциометрического определения ионов никеля промышленностью выпускается мембранный халькогенидный Ni-ИСЭ, однако, при использовании диэтилдитиокарбамата натрия (DDTC-Na) в качестве титранта, возможно применение ряда альтернативных сенсоров. Благодаря высокой реакционной способности, простоте синтеза и другим ценным аналитическим свойствам дитиокарбаминаты широко используют в анализе. Из литературных данных известен ряд устойчивости некоторых комплексов ионов металлов с DDTC-Na: Hg(II) > Pd(II) > Ag(I) > Cu(II) > Ni(II) > Bi(III) >Co(II) > Pb(II) > Cd(II) > Tl(I) > Zn(II) > In(III) > Sb(III) > Fe(III) > Te(IV) > Mn(II). Изучаемый реагент образует малорастворимые прочные комплексные соединения с определенным числом сульфид-образующих ионов, а также позволяет проводить дифференцированное

определение нескольких ионов из одного раствор [1]. В работе изучены условия потенциометрического определения ионов никеля на модельных растворах с использованием в качестве индикаторных электродов: металлических (Ag, Pt) и халькогенидных мембранных ионоселективных электродов (Ag-ИСЭ, Pb-ИСЭ, S-ИСЭ). Объяснение электродной функции металлических электродов в данной реакции можно дать исходя из представлений, что данный реагент при окислении образует нейтральные молекулы тиурамдисульфидов, которые при восстановлении снова превращаются в дитиокарбаматы согласно уравнению:

$$2(C_2H_5)_2NCS–S^- – 2e^- \leftrightarrow (C_2H_5)_2NS–S–S–SN(C_2H_5)_2$$

Восстановленная форма Окисленная форма

Реакционноспособной является восстановленная форма реагента [2]. Чувствительность мембранных халькогенидных электродов (Ag-ИСЭ, Pb-ИСЭ, S-ИСЭ) к реагенту (DDTC-Na) обусловлена образованием в приповерхностном слое электрода прочных комплексных соединений с катионом металла [3].

Экспериментальная часть. Экспериментальные кривые титрования регистрировали на pH-метре/ионометре ИТАН (ТомьАналит, г. Томск) в режиме измерения Э.Д.С.; диапазон измерения от –1999 до + 1999 мВ. Пределы допускаемых значений абсолютной погрешности в режиме измерения ЭДС ± 2 мВ. После каждой добавки титранта и перемешивания раствора магнитной мешалкой выжидали, пока не стабилизируются показания равновесного потенциала электрохимической ячейки. Модельные растворы никеля в концентрационном диапазоне $1\cdot10^{-2}$–$1\cdot10^{-7}$ М готовили путем последовательного разбавления исходного более концентрированного стандартного раствора. Рабочий раствор диэтилдитиокарбамата натрия готовили из препарата, очищенного перекристаллизацией в этаноле. Титр раствора DDTC-Na не изменяется в течение трёх недель при условии хранения раствора в темном месте. В качестве фоновых электролитов для предотвращения реакции гидролиза ионов никеля и стабилизации ионной силы сильноразбавленных растворов был изучен ряд веществ: тартрат калия-натрия, нитрат калия и ацетатный, боратный, фосфатный, аммиачный буферные растворы. Кривые потенциометрического титрования обрабатывали с помощью метода фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова, который позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физико-химические параметры системы [4].

Метод определения ионов никеля основан на протекании реакции в водных растворах:

$$Ni^{2+} + 2\ DDTC^- = Ni(DDTC)_2\downarrow$$

DDTC-Na образует с ионами никеля (II) малорастворимый комплекс светло-желтого цвета в соотношении 2:1 в широком диапазоне pH. На рисунке представлены результаты потенциометрического титрования модельного раствора никеля с использованием альтернативных индикаторных электродов. Все кривые потенциометрического титрования, представленные на рисунке, имеют нисходящую форму с одним скачком потенциала в области точки эквивалентности. Как видно из представленных зависимостей, наиболее информативные кривые получены с использованием индикаторных электродов: Ag-ИСЭ, Pb-ИСЭ, S-ИСЭ и Pt-металлического электродов. В результате работы определены основные электродные функции изучаемых сенсоров (диапазон линейности, крутизна электродной функции, время отклика). Буферные растворы, используемые в качестве фоновых электролитов, позволили стабилизировать pH и получить более точные результаты. С разбавлением модельных растворов скачок потенциала уменьшается и возрастает погрешность определения никеля.

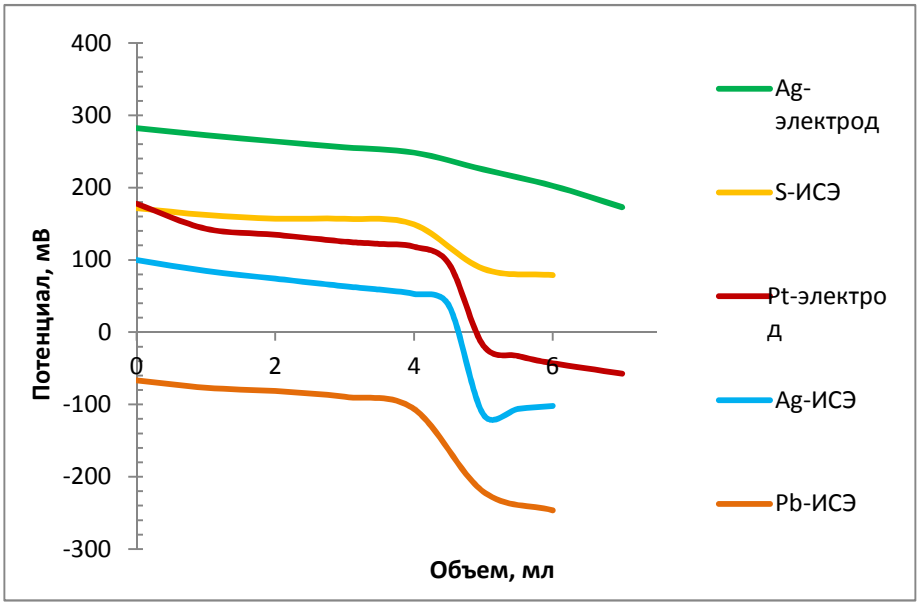


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования 25 мл модельного раствора, содержащего 6×10^{-4}M Ni (II) раствором DDTC-Na с использованием различных индикаторных электродов

Заключение. Таким образом, выбор индикаторных электродов для потенциометрического определения никеля существенно расширился. Полученные результаты доказали возможность использования альтернативных индикаторных электродов (Ag-ИСЭ, Pb-ИСЭ, S-ИСЭ и Pt-металлического) для потенциометрического определения ионов никеля в водных растворах. Определены основные электродные характеристики изучаемых сенсоров. Изучены и предложены оптимальные условия потенциометрического титрования ионов никеля (II) с диэтилдитиокарбаматом натрия в качестве титранта.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бырько В. М. Дитиокарбаминаты. М., 1984.
2. Чеботарев В.К. Прогнозирование в титриметрических методах анализа с использованием реакций комплексообразования и осаждения: монография. – Барнаул, 1999.
3. Шумар С. В., Гавриленко М. А., Кузьминская Е. А. Комплексонометрическое дифференцированное определение меди (II) и цинка (II) с использованием математической модели процесса // Известия ТПУ. 2015. №8.
4. Марьянов Б.М. Метод линеаризации в инструментальной титриметрии. – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158 с.

DESIGNING SiO_2 MATERIALS WITH HIERARCHICAL STRUCTURE AND Pt-Ga CATALYSTS ON THEIR BASIS FOR PROPANE DEHYDROGENATION

A.V. Zubkov, T.A. Bugrova, E.V. Vyshegorodtseva
Scientific Supervisor: Ph.D., G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Ave., 36, 634050
E-mail: zubkov@data.tsu.ru

РАЗРАБОТКА SiO_2 МАТЕРИАЛОВ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ И Pt-Ga КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

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

Аннотация. *В данной работе проведен синтез силикатного носителя с иерархической пористой структурой на основе диатомита и MCM-41. Особенностью синтеза является то, что MCM-41 образуется непосредственно на поверхности диатомита и из самого диатомита, без использования дополнительных предшественников оксида кремния Исследование пористой структуры полученного носителя проводили методом низкотемпературной адсорбции азота (–196 °C), для изучения структуры поверхности материала был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Показано, что разработанный подход позволяет получать носители на основе диатомита и MCM-41, характеризующиеся иерархической структурой и высокими значениями удельной поверхности.*

Introduction. The catalytic non-oxidative propane dehydrogenation (PDH) is a valuable technique to propylene synthesis, and its value is elevating all over the globe. Propylene is the second place after ethylene in chemical industry by production value. Many significant organic compounds, namely polypropylene, polyacrylonitrile, acrolein, propylene oxide, acryl acid, glycerin etc, are products of reactions with propylene [1]. Alumina-chromia (CrO_x/Al_2O_3) and platinum–tin ($Pt\text{-}SnO_x/Al_2O_3$) catalysts provide the major commercial catalysts for C_3-C_5 alkanes dehydrogenation. Hexavalent chromium is present in (CrO_x/Al_2O_3) catalyst and this is the main disadvantage of former due to toxicity of Cr (VI), which poses a risk while catalyst exploitation [2]. The abovementioned facts demonstrate that designing of catalysts for propane dehydrogenation is actual issue.

Design of dehydrogenation catalysts based on silica support is a relevant investigating area. Silica support, namely MCM-41 and SBA-15, has a high specific surface area and an ordered mesoporous (3-8 nm) structure [3]. However, dehydrogenation processes is realized at temperatures of 550-600 °C and characterized by the diffusion limitation. This requires a specific catalyst structure that ensures efficient transport of reagents to the active centers of the catalyst and removal of products from the reaction zone. The materials with a hierarchical porous structure are promising to solve this problem due to combining a wide pore transport system (mainly more than 50 nm) and mesopores, providing high values of the specific surface area of the catalyst.

The aim of this study is to develop a silicate support with a hierarchical structure based on diatomite and MCM-41, and to design of Pt-Ga catalysts based on this support for the dehydrogenation of propane to propylene. A specialty of the approach that is MCM-41 synthesized on the surface of diatomite and diatomite itself without the use of additional nitric oxide precursors [4]. The resulting composite support MCM-41/diatomite is characterized by a biporous structure: a system of transported pores of natural diatomite, as well as a system of ordered reflected pores of 3-4 nm of the material MCM-41, formed onto the surface of diatomite.

Research methods. The synthesis of MCM-41 was carried out from sodium silicate in an alkaline medium (pH ≈ 12) using CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) as a template [5]. The diatomite treated with a hydrochloric acid (OOO "Kvant", Russia) was used preliminarily solution for the preparation of. composite supports MCM-41/diatomite. The calculated amount of CTAB was dissolved in a NaOH solution, a weighed portion of diatomite was added to the resulting solution with constant stirring, and then underwent to hydrothermal treatment. After that, the obtained precipitate was filtered, washed and calcined at 600 °C for 10 hours. The NaOH/diatomite ratio varied from 0.12 to 0.45. The obtained composite supports were used for the preparation of Pt-Ga catalysts. The porous structure of the supports was studied by the low-temperature nitrogen adsorption (–196 ºC) and scanning electron microscopy (SEM).

Results. According to the method of low-temperature nitrogen adsorption, the specific surface area of 1080 m^2/g and a pore volume of 0.92 cm^3/g are characteristics of the MCM-41 sample obtained from sodium silicate. The isotherm of nitrogen adsorption–desorption for sample MCM-41 (Fig. 1a) is characterized by a sharp bend in the range of relative pressures of 0.3–0.35, indicating the formation of an ordered structure of mesopores with a diameter of 3-4 nm (Fig. 1b). The nitrogen adsorption–desorption isotherm for the original diatomite sample is characterized by a hysteresis loop within relative pressures of 0.9–1.0, which indicates the presence of wide mesopores and macropores in the sample. The specific surface area of diatomite is of 46 m^2/g and a pore volume (measured by nitrogen adsorption) of 0.09 cm^3/g.

Table 1

Textural characteristics of the studied samples according to nitrogen adsorption data

Sample	S_{BET}, m^2/g	V_{pore}, cm^3/g	D_{pore}, nm	$W_{1/2h}$, nm
Diatomite	46	0,09	7,94	-
NaOH/diatomite = 0.12	282	0,28	4,02	0,73
NaOH/diatomite = 0.18	357	0,33	3,73	0,51
NaOH/diatomite = 0.27	457	0,41	3,65	0,45
NaOH/diatomite = 0.36	482	0,45	3,78	0,44
NaOH/diatomite = 0.45	632	0,54	3,65	0,42
MCM-41	1080	0,92	3,39	0,31

The MCM-41/diatomite composites samples are characterized by a regular increase in the specific surface area from 282 m^2/g to 632 m^2/g with an increase in the NaOH/diatomite ratio (Table 1). On the isotherms of composite supports, a sharp increase in the adsorption value in the relative pressure range of 0.3-0.38 is observed, which indicates the presence of the MCM-41 structure in the material, and a hysteresis loop from the pressure range of 0.95-1.0 is also indicated to preserve the macroporous structure of diatomite in the material. It can be observed from Fig.1b that, for MCM 41/diatomite samples, narrow pores with a diameter of 3-4 nm are typical, as for MCM 41.

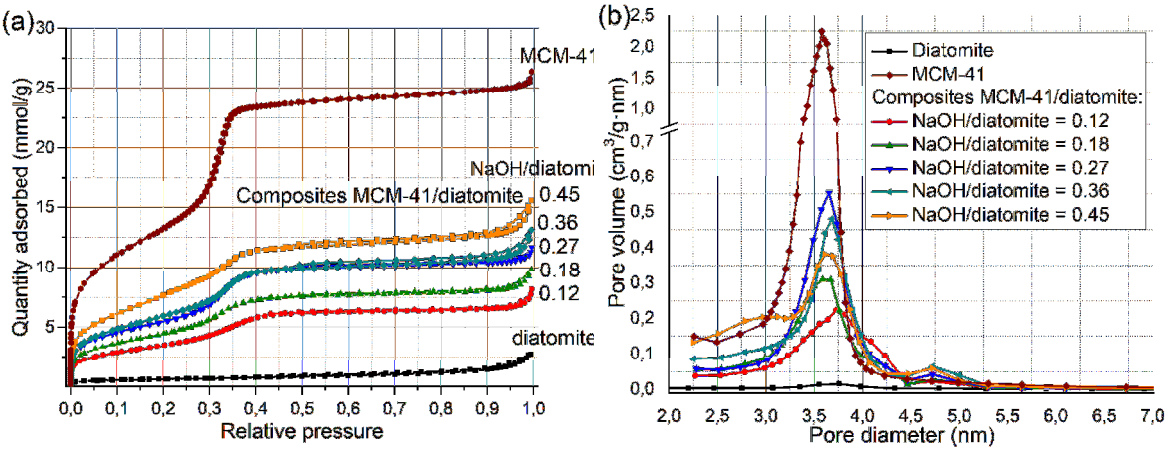


Fig. 1. Nitrogen adsorption-desorption isotherms (a) and BJH pore diameter distribution (b) of the obtained samples

Conclusion. Finally, the developed approach is demonstrated ability to obtain supports based on diatomite and MCM-41 that characterized by a hierarchical structure. The series of Pt-Ga catalysts was obtained on the basis of the supports, their structure, state, distribution of Pt and Ga, the catalytic properties of the propane dehydrogenation will be studied.

Acknowledgements: This work was supported by the Grant of Russian Fund for Basic Research (Grant № 19-43-700008 p_a).

REFERENCES

1. Sattler, J. J. H. B., Ruiz-Martinez, J., Santillan-Jimenez, E., Weckhuysen, B. M. Catalytic Dehydrogenation of Light Alkanes on Metals and Metal Oxides // Chem. Rev. – 2014. – Vol. 114. – P. 10613−10653.
2. Otroshchenko, T., Radnik, J., Schneider, M., Rodemerck, U., Linke, D., Kondratenko, E. V. Bulk binary ZrO_2-based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // Chem. Comm., 2016. – Vol. 52. – P. 8164.
3. Hua, R., Zha, L., Cai, M. MCM-41-supported mercapto platinum complex as a highly efficient catalyst for the hydrosilylation of olefins with triethoxysilane // Cat. Comm. – 2010. – Vol. 11. – P. 563-566.
4. Patent application RU no. 2019144986, 30.12.2019.
5. Vyshegorodtseva, E.V., Larichev, Y.V., Mamontov, G.V. The influence of CTAB/Si ratio on the textural properties of MCM-41 prepared from sodium silicate // J. Sol-Gel Sci. Tech. – 2019. – Vol. 92. – P. 496.

ПРОИЗВОДНЫЕ ДЕКАФТОРТРИФЕНИЛПИРАЗОЛИНА: СИНТЕЗ И РЕАКЦИИ С БИНУКЛЕОФИЛАМИ

Р.А. Ищенко
Научный руководитель: к.х.н. Н.А. Орлова
Новосибирский государственный университет,
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1, 630090
Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 9
E–mail: r.ishchenko@g.nsu.ru

DECAFLUOROTRIPHENYLPYRAZOLINE DERIVATIVES: SYNTHESIS AND REACTIONS WITH BINUCLEOPHILES

R.A. Ishchenko
Scientific Supervisor: Dr. N.A. Orlova
Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 1, 630090
Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Russia, Novosibirsk, Lavrentiev Avenue, 9, 630090
E–mail: r.ishchenko@g.nsu.ru

Abstract. *Two novel derivatives of formylated decafluorotriphenylpyrazoline with 4-hydroxypiperidine and piperazine were synthesized by nucleophilic substitution of the fluorine atoms. The aldehyde bearing 4-hydroxypiperidine moiety was involved into Knoevenagel condensation with dicyanoisophorone. The resulting derivative possesses a value by itself due to its ability to be incorporated into polymer matrix either by "host-guest" mechanism or by direct covalent bonding.*

Введение. Для оптических систем передачи и обработки информации необходимы электрооптические (ЭО) модуляторы — устройства сопряжения между электрическим и оптическим каналом связи. Донорно-акцепторные хромофоры могут быть использованы в ЭО на основе композиций хромофор-полимер [1]. Существует два типа таких композиций: композиции типа «гость-хозяин» и композиции с ковалентно связанным хромофором. Для улучшения распределения молекул хромофора в матрице для композиций первого типа в структуру хромофора вводят разделительные блоки разветвленной структуры.

Цель данной работы — получение и исследование донорно-акцепторных красителей на основе производных декафторпиразолина в качестве донорных блоков и дицианоизофорона – в качестве акцептора.

Экспериментальная часть. Конденсацией пентафторацетофенона **1** и пентафторбензальдегида **2** синтезировали альдегид **3** по методикам, описанным в [2, 3].

Взаимодействие альдегида 3 с бинуклеофилами (общая методика) (Рис. 1). Раствор 3,00 г (5,9 ммоль) альдегида **3** и 17,8 ммоль алициклического амина (4-гидроксипиперидин или пиперазин) в 50 мл сухого ДМФА выдерживали при 100°С 6 ч. Реакционную смесь выливали в воду и отфильтровывали осадок. Осадок на фильтре промывали водой до нейтральной реакции, затем гексаном, сушили на воздухе. Продукт очищали колоночной хроматографией на SiO_2.

Конденсация соединения 4а с дицианоизофороном (Рис. 2). К раствору 0,25 г (0,37 ммоль) соединения **4а** и 0,07 г (0,37 ммоль) дицианоизофорона в 5 мл бутанола прибавляли 5 капель морфолина, кипятили в атмосфере аргона 7 часов и оставляли на ночь. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом и диэтиловым эфиром. Получали краситель **5**, темно-красный порошок, выход 0,13 г (42%).

Результаты. Замещение атомов фтора в *п*-положениях обоих перфторированных колец пиразолина **3** на остаток бифункционального нуклеофила — 4-гидроксипиперидина — протекает при нагревании с трехкратным избытком реагента в ДМФА в отсутствие основания. При 60°С замещение двух атомов фтора на остатки 4-гидроксипиперидина не идет до конца, поэтому реакционную смесь выдерживали при 100°С. В этих условиях из продукта реакции выделены два соединения — целевой альдегид **4а** и альдегид, содержащий в одном из колец диметиламиногруппу. Образование последнего может быть связано с разложением ДМФА в условиях реакции, приводящим к образованию диметиламина.

Взаимодействие альдегида **3** с пиперазином первоначально проводили в тех же условиях и при том же соотношении реагентов, что и с 4-гидроксипиперидином. Однако в реакции образуется преимущественно продукт олигомеризации как результат «сшивки» двух и более полифторированных молекул двухосновным амином при его недостатке. Поэтому в дальнейшем использовали пятикратный мольный избыток пиперазина.

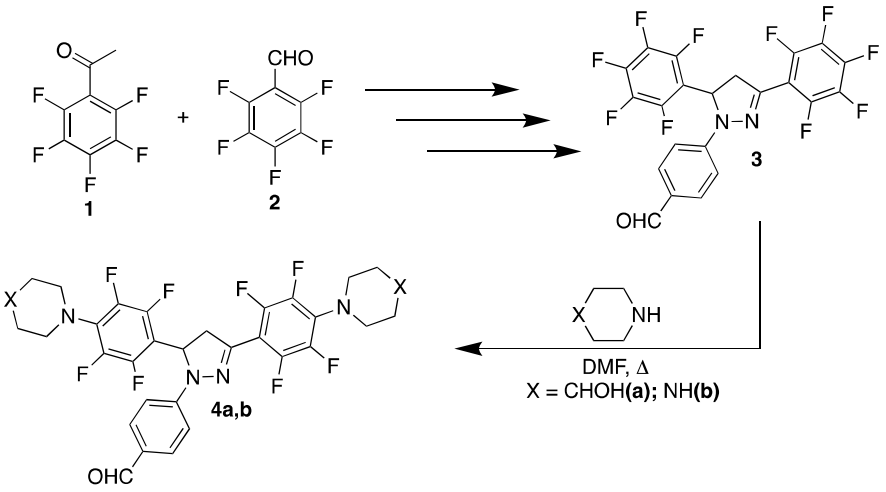


*Рис. 1. Получение альдегида **3** и его взаимодействие с бинуклеофильными реагентами*

Строение вновь полученных соединений устанавливали по данным спектров ЯМР ^{1}H и ^{19}F и масс-спектрометрии. Так, в спектре ЯМР ^{1}H альдегида **4а** наблюдаются сигнал альдегидного протона при 9,77 м.д., сигналы системы *AA'BB'* *п*-фениленового кольца, три дублета дублетов в области 6-4,5 м.д., соответствующие системе *ABX* трех протонов пиразолинового цикла. В сильном поле наблюдаются мультиплеты, соответствующие протонам пиперидиногруппы, в том числе сложный мультиплет, принадлежащий протону C<u>H</u>-OH. Спектр ^{19}F содержит две пары сигналов равной интенсивности, принадлежащие восьми симметрично расположенным атомам фтора. Особенностью спектра является уширение сигнала, принадлежащего *о*-атомам фтора кольца в положении 5 пиразолинового цикла. Показано, что это уширение связано с наличием протона в положении 5 и исчезает при переходе к соответствующему пиразолу.

Альдегид **4a** вводили в конденсацию Кнёвенагеля с дицианоизофороном в бутаноле в присутствии морфолина, получая краситель **5**. Соединение **5** обладает максимумом поглощения на длине волны 499 нм в ацетоне. На его основе получен ряд эфиров с производными *п*-толуиловой и β-изодуриловой кислот.

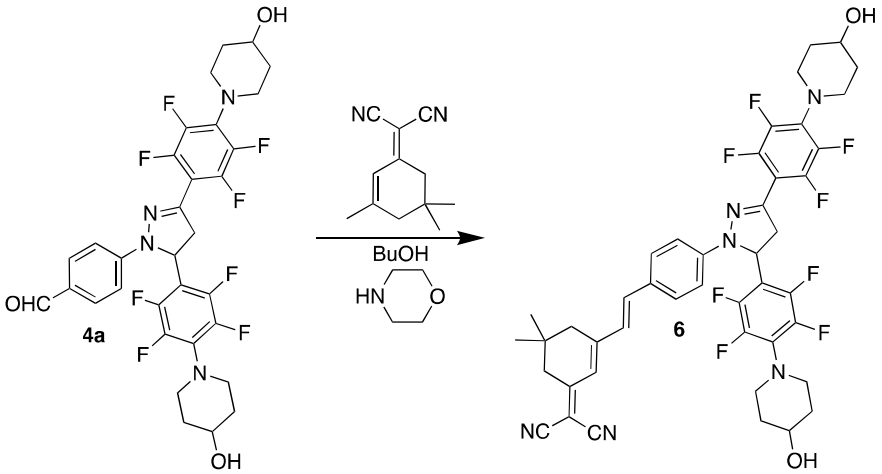


*Рис. 2. Конденсация альдегида **4a** с дицианоизофороном*

Заключение. В данной работе на основе декафтортрифенилпиразолина получены новые формильные производные в результате взаимодействия с бифункциональными нуклеофилами -— 4-гидроксипиперидином и пиперазином. Полученные альдегиды использованы как донорные блоки в синтезе хромофоров, содержащих дицианоизофорон в качестве акцептора.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shelkovnikov V.V [и др.] Synthesis and nonlinear optical properties of donor-acceptor dyes based on triphenylpyrazolines as a donor block and dicyanoisophorone as acceptor // Russian Chemical Bulletin. – 2019. – Т. 68., № 1. – С. 92-98.
2. Каргаполова И.Ю. [и др.] Синтез несимметричных тиофлавилиевых красителей на основе производный юлолидина и полифторированных трифенилпиразолинов // Журнал органической химии. – 2016. – Т. 52. – С. 10-14.
3. Шмуйлович К.С. [и др.] Взаимодействие полифторхалконов с гидразингидратом и фенилгидразином // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2010. – Т. 5., № 7. – С. 1378-1382.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ТИПОВ ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.А. Каренгин, А.Е. Тихонов, И.Ю. Новоселов,
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н., А.Г. Каренгин
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: karengin@tpu.ru

PLASMACHEMICAL SYNTHESIS AND STUDY OF NANOSIZED COMPLEX OXIDE COMPOSITIONS FOR PROSPECTIVE DISPERSION NUCLEAR FUELS

A.A. Karengin, A.E. Tikhonov, I.Yu. Novoselov
Scientific Supervisor: associate professor, PhD A.G. Karengin
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: karengin@tpu.ru

Abstract. *This paper presents the results of experimental studies of the process of plasmachemical synthesis of fuel oxide compositions for different types of dispersion nuclear fuel. The precursors were modeling water-organic nitrate solutions having a lower calorific value of at least 8.4 MJ/kg and including an organic component (acetone) and mixed water nitrate solutions of a matrix metal (magnesium), as well as neodymium, samarium and cerium, having similar physicochemical properties with fissile metals (uranium, plutonium and thorium). There were determined the compositions and modes of processing modeling solutions that provide plasmachemical synthesis of nanosized complex oxide compositions in the air-plasma.*

Введение. Применяемое в реакторах на тепловых нейтронах керамическое ядерное топливо (ЯТ) из диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, имеет ряд существенных недостатков: низкая теплопроводность, высокая хрупкость и склонность к растрескиванию, короткий цикл использования и ограниченный ресурс изотопа уран-235.

Одним из приоритетных направлений дальнейшего развития ядерной энергетики является создание реакторов на быстрых нейтронах и использование дисперсионного ЯТ в виде сложных оксидных композиций (ОК), включающих делящиеся металлы (уран, плутоний, торий) и матрицу с высокой тепловодностью и низким поглощением нейтронов [2]. Общими недостатками применяемых технологий получения ОК, включающих раздельное получение и механическое смешение оксидов делящихся металлов и матрицы, являются: многостадийность, неравномерное распределение фаз, необходимость использования большого количества химических реагентов и высокие энергозатраты [1]. К преимуществам плазмохимического синтеза таких ОК из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг, следует отнести: одностадийность, гомогенное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц и низкие энергозатраты [2].

Экспериментальная часть. Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза ОК (UO_2–MgO, UO_2–PuO_2–MgO, UO_2–ThO_2–MgO и PuO_2–ThO_2–MgO) в воздушно-плазменном потоке проводились на плазменном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» на модельных растворах ВОНР, включающих органический компонент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы металла матрицы (магний), а также неодим, самарий и церий, имеющие близкие физико-химические свойства с делящимися металлами (уран, плутоний и торий).

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез модельных ОК при температуре Тр≥1000°С. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IPE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора полученные ОК поступали в узел «мокрой» очистки (УМО), где происходило их резкое охлаждение (закалка) с получением водных суспензий, которые отстаивали, полученные осадки отделяли, фильтровали и прокаливали в течение 20 минут при температуре 150°С. В результате проведенных исследований установлены закономерности влияния состава растворов ВОНР, режимов их диспергирования, а также скорости закалки на физико-химические свойства ОК.

Анализ порошков оксидных композиций. Для исследования основных параметров полученных порошков проводились лазерная дифракция водных суспензий ОК, сканирующая электронная микроскопия, БЭТ анализ и рентгенофазовый анализ порошков ОК.

Показано, что при постоянном расходе воды на закалку (2,8 кг/с) и частоте диспергатоа (35 Гц) увеличение содержания нитрата неодима с 300 г/л до 1000 г/л в растворах ВОНР и нитрата магния с 300 г/л до 700 г/л приводит к увеличению размера ОК (Nd_2O_3 и MgO) после УМО соответственно с 7,8 мкм до 8,7 мкм и с 9,5 мкм до 13,2 мкм (метод лазерной дифракции), а снижение расхода воды на закалку ОК с 2,8 кг/с до 2,3 кг/с приводит к увеличению размера ОК. Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 5 % до 50 % в составе ОК (Nd_2O_3–MgO) приводит при расходе воды на закалку ОК (2,8 кг/с) и частоте диспергатора (35 Гц) к увеличению размера ОК после УМО с 13,0 мкм до 4,7 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК и размер частиц (зерен) лежит соответственно в пределах 53-123 нм и 11,2-15,2 $м^2/г$ (БЭТ-анализ).

Увеличение доли матрицы (MgO) от 5 до 50 % в составе ОК (Sm_2O_3–Nd_2O_3–MgO) (при $\alpha=Sm_2O_3/(Sm_2O_3+Nd_2O_3)=0,1$), приводит, при постоянном расходе воды на закалку ОК (2,8 кг/с) и частоте диспергатора (50 Гц) к снижению размера ОК с 13,5 мкм до 4,3 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 10,1 $м^2/г$ до 21,0 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 79 нм до 38 нм (БЭТ-анализ). Увеличение доли матрицы (MgO) от 5 % до 50 % в составе ОК (при $\alpha=0,2$) , также приводит к снижению размера ОК с 12,9 до 5,3 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 10,0 $м^2/г$ до 12,6 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 79 нм до 63 нм (БЭТ-анализ). Увеличение доли MgO от 5 % до 50 % в составе ОК (при $\alpha=0,3$), также приводит к снижению размера образующихся ОК с 6,6 до 4,7 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК также уменьшается с 15,2 $м^2/г$ до 11,9 $м^2/г$ (БЭТ-анализ).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 5 % до 30 % в составе ОК (Nd_2O_3–Ce_2O_3–MgO) (при $\alpha=Nd_2O_3/(Nd_2O_3+Ce_2O_3)=0,1$), приводит при постоянном расходе воды на закалку ОК (2,8 кг/с) и частоте диспергатора (35 Гц) к увеличению размера ОК после УМО с 10,7 мкм до 13,9 мкм (метод ЛД).

При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 12,5 $м^2/г$ до 12,8 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 78 нм до 76 нм (БЭТ-анализ). Увеличение массовой доли MgO от 10 % до 30% в составе ОК (при α=0,5), приводит при увеличении частоты диспергатора с 35 Гц до 50 Гц к снижению размера ОК после УМО с 9,8 до 9,3 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 13,1 $м^2/г$ до 16,4 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 68 нм до 65 нм (БЭТ-анализ). Увеличение доли MgO от 10 % до 30 % в составе ОК (при α=0,7), также приводит при частоте диспергатора 50 Гц к снижению размера образующихся ОК после УМО с 9,3 до 8,78 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 13,9 $м^2/г$ до 15,4 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК увеличивается с 64 нм до 69 нм (БЭТ-анализ).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10 % до 30 % в составе ОК (Sm_2O_3–Ce_2O_3–MgO) (при α=Sm_2O_3/(Sm_2O_3+Ce_2O_3)=0,1), приводит при постоянном расходе воды на закалку ОК (2,8 кг/с) и частоте диспергатора (50 Гц) к снижению размера ОК после УМО с 9,4 мкм до 7,4 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 7,9 $м^2/г$ до 11,2 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 110 нм до 86 нм (БЭТ-анализ). Увеличение доли MgO от 10 % до 30 % в составе ОК (при α=0,2), приводит при частоте диспергатора 50 Гц к снижению размера ОК после УМО с 12,3 мкм до 6,6 мкм (метод ЛД). Увеличение доли MgO от 10 % до 30 % в составе ОК (при α=0,3), также приводит при частоте диспергатора 50 Гц к образованию ОК после УМО от 7,4 до 7,5 мкм (метод ЛД). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 9,5 $м^2/г$ до 11,9 $м^2/г$, а размер частиц (зерен) в составе ОК уменьшается с 90 нм до 80 нм (БЭТ-анализ).

Таким образом, определены составы модельных растворов ВОНР и режимы их переработки, обеспечивающие плазмохимический синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных сложных оксидных композиций.

Заключение. Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных топливных оксидных композиций для различных типов дисперсионного ядерного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00136).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев С.В., Зайцев В.А., Толстоухов С.С. Дисперсионное ядерное топливо. – М.: Техносфера, 2015. – 248 с.
2. I.Yu. Novoselov, A.G. Karengin, R.G. Babaev. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings. – 2018. – Vol. 1938. – P. 1–5.

АНАЛИЗ ПРОДУКТА ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ОБРАБОТКИ ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

А. И. Кокорина, А.Я. Пак
Научный руководитель: доцент, к.т.н. А.Я. Пак
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30, 634050
E-mail:aik48@tpu.ru

ANALYSIS OF THE PRODUCT OF ELECTRIC ARC TREATMENT OF TUNGSTEN CARBIDE BASED HARD METALS

A.I. Kokorina, A.Ya. Pak
Scientific Supervisor: assistant professor, PhD A.Ya. Pak
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aik48@tpu.ru

Abstract. *In the present study, we prepared powdered tungsten carbide from hard materials with arc discharge atmospheric plasma. It is possible due to the self-shielding effect, which arises as a result of generation of carbon monoxide and carbon dioxide gas stream. These gases protect reaction zone against air oxygen. Received powders were investigated with X-Ray difractometry and tungsten carbide particles were discovered in synthesized samples.*

Введение. Карбид вольфрама (*WC*) обладает рядом перспективных свойств, включая высокую температуру плавления (2600-2850 °C), высокую твердость, высокую электропроводность и теплопроводность, износостойкость, низкий коэффициент трения, термоустойчивость, химическое сопротивление коррозии и окислению, инертность к химическому воздействию кислот и щелочей, что позволяет применять его в различных областях: режущие инструменты, штампы, катализ различных реакций, бурение горных пород, обрабатывающая промышленность и др. [1-5]. Мировое годовое потребление вольфрама - основного ресурса для *WC*-составляет около 60 000 т. Это объясняется тем, что мировое потребление вольфрама увеличивается с ростом экономики и развитием технологий, а также ограниченностью вольфрамовых ресурсов во всем мире. Поэтому важно уметь перерабатывать вольфрамовые ресурсы, которые могли бы потенциально привести к уменьшению вольфрамсодержащих отходов и материалов, например, твердых сплавов для режущих инструментов. Существует множество способов переработки твердых сплавов: гидрометаллургия, полное растворение, пирометаллургические методы, механическое легирование, термохимическая реакция, реакция газ-твердое вещество, синтез горения, ионный обмен и т.д. [1-2, 4, 5]. Разработка простых способов извлечения вольфрама или карбида вольфрама из лома твердого сплава, как наиболее дорогих компонентов, является весьма актуальной. В настоящее время популярна группа способов получения карбида вольфрама, основанная на генерации плазмы. Одним из возможных известных источников плазмы является дуговой разряд. Метод, основанный на генерации плазмы дуги постоянного тока, в том числе в условиях воздушной газовой среды, активно развивается в последние годы [6-8].

Экспериментальная часть. В данной работе была проведена серия экспериментов по синтезу порошкового карбида вольфрама из твердого сплава в атмосферной плазме дугового разряда на электродуговом лабораторном стенде. К источнику тока подключались графитовые электроды, анод выполнен в форме цилиндрического стержня, катод – в форме тигля. Использовался коммерческий твердый сплав из карбида вольфрама (с небольшим содержанием кобальта). Разряд поджигался путем соприкосновения анода и катода. В ходе синтеза образовывались оксид и диоксид углерода, которые экранировали реакционную зону и продукты синтеза от кислорода воздуха, предотвращая их окисление. Электрические сигналы, соответствующие току разрядного контура и напряжению на дуговом разряде, подавались на цифровой осциллограф. Были проведены эксперименты с различной длительностью синтеза, т.е. различной длительностью поддержания дугового разряда. Полученные порошковые материалы собирались со стенок катода и размалывались в агатовой ступке.

Результаты. Порошковый продукт синтеза был анализирован методом рентгеновской дифрактометрии (Рис. 1) (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000s, λ=1,5406 Å).

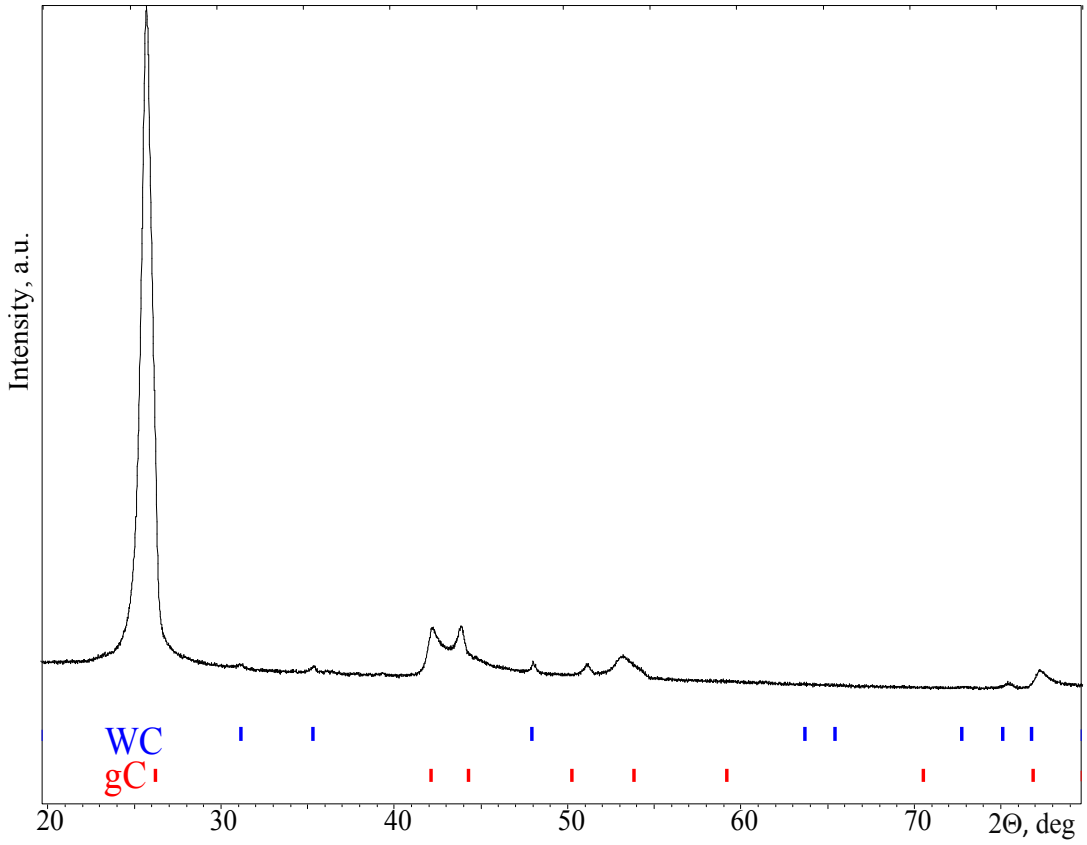


Рис. 1. Типичная картина рентгеновской дифракции полученного образца

В ходе анализа было установлено, что порошковый продукт синтеза содержит гексагональную модификацию карбида вольфрама и графит. Наличие графита объясняется эрозией графитовых электродов. Наличие порошкового карбида вольфрама в продукте синтеза является продуктом электродуговой обработки твердосплавного элемента на основе карбида вольфрама.

Заключение. В данной работе была проведена серия экспериментов по получению порошкообразного карбида вольфрама из твердого сплава. Образцы были получены в плазме дугового

разряда постоянного тока, инициированного в воздушной среде, что является основным пунктом новизны данной работы. Представляемая работа показывает возможность переработки отходов, содержащих твердосплавные элементы, в порошковые материалы.

Работа выполнена с поддержкой Российского научного фонда, проект № 19-79-00086

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furberg A., Rickard A., Sverker M. Environmental life cycle assessment of cemented carbide (WC-Co) production // Anna Furberg, / Journal of Cleaner Production. – 2019. – №209. – С.1126-1138.
2. Kai-Fei Wang. Fabrication of ultrafine and high-purity tungsten carbide powders via a carbothermic reduction-carburization process // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – №784. – С.362-369.
3. Huicong Zhang. Microstructure and growth mechanism of tungsten carbide coatings by atmospheric CVD // Surface & Coatings Technology. – 2018. – №344. – С.85-92.
4. Woo-Gwang Jung. Recovery of tungsten carbide from hard material sludge by oxidation and carbothermal reduction process // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2014. – №20. – С.2384–2388.
5. Fenglong Sun, Zhongwei Zhao, Xingyu Chen. Recovery of WC and Co from cemented carbide scraps by remelting and electrodissolution // International Journal of Refractory Metals & Hard Materials. – 2018. – №80. – С.23-29.
6. Yahachi Saito, Matsumoto Takehisa, Nishikubo Keishi. Encapsulation of carbides of chromium, molybdenum and tungsten in carbon nanocapsules by arc discharge // Journal of Crystal Growth. – 1997. – №172. – С.163-170.
7. Pak A.Ya., Mamontov G. Ya. Boron carbide synthesis in low-voltage DC electric arc initiated in open air // Technical Physics Letters. – 2018. – Т.44., №7. – С.615-617.
8. Kuz’michev E.N., Nikolenko S.V., Balakhonov D.I. Preparation of Tungsten Carbide from Scheelite Concentrate using Concentrated Energy Fluxes // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2018. – Т.52., № 4. – С. 619-623.

ПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩИМ СПКАНИЕМ

И.М. Колесник
Научный руководитель: н.с., к.т.н. Е.Н. Больбасов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: kolesnik0796@gmail.com

POROUS POLYTHETRAFLUOROETHILENE MEMPRANES FABRICATED BY ELECTROSPINNING METHOD WITH SINTERING PROCESS

I.M. Kolesnik
Scientific supervisor: Research Fellow, PhD. E.N. Bolbasov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin avenue, 30, 634050
E-mail: kolesnik0796@gmail.com

Abstract. *Polytetrafluoroethylene (PTFE) is one of suitable materials for the purposes of tissue engineering and chemical technology due to its physico-chemical properties and mechanical characteristics. However, conventional fabrication methods of PTFE porous membranes have disadvantages which confine application areas by reason of a insufficient surface-to-volume ratio and poor porosity at small thickness. In the paper the results of using PTFE water suspension with a solution of water-soluble polymer for preparation of porous membranes by electrospinning are reported. The physico-chemical characteristics of membranes were investigated depending on the content of PTFE dispersion in spinning solution. There were found high hydrophobicity of PTFE electrospun membranes. Main reasons of poor mechanical properties of porous membranes at high content of PTFE suspension in spinning solution are discovered.*

Введение. На сегодняшний день изделия с развитой поверхностью на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) по причине высокой химической и термической устойчивости, гидрофобности находят широкое применение в химической промышленности для очистки сбросных газов, мембранной и осмотической дистилляции, разделения водной и органических фаз, фильтрации кислот и щелочей [1]. В реконструктивно хирургии и тканевой инженерии материалы из ПТФЭ благодаря биоинертности и своим диэлектрическим свойствам используются в качестве покрытий стентов сосудов, гортани, имплантатов стенок клапанов сердца, тканеинженерных мембран в стоматологии, пластической хирургии и т.д. [2]. Основными методами изготовления пористых изделий из ПТФЭ являются методы термомеханической обработки, лазерной абляции и применение порообразователей [3, 4]. Также для получения пористых нетканых материалов широко используется метод электроформования. Однако прямое электроформование ПТФЭ невозможно по причине отсутствия подходящих растворителей и высокой вязкости его расплава. В данной работе описывается метод получения пористых ПТФЭ мембран из водной суспензии ПТФЭ с волокнообразующим полимером – поливиниловым спиртов (ПВС), а также исследованы особенности их строения в зависимости от технологических параметров получения.

Материалы и методы. Для формирования нетканых материалов использовался ряд прядильных растворов с различным содержанием суспензии Ф-4Д и 9 %-ого водного раствора (ПВС): 50, 60, 70 и 80 масс.%. суспензии. Формирование нетканых материалов осуществилось методом электроформования (Nanon NF-101, Япония) при следующих технологических параметрах: напряжение – 25 кВ, расход прядильного раствора – 2 мл/час, расстояние между капилляром и коллектором – 15 см. После формирования образцы нагревались до 360±10 °С и выдерживались при заданной температуре в течение 5 часов, Измерение вязкости прядильных растворов проводилось с помощью синусоидального вибровискозиметра (AND SV-10, Япония). Исследование морфологии сформированных материалов осуществлялось с использованием сканирующего электронного микроскопа (JEOL JCM-6000, Япония). Определение прочности и относительного удлинения при одноосном растяжении проводилось согласно ГОСТ Р 53226-2008 с использованием разрывной машины (Instron 3344, США). Смачивание поверхности водой измерялось с помощью оптического гониометра (Easy Drop-100, Германия).

Результаты и обсуждение. Изображения поверхности полученных изделий в зависимости от массового содержания суспензии ПТФЭ в прядильном растворе до (левый столбец) и после термической обработки (правый столбец) представлены на рисунке 1.

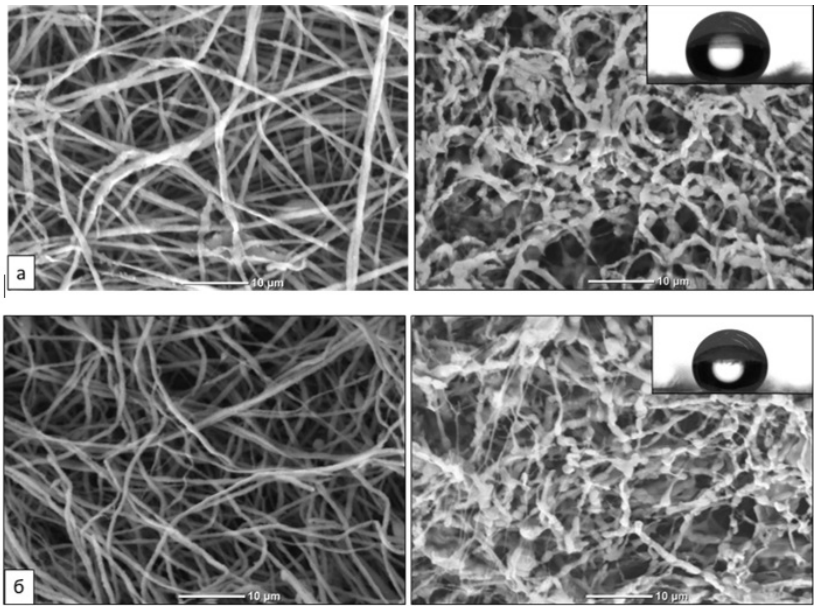


Рис. 1. Изображения нетканых материалов, сформированных из растворов с содержанием суспензии ПТФЭ от а) 50 до б) 80 масс. % (левый столбец – исходные, правый – после обработки при 360 °С)

Исходные полимерные мембраны сформированы хаотично переплетающимися волокнами правильной цилиндрической формы. На поверхности волокон отсутствуют дефекты в виде разрывов и трещин и утолщений, что свидетельствует об оптимально подобранных технологических режимах. Термообработка исходных образцов проводилась для удаления остатков прядильного раствора и ПАВ, используемых в суспензии ПТФЭ. Обработка проводилась при температуре 360 °С и приводит к изменениям морфологии волокон; на их поверхности образуются утолщения и разрывы. Пористость полученных мембран достоверно не зависит от содержания суспензии и составляет 83±2 %.

Таблица 1

Параметры мембран в зависимости от содержания ПТФЭ в прядильном растворе

Содержание дисперсии ПТФЭ, масс.%	Вязкость раствора, мПа*с	Средний диаметр волокон, мкм		Механические свойства	
		до обработки	после обработки	Прочность, МПа	Относ. удлин, %
50	414±12	0.96±0.18	1.02±0.18	0.45±0.02	115±16
60	332±10	0.94±0.14	0.90±0.17	0.31±0.04	113 ± 8
70	217±6	0.89±0.16	0.95±0.19	0.13±0.01	63 ± 5
80	136±4	0.77±0.16	0.96±0.18	0.06±0.01	43 ± 4

С увеличением содержания суспензии ПТФЭ в прядильном растворе средний диаметр волокон уменьшается, что обусловлено снижением вязкости прядильного раствора. Формирование дефектов в волокне обусловлено разложением ПВС, ПАВ и удалением воды из объема волокна в процессе температурной обработки, что приводит к формированию пустот между частицами ПТФЭ, заполнение которых затруднено даже при использовавшихся температурах вследствие высокой вязкости расплава ПТФЭ. Поскольку кристаллическая фаза занимает меньший объем, чем аморфная, то в образцах в процессе охлаждения после их нагрева могут возникают напряжения, стимулирующие образование дефектов в полимерных волокнах. Таким образом, меньшее количество дефектов и как следствие, лучшие физико-механические свойства наблюдаются у мембран, полученных из прядильных растворов с низкой концентрацией суспензии ПТФЭ, при большем количестве пластификатора в них.

Исследования смачивания поверхности сформированных полимерных мембран свидетельствует о том, что все мембраны являются гидрофобными, со значением краевого угла смачивания поверхности каплей воды составляет ~ 125° и не зависит от содержания суспензии ПТФЭ.

Заключение. Высокие гидрофобность мембран позволяет использовать их в качестве фильтров для разделения компонентов водно-масленых смесей. Биоинертность пористых материалов из ПТФЭ открывает множество применений для тканевой инженерии. С учетом термостойкости ПТФЭ и высокой пористости мембран они могут использоваться в качестве матриц для катализаторов применимых в некоторых химических процессах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cui Z., Drioli E., Lee Y.M. Recent progress in fluoropolymers for membranes // Prog. Polym. Sci. – 2014. – Vol. 39. – P. 164–198.
2. Carbonell J.M., Martín I.S., Santos A., Pujol A., Sanz-Moliner J.D., Nart J. High-density polytetrafluoroethylene membranes in guided bone and tissue regeneration procedures: a literature review // Int. J. Oral Maxillofac. Surg. – 2014. – Vol. 43. – P. 75–84.
3. Guo Y., Chen J., Hao X., Zhang J., Feng X., Zhang H., A novel process for preparing expanded Polytetrafluoroethylene(ePTFE) micro-porous membrane through ePTFE/ePTFE co-stretching technique // J. Mater. Sci. – 2007. – Vol. 42. – P. 2081–2085.
4. Grakovich P.N., Ivanov L.F., Kalinin L.A., Ryabchenko I.L., Tolstopyatov E.M., Krasovskii A.M. Laser ablation of polytetrafluoroethylene // Russ. J. Gen. Chem. – 2009. – Vol. 79. – P. 626–634.

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПРОДУКТА СИНТЕЗА СИСТЕМЫ «МОЛИБДЕН-УГЛЕРОД»

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

DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF THE ULTRA-DISPERSION PRODUCT OF SYNTHESIS OF THE SYSTEM «MOLYBDEN-CARBON»

P.N. Kononenko, A.Ya. Pak
Scientific Supervisor: assistant professor, Ph.D. A.Ya. Pak
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ayapak@tpu.ru

Abstract. *This work presents studies on the preparation and research of the properties of molybdenum carbides. Molybdenum carbides have a number of useful properties: high hardness, good electrical conductivity, corrosion resistance and high catalytic activity in comparison with Pt-group metals. This material can be used as catalysts in hydrogen generation reactions. The product was obtained, using a vacuumless electric arc method and analyzed by the differential method of thermal analysis.*

Введение. Карбиды молибдена являются важными для науки и техники соединениями благодаря своим физическим и химическим свойствам таким, как высокая температура плавления, высокая твердость, устойчивость к коррозии и окислению, высокая износостойкость, относительно высокая электропроводность [1]. К тому же кристаллические фазы карбида молибдена характеризуются высокой каталитической активностью, сравнимой с благородными металлами [2]. Благодаря данным свойствам карбиды молибдена можно использовать в качестве катализаторов в реакциях генерации выделения водорода из воды (HER). Их схожесть с электронной структурой металлов Pt-группы делает их подходящими для замены благородных металлов в составе катализаторов, но при этом данные аналоги являются более недорогими и распространенными, что говорит о важности изучения их свойств и разработке методов их синтеза [2-5].

Существует несколько известных и распространенных способов получения кристаллических материалов на основе карбидов молибдена, в основном, основанных на достижении высоких температур согласно известной диаграмме состояний в присутствии молибдена, или его оксидов, а также углерода [6-9]. В настоящей работе синтез порошкового материала, содержащего карбиды молибдена, происходит при использовании электроразрядного метода, основанного на генерации дугового разряда постоянного тока [10]. В данной работе представлены результаты дифференциального термического анализа полученного порошкового продукта, содержащего карбид молибдена.

Экспериментальная часть. Электродуговой синтез материала происходил при помощи лабораторной плазменной установки. Графитовые электроды подключались к управляемому источнику

постоянного тока. На дно катода, выполненного в виде графитового тигля, помещалась смесь из исходных реагентов: порошков графита и молибдена в соотношение Mo:C=3:1. Электродуговой разряд происходил при кратком соприкосновении цилиндрического анода с катодом при следующий параметрах: ток разрядного контура ~150 А, время горения разряда ~11-12 с. Во время дугового разряда происходила генерация CO и CO_2, которые экранировали реакционную зону от кислорода воздуха, т.е. синтез материала выполнялся в открытой воздушной среде, в объеме самопроизвольно изолирующемся от воздушной атмосферы. Полученный продукт собирался со стенок катода и анализировался методом дифференциального термического анализа (*NETZSCH STA* 449*F3*) в диапазоне температур от комнатной до 1000 °С.

Результаты. С помощью дифференциального термического анализа (ДТА) были получены следующие данные: термогравиметрическая кривая – зависимость изменения массы образца от температуры (рис. 1); кривая изменения тепловых потоков в зависимости от температуры (рис.2). Зависимости сняты при скорости нагревания 10 К/мин в атмосфере N_2, O_2, Ar (моделирование воздушной среды, разбавленной аргоном). Согласно рис. 1, продукт при нагревании до 1000 °С потерял до ~91,12% исходной массы, что говорит о выделении графита в атмосферу в виде оксидов углерода. Согласно кривой изменения тепловых потоков (рис. 2), можно однозначно идентифицировать экзотермический процесс во на интервале температуры от ~555,7 °С до ~791,1°С с двумя максимумами: на ~670 °С и ~730 °С.

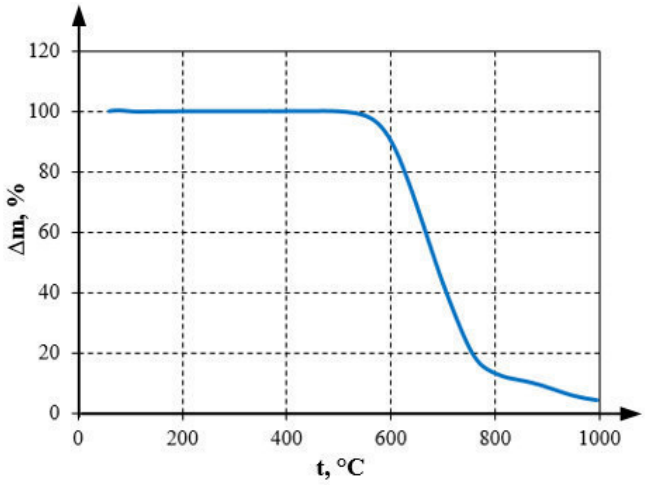


Рис. 1. График изменения массы образца в зависимости от температуры

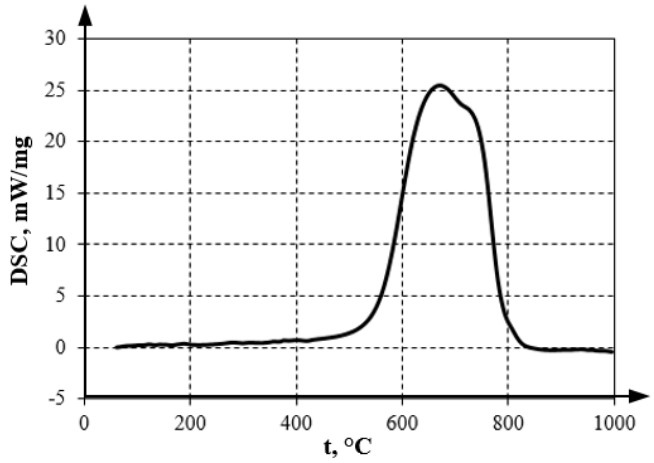


Рис. 2. График изменения тепловых потоков в зависимости от температуры

Заключение. Таким образом, в данной работе представлены результаты исследований порошкового материала, содержащего карбиды молибдена, методом дифференциального термического анализа на интервале от комнатной температуры до 1000°С. Согласно полученным данным, продукт синтеза окисляется на интервале температур от ~555,7°С до ~791,1°С, о чем свидетельствует тепловой поток экзотермической реакции, сопровождающейся спадом массы образца. Потерю массы образца можно связать в первую очередь с окислением несвязанного углерода в составе продукта синтеза, доля которого может достигать 80-90% (масс). Не идентифицирован процесс набора массы образца в связи с окислением карбидов молибдена, что может быть связано с его малой долей и окислением одновременно с графитом. Тем не менее, два максимума на кривой положительного теплового потока могут свидетельствовать о двух экзотермических эффектах: окислении графита и окислении карбида молибдена.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-633.2019.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dantas S.L.A., Lopes-Moriyma A.L., et al. Ceramics International Synthesis and characterization of cobalt-doped molybdenum carbides produced in a fixed bed reactor // Ceramics International. – 2018. – V. 44(16). DOI:10.1016/j.ceramint.2018.08.054
2. Ma Yu., Guan G., et al // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2017. – V. 75. – P. 1101–1129. DOI:10.1016/j.rser.2016.11.092
3. Youn D.H., Han S., et al. Highly Active and Stable Hydrogen Evolution Electrocatalysts Based on Molybdenum Compounds on Carbon Nanotube - Graphene Hybrid Support // ACS Nano. – 2014. – V. 8(5). – P. 5164-5173.
4. Wang P., Chen X., et al. New insights into high-valence state Mo in molybdenum carbide nanobelts for hydrogen evolution reaction // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. – V. 42. – P. 10880-10890. DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.03.086
5. Zhang Ya., Zang J., et al. Molybdenum oxide and molybdenum carbide coated carbon black as an electrocatalyst for hydrogen evolution reaction in acidic media // International Journal of Hydrogen Energy. - 2017. - V. 42(44). DOI:10.1016/j.ijhydene.2017.09.077
6. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н. и др. Синтез и некоторые свойства карбида молибдена, полученного на основе молибденовых синей // Химическая промышленность сегодня. – 2014. – № 1. – С. 4-10.
7. Macedo L.S., Haasterecht T., et al. Influence of synthesis method on molybdenum carbide crystal structure and catalytic performance in stearic acid hydrodeoxygenation // Applied Catalysis B: Environmental. - 2019. - V. 241. - P. 81-88.
8. Зурначян А.Р., Манукян Х.В. и др. Синтез карбида молибдена модифицированным методом СВС // Химический журнал Армении. - 2011. - № 64(13). - С. 326-334.
9. Guardia-Valenzuela J., Bertarelli A., Carra F., et al // Carbon. – 2018. – V. – 135. – P. 72−84. DOI:10.1016/j.carbon.2018.04.010
10. Пак А.Я. Возможность синтеза наноразмерного карбида молибдена в атмосферной электроразрядной плазме // Письма в ЖТФ. – 2019. – Т. 45., №17. – С. 16-19.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛИДА ТИТАНА

Д.Р. Корсакова, С.Г. Аникеев
Научный руководитель: к.х.н., с.н.с. А.В. Шабалина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: dashenka.korsakova@gmail.com

DEVELOPMENT OF A METHOD FOR PREPARATION OF THE ELECTRODES FOR THE TiNi ELECTROCHEMICAL PROPERTIES STUDY

D.R. Korsakova, S.G. Anikeev
Scientific Supervisor: Dr. A.V. Shabalina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: dashenka.korsakova@gmail.com

Abstract. *To learn more of the interface TiNi/biological medium, electrochemical methods were proposed. To apply electrochemical study, the material of the interest has to be integrated into the electrode system with a good electrical contact. Three different methods of the electrodes' preparation were performed to obtain electrodes on the basis of TiNi samples. A method allowing one to perform electrochemical measurements for the TiNi surface was chosen.*

Введение. Интерметаллические сплавы на основе никелида титана (TiNi) выполняют широкий спектр задач в медицине и технике благодаря сочетанию уникальных свойств [1]. На данный момент TiNi активно исследуется в качестве материала для создания имплантатов. Успех приживления и длительный срок службы данного материала в биологических средах обеспечивается его биохимической и биомеханической совместимостью с тканями живых организмов [2]. Одним из важных направлений исследований является разработка нового класса двумерных пористых систем, которые позволяют существенно увеличивать удельную поверхность монолитных материалов, и при этом появляется возможность изучать структурные особенности поверхности порошкового сплава TiNi неразрушающими методами исследования (растровая, просвечивающая, конфокальная микроскопии и оптическая профилометрия). Для понимания механизмов взаимодействия материала со средой, клетками и тканями в организме, необходимо изучение свойств особой пористой структуры поверхности материала на основе никелида титана. Электрохимические методы исследования являются одними из самых эффективных для изучения процессов, протекающих на границе раздела твердое тело/жидкость. В данной работе планируется изучение электрохимического поведения материала на основе TiNi в среде искусственных биологических жидкостей, по составу близких к жидкостям организма человека.

Для проведения электрохимических измерений необходимо интегрировать изучаемый материал в электрохимическую ячейку, обеспечив электрический контакт с измерительным оборудованием и контакт интересующей нас поверхности с раствором. В данной работе приведены результаты,

полученные для трех различных способов изготовления электродов из образцов TiNi с пористым покрытием.

Целью данного этапа работы являлась разработка конструкции электрода, обеспечивающего хороший электрический контакт с токосъёмом и электрическую изоляцию поверхностей, неподлежащих исследованию.

Экспериментальная часть. Электроды из образцов никелида титана (4×4 мм) были изготовлены тремя способами: (1) фиксация образца на поверхности импрегнированного графитового электрода с помощью полимерного непроводящего связующего; (2) припаивание медного контакта непосредственно к образцу TiNi с последующей изоляцией нерабочих поверхностей непроводящим лаком; (3) соединение тыльной стороны образца и токосъёма с применением электропроводящего клея Kontaktol (Keller, Китай) с изоляцией нерабочих поверхностей непроводящим лаком.

Электрохимические измерения проводились на электрохимической станции CH-600 (CH Instruments, США). Для измерения потенциала разомкнутой цепи и для регистрации циклических вольтамперограмм использовалась трех-электродная ячейка с хлорид-серебряным (1 М KCl) электродом сравнения и платиновым вспомогательным электродом. В качестве имитации рабочей среды DMEM для выращивания клеток использовался раствор с идентичным минеральным составом, содержащий $CaCl_2$, $Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$, KCl, $MgSO_4 \times 7H_2O$, NaCl, $NaH_2PO_4 \times H_2O$, $NaHCO_3$. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) регистрировались при 30 мВ/с в 0,1 М KCl.

Результаты. На рисунке 1 приведены фотографии электродов на основе образцов TiNi, изготовленных тремя разными способами, ~~а~~ данные по величине потенциала разомкнутой цепи в двух разных средах представлены в Таблице 1. Способ 1 (рисунок 1а) являлся времязатратным, и, как показали электрохимические исследования, не позволяет обеспечить хороший и длительный контакт образца никелида титана с поверхностью электрода. Таким образом, способ 1 не подходит для поставленной в данной работе цели. Способ 2 (рисунок 1б) показал отрицательные значения $E_{Р.Ц.}$. Кроме того, при припаивании медного контакта с образцу, происходит локальный разогрев, и поверхность TiNi меняет окраску (потемнение). Предположительно, происходит окисление поверхностного слоя, что влечет за собой изменение свойств материала. Таким образом, способ 2 неприемлем.

Электрод, изготовленный по способу 3 (рисунок 1в), продемонстрировал хороший контакт между материалов и токосъемом. Была зарегистрирована ЦВА, на которой заметны пики электропревращений, предположительно относящиеся к процессам окисления и восстановления никеля и титана. Подобные процессы на поверхности TiNi были описаны авторами, например в работах [3, 4], следующими уравнениями:

$$Ti + 2H_2O = TiO_4 + 4H^+ + 4e$$

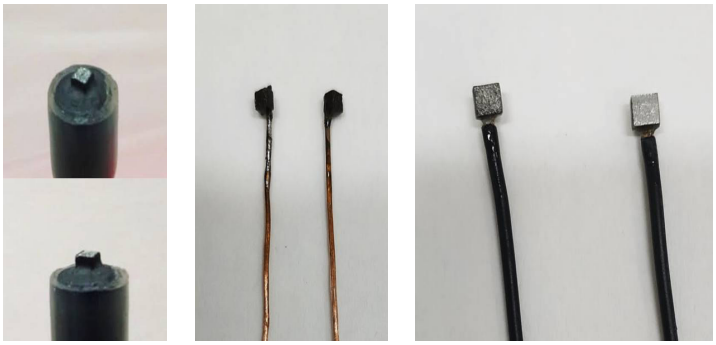
$$TiO_2 + 2H_2O = Ti^{4+} + 4OH^-$$

$$Ni \Rightarrow Ni^{2+} + 2e$$

Таблица 1

Величина потенциала разомкнутой цепи для электродов из образцов TiNi, изготовленных тремя разными способами.

Раствор	$E_{Р.Ц.}$, В		
	Способ 1	Способ 2	Способ 3
Имитация среды DMEM	+0,200	-0,234	+0,118
KCl (0,1M)	+0,238	-0,288	+0,088



а б в

Рис. 1. Фотографии электродов на основе образцов TiNi, собранных тремя разными способами

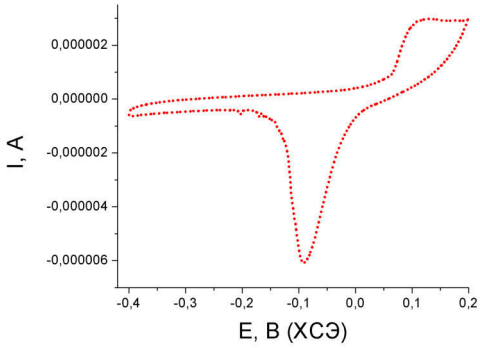


Рис. 2. ЦВА в 0,1 М KCl для электрода, приготовленного способом 3

Заключение. В результате проведенных исследований тремя различными способами были изготовлены электроды из образцов никелида титана. Было показано, что способ фиксации материала на токосъеме с использованием электропроводящего клея позволяет получить электрод, пригодный для изучения электрохимических свойств материала TiNi. Данный метод выбран для последующих исследований, так как он также является наиболее экспрессным, наиболее простым в практической реализации и при этом не вносит изменений в состав и структуру образцов материала.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 19-79-10045).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Anikeev S. G., Garin A. S., Artyukhova N. V., Khodorenko V. N., Gunther V. E. Structural and morphological features of TiNi-based powder manufactured by the method of hybrid-calcium reduction // Russian Physics Journal – 2018 – V. 4 – P. 749–756.
2. Kokorev O. V., Khodorenko V. N., Baigonakova G. A., Marchenko E. S., Yasenchuk Yu. F., Gunther V. É., Anikeev S. G., Barashkova G. A. Metal-Glass-Ceramic phases on the surface of porous TiNibased SHS-material for carriers of cells // Russian Physics Journal – 2019 – V. 9 – P. 1734–1740.
3. Liang C., Huang N. Electrochemical Characteristic of TiNi share memory alloy in artificial body fluids // Journal of Biomedical Materials Research – 2009 – V. 89A – P. 266–269.
4. Zheng Y.F., Zhang B.B., Wang B.L., Li L., Yang Q.B., Cui L.S. Introduction of antibacterial function into biomedical TiNi shape memory alloy by the addition of element Ag // Acta Biomaterialia – 2011 – V. 7 – P 2758–2767.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИНКА НА БИОМЕТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПРОРОСТКОВ ПШЕНИЦЫ

А.Е. Кузнецова
Научный руководитель: к.т.н. А.Ю. Годымчук
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: midnight777lonely@gmail.com

EFFECT OF ZINC OXIDE NANOPARTICLES ON BIOMETRIC PARAMETERS OF WHEAT SEEDLINGS

A.E. Kuznetsova
Scientific Supervisor: Dr. A.Yu. Godymchuk
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str. 30, 634050
E-mail: midnight777lonely@gmail.com

Abstract. *Production and application of nanopowders intensively develop and cause nanoparticles' release into the environment. Because of their high solubility, small size, high reactive properties and migration activity, nanoparticles can be both dangerous and useful for the plants. The effect of aqueous suspension of differently-sized zinc oxide nanoparticles (14, 25, 40, 100, 300 nm) was determined in the research. It was experimentally shown that nanoparticles did not cause significant influence on root length, increased the germination and growth rate of wheat seeds, and decreased root index.*

Введение. Интенсивно развивающееся производство и применение нанопорошков создает условия для выделения наночастиц в окружающую среду и контакта с биосферой. Поэтому определение (эко)токсичности постоянно создаваемых наноматериалов является одной из важных задач. Известные данные по повышенной растворимости металлических наночастиц, их высокая миграционная активность в окружающей среде, малый размер и повышенная реакционная способность делают наночастицы с одной стороны, потенциально опасными для растительного мира [1-3], а с другой стороны, поставщиками необходимых микроэлементов в экосистемы [4-6]. При этом несмотря на то, что в литературе имеются работы по влиянию разных наночастиц на растительные тест-объекты, в силу большого разнообразия наночастиц, до сих пор недостаточно данных для сравнительного анализа поведения наночастиц металлов и их оксидов по отношению к высшим растениям.

Целью работы являлось определение влияния размера частиц на биометрические параметры проростков пшеницы в лабораторных условиях.

Эксперимент. В качестве объектов исследования были выбраны нанопорошки ZnO с разными размерами, полученные разными производителями: ZnO-14 и ZnO-25 (Plasmachem, Германия), ZnO-40 (Nanostructured & Amorphous Materials Inc., США), ZnO-100 (ООО «Платина», РФ) и ZnO-300 (ОАО «Эмпилс», РФ), где в обозначении указан средний размер частиц согласно данным производителей.

В работе готовили суспензии наночастиц с концентрацией по цинку 100 мг/л на дистиллированной воде (pH=6,5±0,6, проводимость 0,2 мкС) при 25±2ºС. Для взвешивания частиц и

ниже проростков использовали аналитические весы ALC-110d4 Acculab (точность ±0,001). Суспензии и контроль в пластиковых закрытых емкостях перемешивались в ультразвуковой ванне ГРАД 28-35 (Grade Technology, Россия, 100 Вт) в течение 30 минут. Суспензии не хранили, использовали для эксперимента в течение 10 минут. Для экспериментов использовали зерна пшеницы сорта Ирень (*Triticum aestivum L.*) урожая 2017 г., предоставленные доцентом Томского государственного университета Куровским А.П. В работе 10 штук семян выкладывали на фильтрованную бумагу в стерильные чашки Петри на равноудаленном расстоянии, и семена равномерно смачивали их 7 мл приготовленных суспензий. Закрытые чашки Петри закутывали в прозрачный пакет и выдерживали в термостате ТС-1/80 при 25±2ºС в течение 48 часов. После выдерживания чашки доставали из термостата и стерильным пинцетом аккуратно доставали проросшие и не проросшие зерна и выкладывали их на чёрную ткань для фотографирования и измерения средней длины проросшего корня у проросших зерен (L) с помощью программы CorelDraw. На основании полученных изображений также рассчитывали всхожесть (В, %), как долю проросших семян.

После измерений проросшие семена возвращали в чашки Петри, при необходимости добавляли 3-5 мл воды и выдерживали под лампой (300 люкс) в течение 5 суток при 25±2ºС. После этого стерильным пинцетом вынимали семена с корнем и зеленью, отрезали от зерна корни и побег, взвешивали и высушивали в термостате при 40°С в течение 24 ч. Затем рассчитывали скорость прироста сухой биомассы проростка и корневой индекс (КИ) как отношение масс сухого корня и зеленого побега.

Результаты. При исследовании биологических свойств наночастиц в работе определяли морфометрические параметры проросших семян: средняя длина корней проростков (рис.1), всхожесть (рис.1), отношение массы корней к массе зелёных побегов (рис.2) и средней скорости прироста надземной частиц проростка (рис.2). Проведенные эксперименты позволили установить некоторые закономерности.

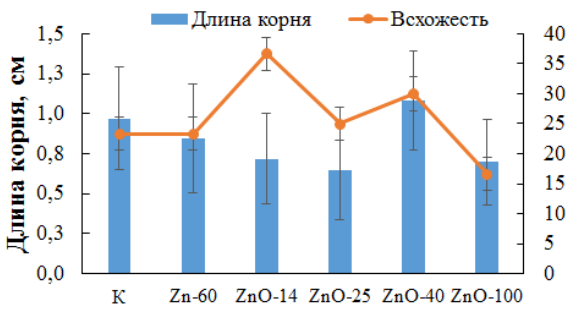


Рис. 1. Влияние наночастиц ZnO на среднюю длину корней (L) и всхожесть (В,%) проростков пшеницы (трёхкратный эксперимент)

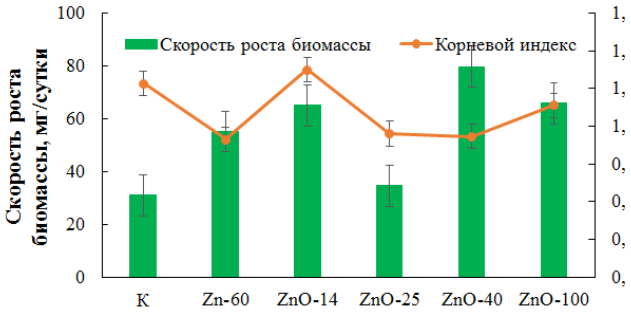


Рис. 2. Влияние наночастиц ZnO на корневой индекс (КИ) и скорость прироста биомассы проростков пшеницы (трёхкратный эксперимент)

Согласно полученным экспериментальным данным, добавление в питательную среду наночастиц ZnO с размерами 14…40 нм подавляет развитие корня, и длина корня уменьшается с увеличением размера частиц. Например, величина L для ZnO-14…ZnO-25…ZnO-40 составляет 0,84…0,72…0,65 см (рис.1). При большем размере частиц до 100 и 300 нм среднее значение длины корня становится близким к контрольному (0,97 см). Всхожесть в выбранном интервале размеров частиц оксида цинка остается на

уровне контроля (23,3 %), но для ZnO-14 наблюдается заметное увеличение всхожести до 36,7 %, а при добавлении ZnO-300 всхожесть заметно уменьшается (до 16,7%, рис.1).

В целом увеличение размера частиц способствует уменьшению корневого индекса. Например, для частиц ZnO-14…ZnO-25…ZnO-40…ZnO-100…ZnO-300 корневой индекс составляет 0,91…1,38…0,95…0,93…1,13 по сравнению с контролем 1,29 (рис.2). В то время как в контроле развитие проростка сдвинуто в сторону роста корня (масса корня выше массы побега, индекс 1,29), в присутствии наночастиц в целом рост корня постепенно угнетается в пользу роста побега (корневой индекс уменьшается). Из литературы известно о развитии стрессоустойчивости растений при избыточном росте корней. Здесь показан обратный случай: стрессоустойчивость растений при добавлении наночастиц оксида цинка подавляется. Наряду с развитием побега в присутствии наночастиц в целом сохраняется или увеличивается средняя скорость образования побегов (рис.2). При этом самая высокая скорость отмечена у наночастиц с размером 100 нм (79,67 мг/сутки по сравнению с 31 мг/сутки в контроле).

Заключение. В результате проведённых исследований было определено влияние водных суспензий наночастиц оксида цинка на проростки пшеницы. Эксперимент выявил, что наночастицы не оказали значительного влияния на длину корня, повысили всхожесть и скорость прироста биомассы и уменьшили значение корневого индекса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang, Z., Chen, J., Dou, R., Gao, X., Mao, C., Wang, L. (2015). Assessment of the phytotoxicity of metal oxide nanoparticles on two crop plants, maize (Zea mays L.) and rice (Oryza sativa L.) [Electronic version]. International Journal of Environmental Research and Public Health, no. 12, pp. 15100-15109.
2. Li, M., Ahammed, G. J., Li, C., Bao, X., Yu, J., Huang, C., Yin, H., Zhou, J. (2016). Brassinosteroid ameliorates zinc oxide nanoparticles-induced oxidative stress by improving antioxidant potential and redox homeostasis in tomato seedling [Electronic version]. Frontiers in Plant Science, no. 7, p. 15.
3. Bandyopadhyay, S., Plascencia-Villa, G., Mukherjee, A., Rico, C. M., José-Yacamán, M., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L. (2015). Comparative phytotoxicity of ZnO NPs, bulk ZnO, and ionic zinc onto the alfalfa plants symbiotically associated with Sinorhizobium meliloti in soil [Electronic version]. Science of the Total Environment, no. 515-516, pp. 60-69.
4. Prasad, T., Sudhakar, P., Sreenivasulu, Y., Latha, P., Munaswamy, V., Reddy, K. R., Sreeprasad, T. S., Sajanlal, P. R., Pradeep, T. (2012). E□ect of nanoscale zinc oxide particles on the germination, growth and yield of peanut [Electronic version]. Journal of Plant Nutrition, no. 35, pp. 905-927.
5. Subbaiah, L.V., Prasad, T., Krishna, T. G., Sudhakar, P., Reddy, B. R., Pradeep., T. (2016). Novel e□ects of nanoparticulate delivery of zinc on growth, productivity, and zinc biofortification in maize (Zea mays L.) [Electronic version]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, no. 64, pp. 3778-3788.
6. Moghaddasi, S., Fotovat, A., Karimzadeh, F., Khazaei, H. R., Khorassani, R., Lakzian, A. (2017). Effects of coated and non-coated ZnO nano particles on cucumber seedlings grown in gel chamber [Electronic version]. Archives of Agronomy and Soil Science, no. 64, pp. 1108–1120.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВЕТОПРОПУСКАЮЩЕЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ AL_2O_3 МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Шуацюн Кун, В.Д. Пайгин, С.А. Степанов
Научный руководитель: профессор, д.т.н., О.Л. Хасанов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: shuancyun@mail.ru

INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE ON THE OPTICAL PROPERTIES OF TRANSLUCENT CERAMICS BASED ON AL_2O_3 BY SPARK PLASMA SINTERING

Shuangqiong Kong, V.D. Paygin, S.A. Stepanov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.L. Khasanov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: shuancyun@mail.ru

Abstract. *Translucent ceramics based on Al_2O_3 were synthesized by spark plasma sintering at different temperatures (1200 – 1600 °C). Optical properties of sintered ceramic samples were investigated. The influence of the sintering temperature on density and optical properties of sintered ceramics has been discussed.*

Введение. На сегодняшний день прозрачная керамика на основе оксида алюминия вызывает интерес в мире и широко используется в различных областях науки и техники. Оксид алюминия обладает высокими физико-механическими свойствами: высокой твердостью и трещиностойкостью, термостойкостью, является диэлектриком, а также способен пропускать электромагнитное излучение в широком диапазоне длин волн [1, 2].

Прозрачная керамика заменяет собой традиционные оптические материалы (монокристаллы и стекла), используется для производства элементов прозрачной брони и новых источников света. Эксплуатация прозрачных керамических материалов, в отличие от используемых в настоящее время стекол, возможна условиях агрессивных сред и высоких температур и давлений [3].

В настоящее время керамику на основе оксида алюминия получают различными методами, среди которых наиболее перспективным является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС, с англ. Spark plasma sintering) [3-5].

В настоящей работе исследовано влияние температуры электроимпульсного плазменного спекания на светопропускание керамики на основе коммерческого α-Al_2O_3.

Материал и методы исследования. В качестве исходного материала был использован коммерческий нанопорошок Al_2O_3 (НаноКорунд, Россия). Для перевода в α-фазу порошок отжигался на воздухе при температуре 1300 ºС. Характеризацию порошкового материала, после термического отжига, осуществляли методами рентгенофазового анализ (XRD-7000, Shimadzu, Япония), лазерной дифракции (SALD-7101, Shimadzu, Япония), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ– JEOL, JSM-7500FA, Япония) и БЭТ – (СОРБИ-М, META, Россия).

Поликристаллические образцы изготовлены на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC., Япония) методом электроимпульсного плазменного спекания при различных температурах (1200 - 1600 ºС). На установке ЭИПС давление подпрессовки порошка в графитовой пресс-форме составлялось 100 МПа, скорость нагрева 10 ºС/мин. Продолжительность изотермической выдержки на заданной температуре спекания составляла 15 минут.

В результате спекания были получены керамические образцы α-Al_2O_3 цилиндрической формы, высотой 1,79 – 2,18 мм, диаметром ~14 мм, пропускающие свет. Дальнейшие анализы проводились после механической шлифовки и полировки торцевых поверхностей образцов.

Спектры оптического пропускания керамики были получены на спектрофотометре СФ-56 БИК (ЛОМО, Россия).

Результаты и обсуждения. В результате характеризации перечисленными выше методами установлено, что исходный порошок полностью состоит из α-Al_2O_3, посторонних примесей не обнаружено, размер частиц находятся в диапазоне от 3,56 мкм до 270,61 мкм. Средний размер частиц состоится 68,98 мкм. Удельная поверхность порошка, рассчитанная по методу БЭТ, составила 9,62 ± 0,12 $м^2$/г.

Результаты измерения плотности и значение светопропускания на длине волны 600 нм ($T_{\lambda=600нм}$) в зависимости от температуры спекания представлены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние температуры ЭИПС на относительную плотность и полное пропускание

T, ºC	ρ, %	Полное пропускание ($T_{\lambda=600нм}$)
1600	97,63	38,22
1500	94,17	24,42
1400	91,60	0,00
1200	86,47	0,00

Из таблицы видно, что с ростом температуры от 1200°С до 1600°С ЭИПС относительная плотность керамики повышается от 86,47 % до 97,63%. Наибольшей плотностью – 97.63% обладает образец, полученный при температуре 1600 °С.

Светопропускание у образцов изготовленных при температурах 1200 °С и 1400 °С в исследованном диапазоне длин волн практически отсутствует. Это обусловлено их низкой плотностью. На рисунке 1 представлены результаты измерения спектров полного светопропускания для образцов, изготовленных при температурах 1500 °С и 1600 °С, визуально пропускающих свет.

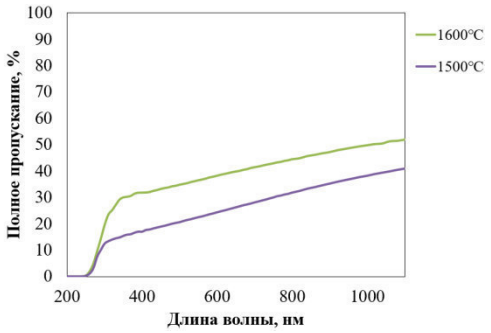


Рис. 1. Спектр полного светопропускания α-Al_2O_3-керамики, изготовленной при различных температурах спекания

Из рисунка 1 видно, что граница светопропускания керамики лежит в области 250 нм, а его значение возрастает при переходе из видимой области спектра в инфракрасную. Значение величины светопропускания керамик в видимой области спектра представлено в таблице 1. Наибольшее светопропускание наблюдается у образца, изготовленного при температуре 1600 °С.

Заключение. Изучено влияние температуры спекания на светопропускание Al_2O_3-керамики. Установлено, что в исследованном режиме консолидации, изготовление светоропропускающих образцов (T_λ=600нм) возможно при температурах 1500 – 1600 °С лежал в диапазоне 0,00% - 38,22%.

Работа выполнена на базе «Нано-Центра» Национально исследовательского Томского политехнического университета; в рамках госзадания № 5.0042.ГЗБ.2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдин М.С., Сахаров Н.В., Шотин С.В., Чувильдеев В.Н., Нохрин А.В., Котков Д.Н., Писклов А.В.. // Композиционные керамики на основе оксида алюминия, полученные методом электроимпульсного плазменного спекания для трибологических применений//Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского – 2012. – №6 (1) – С. 32-37.
2. Жолудев Д.С., Григорьев С.С., Панфилов П.Е., Зайцев Д.В.//Обоснование использования керамики на основе оксида алюминия с помощью изучения её механических свойств// Научное обозрение. Медицинские науки. – 2015. – № 1. – С. 174-175.
3. Выдрик Г. А., Соловьева Т. В., Харитонов Ф. Я.//Прозрачная керамика —М.: Энергия, 1980.— 96 с, ил 35к.
4. Benaissa, Sihem & Mohamed, Hamidouche & Kolli, M. & Fantozzi, Gilbert//Optical and mechanical characterization of transparent α-alumina fabricated by Spark Plasma Sintering//International Journal of Applied Ceramic Technology. 16. 10.1111/ijac.13109. (2018).
5. Jiang, Dongtao & Hulbert, Dustin & Anselmi-tamburini, Umberto & Ng, Terry & Land, Donald & Mukherjee, Amiya//Spark Plasma Sintering and Forming of Transparent Polycrystalline Al_2O_3 Windows and Domes// Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.. 6545. 654509-654509. 10.1117/12.730861. (2007).

РАЗРАБОТКА И ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДЕКСКЕТОПРОФЕНА ТРОМЕТАМОЛА В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

А.П. Лакеев[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

DEVELOPMENT AND VALIDATION METHOD FOR QUANTITATIVE DETERMINATION OF THE DEXKETOPROFEN TROMETAMOL IN HUMAN PLASMA

A.P. Lakeev[2]

Scientific Supervisor: Senior Researcher, PhD E.A. Yanovskaya[1]

[1]E.D. Goldberg Research Institute of Pharmacology and Regenerative Medicine, Russia, Tomsk, Lenin ave., 3, 634028

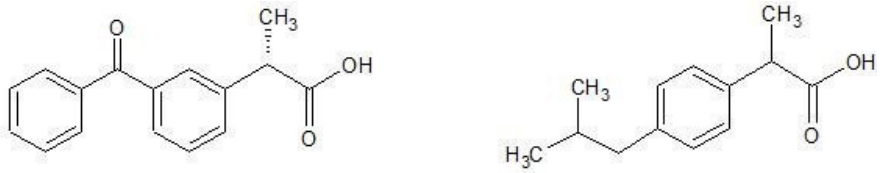
[2]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050

E-mail: lakeevs@mail.ru

Abstract. *Dexketoprofen (DKP) belongs to the group of nonsteroidal anti-inflammatory drugs exhibiting expressed biological properties. Typically, the concentration of the drug in human plasma is very low, generally in the ng/ml range. Therefore, the aim was to develop and validate a rapid, accurate, precise, reproducible and highly sensitive HPLC–MS/MS method for the quantitative analysis of DKP in the specified samples. DKP was separated on a Phenomenex Luna* C_{18} *column (3 µm, 50×2 mm) at 40°C and analysed in positive-ion electrospray ionization mode. The mobile phase consisted of acetonitrile:0.1% formic acid (60:40, v/v) under isocratic conditions at a flow rate of 0.30 ml/min. The samples were extracted using ethyl acetate with the addition of 0.6 M sulfuric acid and ibuprofen (IBP) as internal standard. Subsequently, the upper organic phase was isolated and 2 µl samples were injected onto column for analysis. DKP and IBP eluted at 1.62 ± 0.02 u 2.43 ± 0.03 min, respectively. The total analysis time was 3.5 min. DKP and IBP responses were optimised at the transitions (m/z) 255.2 → 105.2 and 206.2 → 161.2, respectively. Calibration curves were linear over the range 10–8500 ng/ml with correlation coefficients > 0.999. The method was successfully applied to determine the bioavailability of DKP after a single dose on an empty stomach by volunteers.*

Введение. Нестероидные противовоспалительные препараты (НПВП) представляют собой группу лекарственных средств, проявляющих выраженные обезболивающие, жаропонижающие и противовоспалительные свойства. Установлено, что механизм их действия связан с неселективным ингибированием ферментов группы циклооксигеназ (ЦОГ), участвующих в биосинтезе простагландинов PGE1, PGE2, PGF1, PGF2 и тромбоксанов A2 и B2 из арахидоновой кислоты [1]. Наиболее многочисленными представителями НПВП являются производные различных органических кислот, в частности пропионовой. Так, например, кетопрофен имеет хиральный центр и представляет собой смесь

двух энантиомеров в соотношении 50:50. При этом ингибирующим действием в отношении изоферментов ЦОГ-1 и ЦОГ-2 обладает лишь *S*(+)-энантиомер – декскетопрофен (**DKP**, (2*S*)-2-[3-(бензоил)фенил]пропановая кислота, рис. 1. а). В связи с чем в настоящее время наблюдается тенденция по замене рацемических препаратов на их чистые энантиомерные формы, что способствует уменьшению дозы лекарственного средства, требуемой для достижения необходимого терапевтического эффекта, снижению частоты развития побочных реакций, а также позволяет избежать негативного влияния, обусловленного *R*(-)-энантиомером и его метаболитами. В готовых лекарственных формах DKP используется в виде водорастворимой трометамоловой соли (декскетопрофена трометамол), доступной в виде покрытых оболочкой таблеток или растворов для внутримышечного и внутривенного введения.



а *б*

Рис. 1. Структурные формулы декскетопрофена (а) и ибупрофена (б)

В литературе нами найдены данные по идентификации DKP методами обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектированием [2, 3]. Однако большая часть работ посвящена анализу препарата в водных растворах; имеются лишь единичные публикации, в которых представлено определение DKP в плазме крови человека. При этом описанные в них способы пробоподготовки являются довольно трудоемкими.

Цель настоящей работы – разработка валидированного метода количественного определения DKP в плазме крови человека методом ВЭЖХ-МС/МС, включающего оптимизацию условий пробоподготовки по критериям экспрессности и чувствительности.

Экспериментальная часть. В работе в качестве стандартных образцов использовали субстанции (содержание основного вещества не менее 99.95%) декскетопрофена трометамола и ибупрофена (**IBP**, рис. 1. б), выступающего в роли внутреннего стандарта. Извлечение исследуемых веществ из плазмы крови проводили жидкостно-жидкостной экстракцией этилацетатом (**EA**) квалификации «х.ч.».

Количественное определение DKP проводили методом внутренней стандартизации по соотношению площадей хроматографических пиков аналита и внутреннего стандарта с применением ВЭЖХ-МС/МС. Аналитическая система включала в себя комплекс на базе жидкостного хроматографа LC-20 Prominence (Shimadzu), тандемный масс-спектрометр AB Sciex QTRAP 3200 (AB Sciex) и хроматографическую колонку Phenomenex Luna C18 (3 мкм, 50×2 мм) с предколоночным картриджем.

Хроматографический анализ проводили в изократическом режиме при составе подвижной фазы CH_3CN (элюент B) и 0.1% HCOOH (элюент A) в соотношении 60:40 (по объему). Объем вводимой аликвоты – 2 мкл; скорость потока элюента – 0.30 мл/мин; температура колонки – 40°C; общее время анализа – 3.5 мин. Среднее время удерживания DKP и IBP составило 1.62 ± 0.02 и 2.43 ± 0.03 мин соответственно (рис. 2). Идентификацию осуществляли при помощи масс-спектрометрического анализа в MRM-режиме (регистрировали положительные ионы) на основе следующих величин m/z: 255.2 →

105.2, 255.2 → 208.8 (DKP) и 206.2 → 161.2 (IBP). Условия МС-детектирования были предварительно оптимизированы для обеспечения максимальной чувствительности прибора.

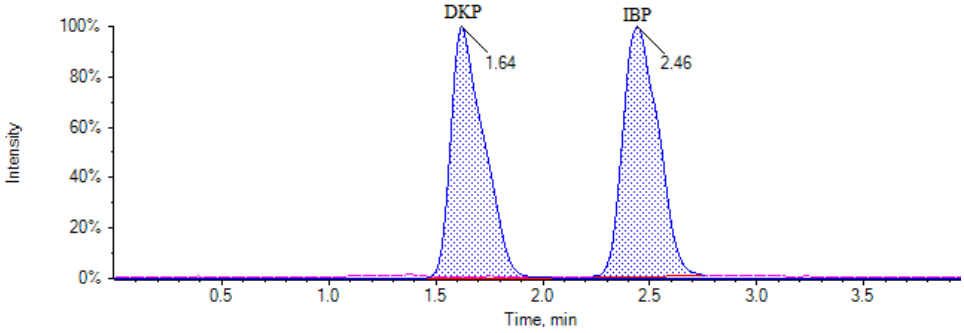


Рис. 2. Хроматограмма смеси стандартных образцов декскетопрофена и ибупрофена, экстрагированных из плазмы

Пробоподготовка образцов плазмы, предварительно размороженных при комнатной температуре, проводилась с помощью роботизированной системы MICROLAB StarLet HAMILTON. В пробирки Эппендорфа объемом 2 мл вносили подготовленные калибровочные, контрольные или холостые образцы, затем добавляли 300 мкл плазмы, 100 мкл IBP (150 мкг/мл), 100 мкл 0.6 М H_2SO_4 и 800 мкл EA; перемешивали на вихревом встряхивателе при 2500 об/мин в течение 10 мин, центрифугировали при 10000 g в течение 8 мин, верхнюю органическую фазу в объеме 500 мкл использовали для хроматографирования. Диапазон калибровочной кривой – (10–8500) нг/мл при среднем значении коэффициента детерминации R^2 = 0.999. Хранение плазмы осуществляли при –32°С, используемый антикоагулянт – K_2Edta.

Заключение. Таким образом, разработанная методика количественного определения декскетопрофена трометамола в плазме крови человека на базе избирательного, точного и высокочувствительного ВЭЖХ-МС/МС метода прошла валидацию в соответствии с [4]. Предложенный способ пробоподготовки (жидкостно-жидкостная экстракция этилацетатом с добавлением 0.6 М серной кислоты) отличается простотой и экспрессностью выполнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khambe G.S., Salunkhe V.R., Korhale R. et al. RP-HPLC method development for dexketoprofen trometamol and paracetamol in pharmaceutical dosage form and its validation including short term stability study // International Journal of Institutional Pharmacy and Life Sciences. – 2015. – V. 5., № 1. – P. 279–292.
2. Bhusari V.K., Dhaneshwar S.R. Development of a Validated Stability-Indicating HPLC Assay Method for Dexketoprofen Trometamol // International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences. – 2012. – V. 4., № 1. – P. 321–326.
3. Öztürk A.A., Yazan Y., Yenilmez E. Development and validation of high performance liquid chromatography (HPLC) modified method for dexketoprofen trometamol. – 2017. – V.6. – P. 33–41.
4. Руководство по валидации аналитических методик проведения испытаний лекарственных средств. Утвержденное решением № 113 от 17.07.2018 г. Коллегией евразийской экономической комиссии.

ТЕРМИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ НЕФТЯНОГО ОСТАТКА С РАСТИТЕЛЬНЫМ МАСЛОМ

Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова
Научный руководитель: н.с., К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: logacheva_dasha@list.ru

THERMAL CONVERSION OF PETROLIUM REDIDUE WITH VEGETABLE OIL

D.N. Logacheva, K.B. Krivtsova
Scientific Supervisor: researcher K.B. Krivtsova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: logacheva_dasha@list.ru

Abstract. *Combined conversion of the petroleum residue produced from highly paraffinic heavy oil of the Usinsk oil field and unrefined vegetable oil. Vegetable oil is used to increase the yield of light distillates due to its structure. Conclusions are drawn on the composition of the products, depending on the amount of oil.*

Введение. В связи с истощением запасов лёгкой нефти возникает вопрос о более глубоком вовлечении тяжелого сырья в процесс переработки. Увеличение выхода светлых нефтепродуктов из нефти можно достигнуть с помощью деструктивных процессов переработки, таких, как гидрокрекинг, каталитический и термический крекинг, воздействие на сырье внешних источников энергии разной природы и тд [1]. Для данных методов переработка тяжелого нефтяного сырья (ТНС) является очень затруднительной из-за содержания высокомолекулярных соединений — смол и асфальтенов. Смолисто-асфальтовая часть в своем составе содержит металлы и гетероатомные соединения, которые выступают в роли каталитических ядов, в процессах переработки. Еще одним отрицательным качеством ТНС является склонность к конденсации и коксобразованию, что затрудняет использование традиционных процессов переработки тяжелых остатков. Именно поэтому в настоящее время актуальным становится вопрос об использовании новых нетрадиционных методов переработки: использование плазмы, озонолиз, электромагнитное воздействие на реакционную смесь и использование различных возобновляемых материалов, таких как биомасса[2]. Растительное масло считается биомассой с рядом преимуществ: низкая себестоимость, доступность и, конечно, возобновляемость.

Цель работы — изучить влияние, которое оказывает растительное масло на выход продуктов при добавлении его к ТНС в процессе термического крекинга.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования были выбраны мазут тяжелой нефти Усинского месторождения и нерафинированное подсолнечное масло (НПМ), физико-химические характеристики которых представлены в таблице 1 и таблице 2.

Для того, чтобы иметь представления о продуктах превращении мазута, сначала проводили крекинг без добавления масла. Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см^3, оснащённом термопарой, краном высокого давления и манометром. В автоклав загружали сырьё, продували аргоном

(для исключения попадания кислорода воздуха) и герметично закрыли. Эксперименты проводили при температуре 450 °С в течение 2 ч.

Таблица 1

Физико-химические характеристики исходной нефти и полученного из него мазута

Показатели	Усинская нефть	
	исходная	мазут
Плотность, кг/м^3	966,7	976,5
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм^2/с	827,0	- *
Температура застывания, °С	- 14,0	82,0
Средняя молекулярная масса, а.е.м.	365	620
Элементный состав, мас. %:		
C	84,94	85,42
H	11,98	10,28
S	1,98	2,41
N	0,63	0,71
O	0,47	1,18
H/C	1,68	1,43
Содержание, мас. % :		
- *н*-алканов	1,27	1,72
- твёрдых парафинов	1,24	1,62
Компонентный состав, мас. %:		
- масел	73,9	54,5
- смол силикагелевых	18,0	37,0
- асфальтенов	8,1	8,5
Начало кипения, °С	140	350

**-вязкость не определяли, так как при данной температуре нет свободного истечения*

Таблица 2

Физико-химические характеристики нерафинированного подсолнечного масла

Показатели	Значение
Плотность, кг/м^3	920,7
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм^2/с	63,68
Йодное число, г I_2/100 г	34,02
Кислотное число, мг KOH/100 г	0,79
Зольность, % масс.	0,014
Элементный состав, мас. %:	
C	77,56
H	10,70
S	0,01
N	0,49
O	11.24
Содержание жирных кислот, мас. %:	
- пальмитиновая(C_{16}:0)	7,1
- стеариновая(C_{16}:0)	5,2
- олеиновая(C_{18}:1)	14,6
- линолевая(C_{18}:2)	73,1

**-в скобках дано соотношение числа атомов углерода к числу двойных связей в молекуле кислоты*

После проведения термолиза и охлаждения автоклава до 25 °С газообразные продукты собирались в пробоотборник, жидкие и твердые продукты помещались в бюкс. После проводили крекинг мазута тяжелой нефти с добавкой НПМ в количестве 2% от массы при тех же условиях. Затем, для газообразных продуктов проводился хроматографический анализ с помощью хроматографа Кристалл-5000.

Результаты. Хроматографический анализ газов представлен в таблице 3.

Таблица 3

Состав газообразных продуктов

Газ	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти, молярная доля	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти+ 2% мас. НПМ, молярная доля
H_2	8,837	2,526
CH_4	49,730	63,965
CO_2	2,064	5,193
C_2H_4	0,188	0,048
C_2H_6	13,992	22,412

Продолжение Таблицы 3

Газ	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти, молярная доля	Концентрация в образце после крекинга мазута тяжелой нефти+ 2% мас. НПМ, молярная доля
C_3H_6	0,000	0,001
C_3H_8	5,512	15,180
i-C_4H_{10}	0,747	1,945
C_4H_8	0,000	0,000
n-C_4H_{10}	1,158	4,221
C_5H_{10}	0,012	0,001
i-C_5H_{12}	0,321	0,842
n-C_5H_{12}	0,224	0,882

Из данных хроматографического анализа можно увидеть тенденцию к увеличению выхода алканов и алкенов C_1 – C_5, а также увеличение концентрации CO_2 , что подтверждает механизм разложения НРМ в ходе процесса крекинга, а также разрушение смолисто-асфальтовых веществ. Состав жидких продуктов крекинга определяли с помощью вещественного анализа по ГОСТ 11858-66, используя в качестве растворителей гексан, хлороформ и смесь этиловый спирт : бензол (1:1). Продукты термолиза выгружали из реактора с помощью гексана для осаждения асфальтенов. Смолы, асфальтены и масла разделяли в аппарате Сокслета. В первую очередь выделяли мальтены с помощью гексана, с последующей экстракцией смол и масел при помощи смеси этиловый спирт : бензол (1:1) и гексана соответственно. Результаты анализа после проведения крекинга мазута тяжелой нефти и мазута тяжелой нефти с добавкой (+2%масс. НПМ) можно увидеть в таблице 4.

Таблица 4

Результаты вещественного анализа

Компонент	Мазут тяжелой нефти		Мазут тяжелой нефти +2% НПМ	
	m, г.	% мас.	m, г.	% мас.
Газ	0,75	12,41	0,78	13,31
Масла	3,03	50,41	3,19	54,27
Смолы	0,31	5,03	0,26	4,44
Асфальтены	0,55	9,13	0,42	7,10
Твёрдые	1,38	23,02	1,23	20,88

Заключение. При совместном термолизе НПМ и мазута существенно меняется выход всех компонентов. Видно, что увеличивается выход газа и масел, уменьшается выход смол, асфальтенов и твердых компонентов. Это связано с тем, что компоненты растительного масла, образующиеся во время термолиза, инициируют деструкцию смол и затрудняют образование асфальтенов и твёрдых продуктов. С увеличением массы масляной добавки будет наблюдаться увеличение глубины конверсии мазута.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борзаев Х.Х. Каталитическая переработка тяжелого углеводородного сырья с предварительным электромагнитным воздействием: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Москва, 2015. – 5 с.
2. Морозов М.А. Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама: Автореф. дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Томск, 2019. – 5 с.

ВЫЯВЛЕНИЕ УРОВНЕЙ СОДЕРЖАНИЯ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ И АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В РЯДЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ РАСТЕНИЙ ГОРНОГО АЛТАЯ

А.Д. Макарюк
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Ларина
Горно-Алтайский государственный университет,
Россия, г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1, 649000
E-mail: makaryuk_a09@bk.ru

IDENTIFICATION OF THE LEVELS OF TANNING SUBSTANCES AND ASCORBIC ACID IN SOME MEDICINAL PLANTS OF GORNY ALTAI

A. D. Makaryuk
Scientific Supervisor: Docent, Ph.D. G.V. Larina
Gorno-Altai state University, Russia, Republic of Altai, St. Lenkina, 1, 649000
E-mail: makaryuk_a09@bk.ru

Abstract. *Using the standardized methods of analysis, the levels of ascorbic acid and tannins were identified in medicinal plants of the Northern and North-Eastern Altai. The content of ascorbic acid in the studied medicinal plants of the mountain region is quite heterogeneous and can significantly differ from the similar species in other regions. An increased content of tannins in herbal raw material was revealed.*

Введение. Перспективным направлением практического использования растительного ресурсного потенциала Горного Алтая являются натуральные пищевые добавки, функциональная продукция, а также продукция оздоровительного и профилактического назначения. Другое возможное направление – получение из растительного сырья концентрированных основ, сухих экстрактов в качестве ингредиентов для бальнеологической и косметической натуральной продукции.

Целью проводимых нами исследований является изучение содержания ряда биологически активных компонентов: аскорбиновой кислоты и дубильных веществ в индивидуальных представителях флоры Горного Алтая, широко используемых в составе традиционных растительных сборов, в экстрактах, в концентрированных основах. В связи с указанным выявление уровней содержания основных групп биологически активных веществ в лекарственном растительном сырье является актуальным для региона, так как общеизвестна их зависимость от видовой принадлежности, высоты местности, механического состава почвы, климатических условий вегетационного периода.

Объектами наших исследований являются лист крапивы двудомной, лист бадана толстолистного, цветки ромашки аптечной, цветки календулы лекарственной, соцветия лабазника вязолистного, лист малины обыкновенной, соцветия липы сердцевидной. Образцы сырья собраны в Северном и Северо-Восточном Алтае в фазу цветения бурые листья бадана – в сентябре, октябре 2018 и 2019 г.

Экспериментальная часть. Содержание аскорбиновой кислоты в окрашенных экстрактах исследуемого растительного сырья определяли согласно [1] колориметрическим методом с 2,6-дихлорфенолиндофенолом при λ = 540 нм. В качестве экстрагента использовали 2% раствор HCl, определение проводили в ацетатном буферном растворе. В качестве стандарта использовался

стандартный раствор аскорбиновой кислоты (АК). Метод основан на редуцирующих свойствах аскорбиновой кислоты: раствор 2,6-дихлорфенолиндофенола синего цвета восстанавливается в бесцветное соединение экстрактами растений, содержащими аскорбиновую кислоту. При избытке реагента в кислой среде кислотные вытяжки из растительного сырья приобретают розоватое окрашивание. Количественное содержание дубильных веществ в растительном сырье проводили соответственно (Государственная Фармакопея XIV издание, фарм. статья 1.5.3.0008.18) перманганатометрическим методом в пересчете на танин. В качестве титранта использовали 0,02 М раствор $KMnO_4$, индикатор – раствор индигосульфокислоты [2].

Проведенными исследованиями установлено повышенное содержание биологически активных соединений (БАС) в лекарственных растениях Горного Алтая [3]. Горный Алтай относится к экологически чистому региону, содержание ряда эссенциальных элементов в растениях не превышает максимально допустимый уровень в кормах, а концентрация элементов-токсикантов - допустимый уровень для биологически активных добавок на растительной основе. Концентрация ряда химических элементов в растениях Горного Алтая находится в пределах фоновых и нормальных значений. Общим для всех исследованных видов растений является следующий убывающий ряд поглощения: Mn> Zn> Cu> Pb> Cd> Hg [4].

Исследуемое лекарственное растительное сырье является источником различных биологически активных веществ: фенольных соединений, флавоноидов, органических кислот, дубильных веществ, антоцианов и др., которые участвуют в различных биохимических процессах, проявляя при этом антиоксидантные свойства. Так, аскорбиновая кислота является антиоксидантом и активным антидотом свободнорадикальных механизмов, благодаря чему регулируются окислительно-восстановительные процессы в организме. Аскорбиновая кислота относится к эндогенным оксидантам и как восстанавливающий агент наряду с витамином Е, каротиноидами, флавоноидами, способна предохранять человеческий организм от оксидативного стресса.

Результаты. На диаграмме (рис. 1) представлены результаты исследований. Максимальное количество АК содержится в соцветиях липы сердцевидной – 82 мг/100г, что согласуется с литературными данными (78,05 мг/100г); в листьях малины обыкновенной, в соцветиях лабазника вязолистного и в бурых листьях бадана содержание АК фактически одинаковое - 58,48, 58,05 и 53,82 мг/100г; несколько ниже – 40,50 и 46,98 мг/100г в цветках ромашки и цветках календулы, минимальное - в листьях крапивы: 16 мг/100г. Содержание АК в листьях крапивы согласно литературным источникам различается на порядок и составляет 2,83 мг/100г и 270 мг/100г. Содержание АК в листьях малины обыкновенной, в цветках ромашки аптечной и в бурых листьях бадана толстолистного Северного Алтая повышено относительно литературных данных; в соцветиях лабазника и в цветках календулы Северного и Северо-Восточного Алтая – в 5 раз ниже по сравнению с литературными источниками. Возможная причина – это потери АК при нарушении режима сушки сырья.

Рис. 1. Содержание аскорбиновой кислоты в лекарственном растительном сырье, мг/100г

Рис. 2. Содержание дубильных веществ в лекарственном растительном сырье, %

Дубильные вещества являются полифенольными вторичными метаболитами, вырабатываются растениями в процессе их жизнедеятельности. В ряде исследований выявлена антиоксидантная активность танинов, которая может проявляться за счет трех возможных механизмов действия: передача атома водорода от функциональной группы на свободный радикал; перенос электрона от свободного радикала к полифенолу с образованием катиона радикала и последующим быстрым и обратимым депротонированием в растворе; хелатирование металла.

Среди исследуемых лекарственных растений Северного и Северо-Восточного Алтая выявлены повышенные содержания дубильных веществ относительно литературных данных в соцветиях лабазника – 43,86 %, в листьях малины – 37,21 %, в бурых листьях бадана – 39,91 %. В листьях календулы и крапивы содержание дубильных веществ - 7,48 % и 9,98 % соответственно, что также превышает литературные данные для указанных ботанических видов других регионов.

Заключение. Полученные биохимические данные (содержание аскорбиновой кислоты, содержание дубильных веществ) в исследуемом растительном сырье входят в диапазоны интервалов количественного содержания указанных ингредиентов согласно литературным источникам. Данный факт характеризует экологическую пластичность указанных признаков у исследуемых представителей лекарственных растений Горного Алтая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 240 с.
2. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. Москва, 2018. URL: http://www.femb.ru/feml
3. Свиридонов Г.М. Полезные растения Горного Алтая. – Горно-Алтайск: Растительные ресурсы, 1978. – С. 71-99.
4. Ельчининова О.А. Биогеохимические аспекты экологической оценки наземных экосистем Алтая: монография. – Барнаул: Изд-во АГАУ, 2009. – 142 с.

СОДЕРЖАНИЕ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ИСХОДНЫХ ВИДАХ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ НА ТЕРРИТОРИИ РЕСПУБЛИКИ АЛТАЙ

Н.А. Манченко
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Ларина
Горно-Алтайский государственный университет,
Россия, г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1, 649000
E-mail: nik.man.biz@ya.ru

THE CONTENT OF ASCORBIC ACID AND DUBIC SUBSTANCES IN THE INITIAL TYPES OF PLANT RAW MATERIALS IN THE ALTAI REPUBLIC

N.A. Manchenko
Scientific Supervisor: Docent, Ph.D. G.V. Larina
Gorno-Altai state University, Russia, Republic of Altai, St. Lenkina, 1, 649000
E-mail: nik.man.biz@ya.ru

Abstract. *In the present study, we performed analysis of the amount of tannins and ascorbic acid in plant material of the Altai Republic.*

Введение. Использование растительного потенциала играет важную роль в региональном развитии. На территории Республики Алтай выращивается большое количество разнообразных плантационных видов. Перспективным направлением использования данного растительного сырья является глубокая переработка: получение жидких, сухих и пастообразных экстрактов, которые в последствие могут быть использованы для производства различных натуральных функциональных продуктов. Целью настоящей работы является получение сведений о содержании основных типов биологически активных веществ в составе растительного сырья. Для анализа выбраны наиболее часто используемые плантационные виды реализуемые на территории Республики Алтай: вишня обыкновенная (*prunus cerasus L.*); жимолость голубая (*Lonícera caeruléa*); Облепиха крушиновидная (*Hippophaë rhamnoides L.*); смородина чёрная (*Ríbes nígrum*); малина обыкновенная (*Rúbus idáeus*).

Экспериментальная часть. В данном исследовании было определено содержание аскорбиновой кислоты (АК) в окрашенных экстрактах растительного сырья колориметрическим методом с 2,6-дихлорфенолиндофенолятом натрия в ацетатном буферном растворе (pH = 5) при λ = 540 нм, в качестве стандартного образца был использован раствор аскорбиновой кислоты [1]. В основу данного метода положена способность аскорбиновой кислоты обесцвечивать раствор 2,6-дихлорфенолиндофенолята натрия. Определение суммарного процентного содержание дубильных веществ в пересчёте на танин производилось согласно (Государственная Фармакопея XIV издание, фарм. статья 1.5.3.0008.18) перманганатометрическим методом в присутствии индикатора – раствора индигосульфокислоты [2].

Результаты. АК наряду с токоферолом, биофлаваноидами и ретинолом является биоантиоксидантом прямого действия, особенности антиоксидантного действия вещества определяются в первую очередь их химической природой, в химическом отношении витамин С является простейшим среди витаминов, но наличие в ней ендиольной группировки создает основу для сложных окислительно-

восстановительных процессов с участием стабильных промежуточных радикалов [3]. На рис. 1. представлены результаты определения АК. Наибольшее содержание было обнаружено в образце облепихи крушиновидной (210,24 мг/100 г), что согласуется с литературными данными (54–792 мг/100 г) [4]. В вишне обыкновенной (94,8 мг/100 г), в малине обыкновенной (89,27 мг/100 г) и смородине черной (113,2 мг/100 г) содержание близко. Содержание АК в жимолости голубой относительно низкое (37,5 мг/100 г) возможной причиной снижения концентрации АК является нарушение условий хранения образца.

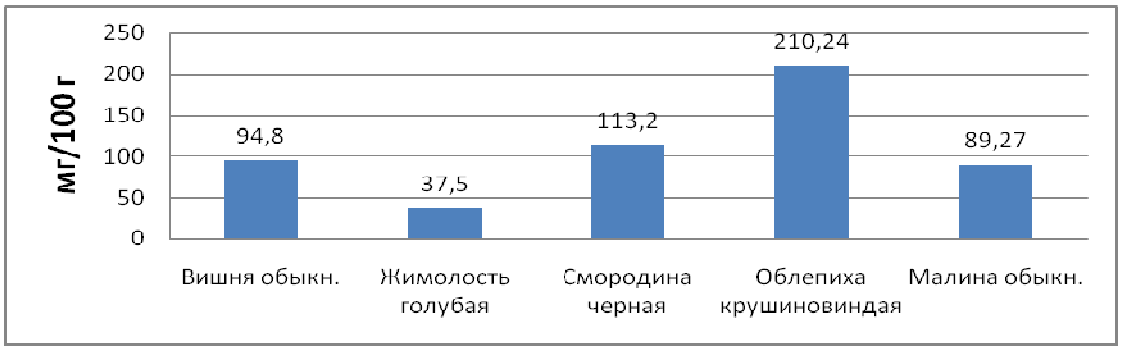


Рис. 1. Содержание аскорбиновой кислоты в исследуемых образцах, мг/100 г

Дубильные вещества оказывают кровоостанавливающее, вяжущее, противовоспалительное, антимикробное действие, а также проявляют высокую Р-витаминную активность, антисклеротическое и антигипоксическое действие, конденсированные дубильные вещества являются антиоксидантами [5]. Результаты определения процентного содержания дубильных веществ представлены на рис. 2. Наибольшее содержание дубильных веществ (ДВ) было обнаружено в смородине черной (6,24 %), в жимолости голубой (3,12 %) содержание превышает значение, приведённое в литературных данных (0,08–0,3 %) [6], наиболее вероятная причина связана с региональными особенностями произрастания. В облепихе крушиновидной (2,5 %), содержание в вишне обыкновенной (1,45 %), самое низкое содержание ДВ в малине обыкновенной (0,62 %).

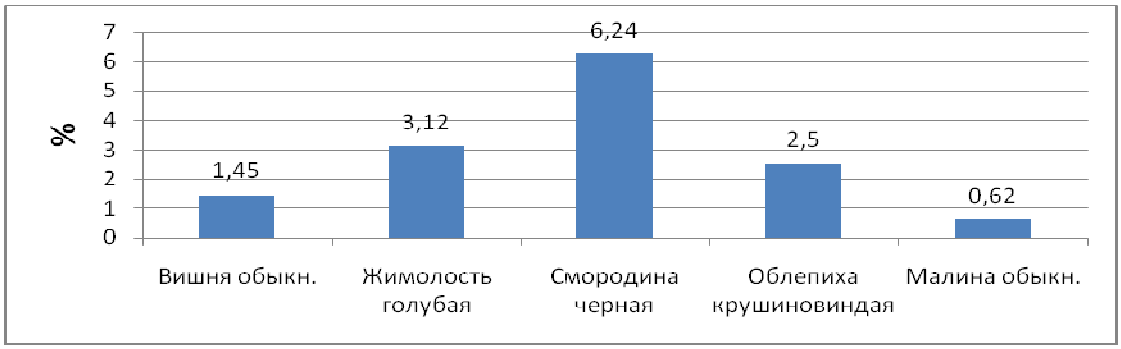


Рис. 2. Содержание дубильных веществ в исследуемых образцах, %

Заключение. В результате проведенного исследования было определено содержание аскорбиновой кислоты и процентное содержание дубильных веществ в составе плантациооных видов: вишня обыкновенная (*prunus cerasus L.*); жимолость голубая (*Lonícera caeruléa*); Облепиха крушиновидная (*Hippophaë rhamnoides L.*); смородина чёрная (*Ríbes nígrum*); малина обыкновенная

(*Rúbus idáeus*). Наибольшее содержание аскорбиновой кислоты в ряду исследуемых образцов найдено в облепихе крушиновидной (210,24 мг/100 г), наменьшее в жимолости голубой (37,5 мг/100 г) возможной причиной снижения концентрации АК является нарушение условий хранения образца. Наибольшее процентное содержание дубильных веществ найдено в образце смородины черной (6,24 %), наименьшее в малине обыкновенной (0,62 %). Полученные результаты согласуются с литературными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 240 с.
2. Государственная Фармакопея Российской Федерации. XIV издание. Москва, 2018. URL: http://www.femb.ru/feml
3. Тимирханова Г.А., Абдуллина Г.М., Кулагина И.Г. Витамин С: классические представления и новые факты о механизмах биологического действия // Вятский медицинский вестник. – 2007. – № 4. – С 159.
4. Макаркина М.А., Богомолова Н.И., Соколова С.Е. Содержание витамина С и каротиноидов в плодах различных сортов облепихи в условиях Средней полосы России // Современное садоводство. – 2011. – № 1. – 5 с.
5. Порохина Я.С. Валидационная оценка методов количественного определения дубильных веществ // Современные научные исследования и инновации. – 2016. – № 4 [Электронный ресурс]. – Режим достура: URL: http://web.snauka.ru/issues/2016/04/67175 (дата обращения: 14.03.2020).
6. Богатырёв А.Н., Степанова Н.Ю. Технологическая оценка разных сортов жимолости для замораживания и сушки // Пищевая промышленность. – 2016. – №3. – С. 44.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА ТЕМПЕРАТУРУ И СКОРОСТЬ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ Al-Ti-B, А ТАКЖЕ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ

А.Е. Матвеев, И.А. Жуков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.С. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: cool.mr.c@mail.ru

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON THE TEMPERATURE AND COMBUSTION RATE OF THE POWDER MIXTURE Al-Ti-B, ALSO ON THE PHASE COMPOSITION AND STRUCTURE OF REACTION PRODUCTS

A.E. Matveev, I.A. Zhukov
Scientific adviser: Professor, Dr. A.S. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Ave., 634050
E-mail: cool.mr.c@mail.ru

Abstract. *The influence of the duration of mechanical activation (MA) on the temperature and burning rate of an Al-Ti-B powder mixture, as well as on the phase composition and structure of reaction products, was studied. It was shown that an increase in the MA duration leads to a change in the structure of particles in the mixture, an increase in the density of the initial samples, and an increase in the rate and temperature of their combustion. It was found that with mechanical activation longer than 180 seconds, these parameters decrease. A change in the duration of mechanical activation does not lead to a qualitative change in the phase composition. All reaction products contain phases Al, Al_3Ti, TiB_2. It is established that the combustion products are TiB_2 particles distributed in the Al metal matrix. An Al_3Ti layer was found between the particles and the matrix. The particle size of TiB_2 varies from 0.02 μm to 1 μm. It is established that when the duration of mechanical activation changes, the average particle size in the obtained SHS materials changes.*

Введение. Композиционные материалы, полученные в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (горения) порошковой смеси Al-Ti-B, состоят из металлической матрицы и равномерно распределенных в ней частиц (TiB_2), которые получаются in-situ реакцией в процессе синтеза [1]. Алюминиевая матрица обладает низкой плотностью, а благодаря наличию в ней равномерно распределенных частиц TiB_2 значительно повышаются физико-механические свойства материалов, и расширяется диапазон их рабочих температур [2-4]. При этом, чем меньше размер керамических включений в композите, тем выше его физико-механические свойства. Композиционные СВС-материалы, полученные из порошковой смеси Al-Ti-B, имеют высокий потенциал их применения в автомобильной и авиакосмической промышленности. Контроль температуры и скорости горения порошковой смеси Al-Ti-B, а также фазового состава и структуры продуктов реакции является актуальной задачей для исследования.

Цель работы – исследование влияния продолжительности механической активации порошковой системы Al-Ti-B (60 масс.%Al + 40 масс. % (Ti+2B)) на температуру и скорость горения смеси, а также на фазовый состав и структуру продуктов реакции.

Материалы и методика. В качестве исходных материалов для приготовления смеси использовались порошки титана (средний размер частиц 140 мкм), бора (средний размер частиц 0.6 мкм) и алюминия (средний размер частиц 100 мкм). Исходные порошковые компоненты смешивались в соотношении: 60 масс. % Al + 40 масс. % (69 масс. % Ti + 31 масс. % B). Далее порошковая смесь помещалась в стальной барабан в месте со стальными шарами, и механически активировалась в планетарной мельнице. Соотношение массы стальных шаров к массе смеси составило 20 к 1. Механическая активация проводилась при нагрузке 50 g. Продолжительность МА изменялась от 60 до 2400 секунд. Методика экспериментов по самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу описана в работе [5].

Исследование фазового состава образцов проводилось при помощи дифрактометра Shimadzu XRD-6000. Структура СВС-материалов исследовалась методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Philips, SEM 515.

Результаты исследования. Обнаружено, что порошковая смесь без МА-обработки состоит из обособленных частиц алюминия и титана на поверхности, которых распределены частицы бора. После МА структура частиц изменяется. Образуются плоские частицы, состоящие из включений исходных компонентов, размер которых был меньше 1 мкм. Полученные результаты согласуются с результатами, представленными в работах.

Установлено, что. с увеличением продолжительности механической активации до 180 секунд плотность образцов системы Al-Ti-B увеличивается от 1.98 г/см^3 до 2.3 г/см^3. Дальнейшая механическая активация от 180 до 2400 секунд приводит к снижению плотности с 2.3 г/см^3 до 1.96 г/см^3.

Обнаружено, что в исходной порошковой шихте Al-Ti-B (без механической активации) не удалось инициировать стабильные и полные СВС-процессы. Затухание фронта пламени происходило сразу после инициирования реакции в поджигающем слое. Проведение механической активации смеси Al-Ti-B в интервале от 60 до 900 секунд позволило осуществить стабильные процессы синтеза материалов. Фронт пламени распространялся полостью по всему образцу в режиме спинового горения и без затухания. Дальнейшая механическая активация в интервале 900-2400 секунд привела к тому, что в образцах системы Al-Ti-B не удалось инициировать СВС-процессы.

Установлено, что увеличение продолжительности механической активации до 180 секунд приводит к росту адиабатической температуры и скорости горения от 1600 $^\circ$C (в поджигающем слое) до 1760 $^\circ$C и 0.34 см/с соответственно. Увеличение продолжительности МА от 180 до 900 секунд приводит к снижению адиабатической температуры и скорости горения от 1760 $^\circ$C и 0.34 см/с до 1450 $^\circ$C и 0.11 см/с соответственно.

По результатам рентгенофазового анализа и элементного анализа локальных областей структуры установлено, что структура СВС-материалов состоит из металлической матрицы алюминия и равномерно распределенных в ней частиц диборида титана, размер которых не превышает 1 мкм. Между частицами TiB2 и алюминиевой матрицей был обнаружен слой Al_3Ti. Установлено, что с увеличением продолжительности МА-обработки исходной порошковой системы Al-Ti-B от 60 до 180 секунд происходит увеличение среднего размера частиц диборида титана в полученных СВС-материалах от

0.26 мкм до 0.29 мкм. Механическая активация исходной порошковой системы в интервале от 180 до 240 секунд приводит к снижению среднего размера керамических частиц TiB_2 в материалах Al-Al_3Ti-TiB_2 с 0.29 мкм до 0.15 мкм. При механической активации в интервале от 240 до 900 секунд происходит рост среднего размера частиц в продукте СВ-синтеза от 0.15 мкм до 0.4 мкм.

Заключение. В работе исследовано влияние продолжительности механической активации (МА) на температуру и скорость горения порошковой смеси Al-Ti-B, а также на фазовый состав и структуру продуктов реакции.

В работе показано, что увеличение продолжительности МА приводит к изменению структуры частиц в смеси, повышению плотности исходных образцов, увеличению скорости и температуры их горения. При этом обнаружено, что при механической активации дольше 180 секунд, происходит снижение этих параметров.

Изменение продолжительности механической активации не приводит к качественному изменению фазового состава. Все продукты реакции содержат фазы Al, Al_3Ti, TiB_2. Установлено, что продукты горения представляют собой частицы TiB_2 распределенные в металлической матрице Al. Между частицами и матрицей обнаружен слой Al_3Ti. Размер частиц TiB_2 изменяется от 0.02 мкм до 1 мкм. Установлено, что при изменении продолжительности механической активации происходит изменение среднего размера частиц в полученных СВС-материалах.

Исследование выполнено за счет Гранта Президента Российской Федерации (МК-506.2019.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Промахов В.В. и др. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез нового класса лигатур для алюминиевых сплавов // Ползуновский вестник. – 2016. – Т.1, № 4. – С 76-79.
2. Tijo D., Masanta M. In-situ TiC-TiB_2 coating on Ti-6Al-4V alloy by tungsten inert gas (TIG) cladding method: Part-II. Mechanical performance // Surface and Coatings Technology. – 2018. – Т. 344. – С. 579-589.
3. Cui C. et al. In situ TiC particles reinforced grey cast iron composite fabricated by laser cladding of Ni–Ti–C system // Journal of Materials Processing Technology 2007. – Т. 183, №. 2-3. – С. 380-385.
4. Матвеев А.Е., Дубкова Я.А, Жуков И.А., Промахов В.В. Композиционные СВС-порошки (Ni-Ti)-TiB^2 для аддитивного лазерного выращивания материалов // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии. 27-29 ноября. – Москва, 2018. – С. 201-205.
5. Жуков И. А. и др. Закономерности формирования структуры и фазового состава композиционных лигатур систем Al-Ti-B/B4C, используемых для модификации алюминиевых сплавов // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2017. – Т. 60, №. 11. – С. 158-163.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КАРБИДА ТИТАНА ПОЛУЧЕННОГО В СВС-РЕЖИМЕ ИЗ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ТИТАНА И ПОЛИМЕРА $C_{10}H_8O_4$

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

STUDY OF THE STRUCTURE AND PHASE COMPOSITION OF TITANIUM CARBIDE OBTAINED IN THE CBC MODE FROM THE POWDER MIXTURE OF TITANIUM AND POLYMER $C_{10}H_8O_4$

A.E. Matveev
Scientific adviser: Professor, Dr. A.S. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, 36 Lenin Ave., 634050
E-mail: cool.mr.c@mail.ru

Abstract. *In the present work, experimental studies were conducted on the production of titanium carbide by the method of self-propagating high-temperature synthesis from a powder mixture of Ti and $C_{10}H_8O_4$ polymer, and the phase composition and structure of the obtained synthesis products were studied. It is shown that the synthesis of materials was carried out in a layer-by-layer combustion mode. It was established that the combustion product of a mixture of Ti and polymer $C_{10}H_8O_4$ is titanium carbide, the structure of which consists of agglomerates, the size of which reaches 500 μm. These agglomerates, in turn, consist of particles of a near-spherical shape, the average size of which does not exceed 10 μm.*

Введение. На сегодняшний день карбид титана (TiC) является одним из самых востребованных материалов в промышленности [1]. Порошки TiC используются для приготовления абразивных паст, применяются при получении дисперсноупрочненных сплавов, твердосплавного инструмента, мишеней для напыления и др. [2]

Одним из способов получения карбида титана является метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошков титана и углерода, смешанных в стехиометрическом соотношении. Преимущество СВС-метода заключается в том, что экзотермическая реакция исходных компонентов сопровождается выделением большого количество тепла, которое инициирует реакцию синтеза в следующем слое смеси, что позволяет проводить синтез материалов без внешних источников тепла [3]. Получение карбида титана из порошковой смеси Ti и C в режиме СВ-синтеза изучено достаточно хорошо. Кроме того известен способ получения порошков TiC горением титана в ацетилене (C_2H_2).

Цель работы - исследование структуры и фазового состава карбида титана полученного в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковой смеси титана и полимера $C_{10}H_8O_4$.

Материалы и методика. В качестве исходных компонентов смеси использовались порошки титана, средний размер частиц которого равен 140 мкм и гранулы $C_{10}H_8O_4$ (средний размер гранул был равен 0.5 см), полученные дроблением пластиковых бутылок (PET). Компоненты смешивались в соотношении: 70 масс.% Ti+30 масс.% $C_{10}H_8O_4$. Из полученной смеси прессовались образцы диаметром

23 мм, которые помещались в реактор постоянного давления. Инициирование синтеза осуществлялось нагревом верхней поверхности образца молибденовой спиралью. СВС-процесс протекал в атмосфере инертного газа аргона.

Фазовый состав продуктов горения был получен с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Киото, Япония), оснащенного Ni K-фильтрованным Cu Kα в качестве источника рентгеновского излучения. База данных файла порошковой дифракции (PDF-4) Международного центра дифракционных данных, Денвер, США, использовалась для сравнения дифракционных пиков полученных X-дифракционные рентгенограммы.

Исследование структуры продуктов горения проводилось с использованием растрового электронного микроскопа Philips SEM 515 (SEM, Амстердам, Нидерланды).

Результаты. Установлено, что процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в смеси Ti и полимера $C_{10}H_8O_4$ протекает в режиме послойного горения и распространяется по всему образцу без затухания.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма продуктов СВ-синтеза, результаты рентгенофазового анализа этих продуктов представлена в таблице 1.

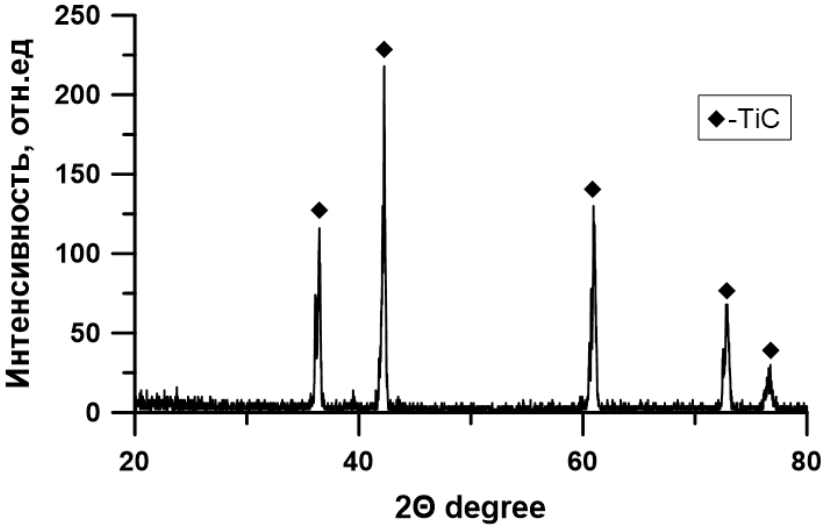


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов СВ-синтеза Ti и $C_{10}H_8O_4$

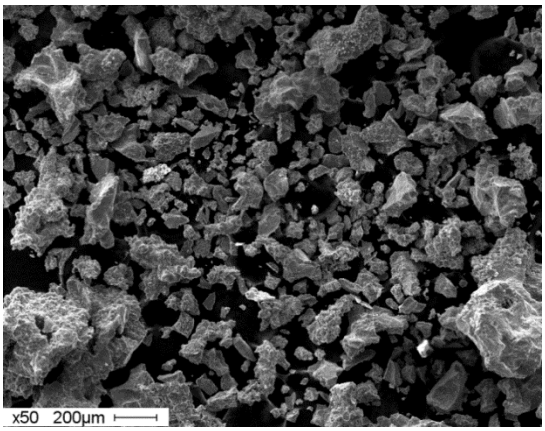
Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа продуктов СВ-синтеза Ti и $C_{10}H_8O_4$

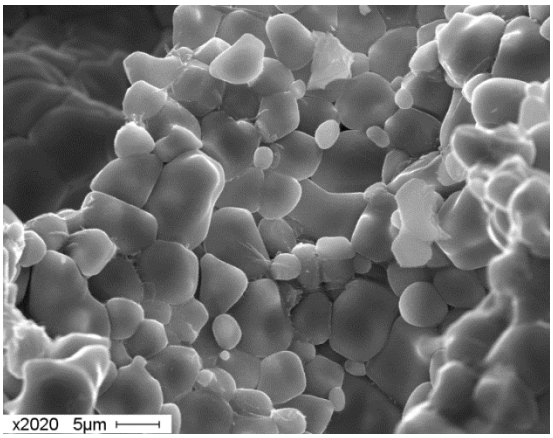
Обнаруженные фазы	Содержание фаз, mass%	Параметры решетки, Å
TiC_225	100	a = 4.2680

Показано, что продуктом СВ-синтеза является карбид титана, пики которого четко видны на рентгенограмме. Других фаз в продуктах синтеза не обнаружено. По-видимому, в процессе синтеза Ti и $C_{10}H_8O_4$ происходит полное превращение компонентов в карбид титана, а водород и кислород выделяются в газообразном виде.

На рисунке 2 представлены изображения структуры продуктов СВ-синтеза Ti и $C_{10}H_8O_4$.



а)



б)

Рис. 2. РЭМ-изображения структуры продуктов СВ-синтеза Ti и $C_{10}H_8O_4$: а) общий вид структуры, б) частицы карбида титана спечённые в агломерат

По результатам рентгенофазового анализа и элементного анализа локальных областей структуры установлено, что структура материала состоит из агломератов, размер которых 500 мкм. Эти агломераты, в свою очередь состоят из частиц карбида титана околосферической формы, средний размер которых не превышает 10 мкм.

Заключение. Были проведены экспериментальные исследования по получению карбида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошковой смеси Ti и полимера $C_{10}H_8O_4$, исследован фазовый состав и структура полученных продуктов синтеза.

Установлено, что процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в смеси Ti и полимера $C_{10}H_8O_4$ протекает в режиме послойного горения и распространяется по всему образцу без затухания.

Показано, что синтез материалов осуществлялся в режиме послойного горения. Установлено, что продуктом горения смеси Ti и полимера C10H8O4 является карбид титана, структура которого состоит из агломератов, размер которых достигает 500 мкм. Эти агломераты, в свою очередь состоят из частиц околосферической формы, средний размер которых не превышает 10 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарбузова А. К. и др. Анализ современного состояния производства и применения карбида титана // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2014. – №. 1 (7).
2. Износостойкий композиционный материал// АН СССР ордена Ленина Сибирское отделение Республиканский инженернотехнический центр по восстановлению и упрочнению деталей машин и механизмов. - Томск, 1985. - 1 с.
3. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – Машиностроение-1, 2007.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ВИСМУТА

Т.С. Назарова, Е.Д. Фахрутдинова
Научный руководитель: доцент, к.ф-.м.н. В.А. Светличный
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: tanita-naz@yandex.ru

PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF NANOPARTICLES OBTAINED UNDER PULSE LASER ABLATION OF BISMUTH

T.S. Nazarova, E.D. Fakhrutdinova
Scientific Supervisor: assistant professor, Dr. V.A. Svetlichnyi
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin ave., 36, 634050
E-mail: tanita-naz@yandex.ru

Abstract. *In this work, we obtained bismuth compounds by the method of pulsed laser ablation from metallic Bi in water. The material consists of lamellar particles, which has absorption in the visible region of the spectrum, as well as good photocatalytic activity in the decomposition of Rhodamine B under LED light irradiation at 378 nm.*

Введение. На сегодняшний день наноразмерные порошки на основе соединения висмута, в частности его оксидов и оксикарбонатов находят широкое применение в медицине, оптике, катализе. Оксид висмута III (Bi_2O_3) может образовывать 4 кристаллические модификации: α-Bi_2O_3 - моноклинная сингония, β-Bi_2O_3 – тетрагональная сингония, γ-Bi_2O_3, δ-Bi_2O_3 - кубическая сингония. В зависимости от модификации кристаллической решетки Bi_2O_3 обладает различными оптическими и фотокаталитическими свойствами. Обычно фотокатализаторы на основе оксида висмута получают золь-гель методом [1] или гидротермальным синтезом [2]. Остается актуальной задача развития других методов синтеза наночастиц (НЧ) на основе висмута, в частности высокоэнергетического метода импульсной лазерной абляции (ИЛА), сочетающего физические и химические подходы.

Целью данной работы является получение наноразмерных частиц на основе висмута методом ИЛА мишени металлического Bi в воде, их характеризация и исследование фотокаталитических свойств.

Экспериментальная часть. Исходные дисперсии наночастиц получены при ИЛА мишени металлического Bi в дистиллированной воде с использованием лазера Nd:YAG со следующими параметрами (λ = 1064 нм, энергией импульса 160 мДж, длительностью импульса 7 нс и частотой 20 Гц). В процессе абляции раствор приобрел бурый цвет, что свидетельствовало о наличии в нем НЧ висмута, концентрация которых определялась по потере массы мишени. Далее коллоидный раствор сушили на воздухе при температуре 60ºС и получали исходный порошок белого цвета (Bi_ini), который затем подвергался термической обработке при температурах 200, 400 и 600ºС.

Полученный ряд порошков исследовался методами оптической спектроскопии, просвечивающей рентгеновской микроскопии, рентгенофазового анализа, определялась удельная поверхность образцов. Фотокаталитическая активность НЧ висмута оценивались по фоторазложению модельного соединения

родамина Б с концентрацией 5×10^{-6} М. Перед катализом определялась сорбция красителя – выдерживалась 1 час в темноте при постоянном перемешивании для установления сорбционного равновесия. Далее раствор облучался диодами с длиной волны 378 нм в течение 1 часа. Процент сорбции и фоторазложения определялся фотометрически по изменению оптической плотности в максимуме поглощения родамина Б (553нм).

Результаты. Исходный порошковый образец Bi_ini имеет пластинчатую перовскитную структуру с размерами пластинок от 50 нм до 2 мкм (рис. 1а). При температурной обработке 200 ºС структура образца остается неизменной, происходит незначительное укрупнение частиц (рис 1б). Отжиг при 400 и 600 ºС приводит к дальнейшему укрупнению до 150 нм - 5мкм, и сплавлению НЧ, в результате чего они приобретает более округлую неправильную форму (рис. 1в, г).

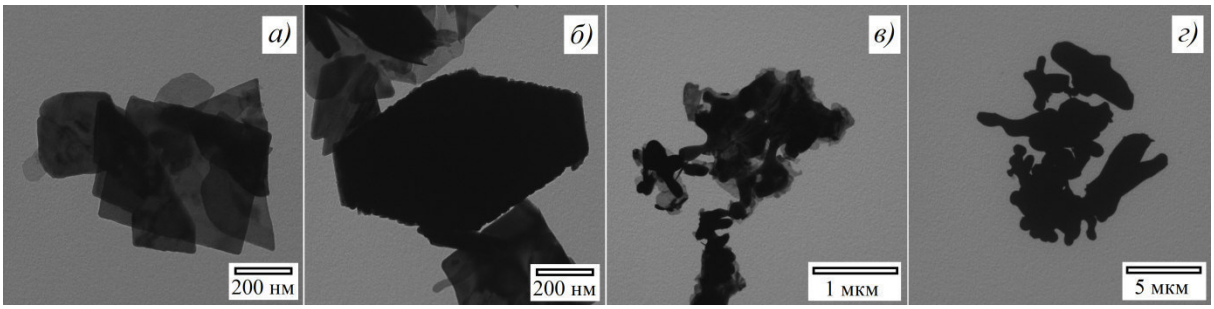


Рис. 1. ПЭМ полученных порошков: а) Bi_ini, б) 200°С, в) 400°С, г) 600°С

Кристаллическая структура образца Bi_ini (рис. 2а) представлена смесью трех фаз: оксида висмута α-Bi_2O_3, карбоната висмутила $Bi(CO_3)O_2$ и гидроксикарбоната висмутила $(BiO)_4CO_3(OH)_2$. После термообработки при 200 ºС фазовых переходов не наблюдается и кристаллическая структура образца не изменяется. Повышение температуры отжига до 400 и 600 ºС приводит к разложению гидроксикарбоната и карбоната висмутила с образованием α-Bi_2O_3 в качестве основной фазы.

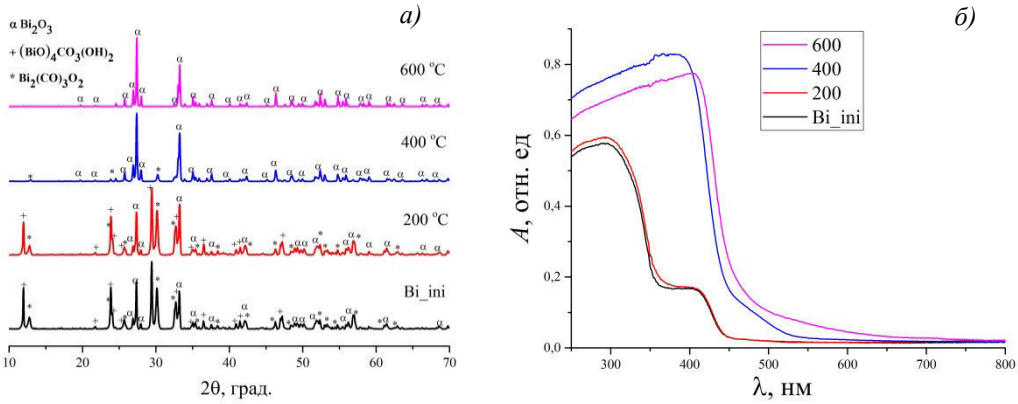


Рис. 2. Рентгенограммы (а) и спектры поглощения (б) порошков исследованных

В спектре поглощения исходного образца и образца отожженного при 200 °С (рис. 2б) наблюдается полоса в УФ области с максимумом ~ 300 нм, которую можно отнести к поглощению карбоната и гидроксикарбоната висмутила [3]. Поглощение в видимой области на 400 нм (край полосы ~ 450 нм) можно отнести к поглощению альфа-фазы оксида висмута [4]. После термической обработки

при 400ºС пик на 300 нм отсутствует, что говорит о разложении карбонатов, а в спектре наблюдается только длинноволновая полоса, соответствующая поглощению α-Bi_2O_3. Термообработка при 600 ºС приводит к незначительному сдвигу спектра в длинноволновую область, что можно связать с укрупнением частиц.

Данные по сорбционной и фотокаталитической активности представлены в табл. 1 в сравнении с образцом α-Bi_2O_3, полученным гидротермальным синтезом [3]. Лучшие результаты по сорбционной способности показали образцы Bi_ini и 200, что связано с наибольшей удельной площадью поверхности. Эти же образцы обладают наилучшей фотокаталитической активностью, что может быть связано с присутствием карбонатов висмутила, которые по литературным данным обладают повышенной каталитической активностью [3].

Таблица 1

Сорбционная/фотокаталитическая активность и удельная площадь поверхности порошков

Образец Bi	Родамин Б		S_{BET}, $м^2/г$
	Сорбция, %	Фотокатализ, %	
α-Bi_2O_3 (хим. синтез)	7	8	< 1
Bi_ini	23	32	1,3
200 °C	24	26	1
400 °C	15	7	< 1
600 °C	12	13	< 1

Заключение. ИЛА металлического висмута в воде с последующей сушкой и термообработкой дисперсий были получены нанокристаллические порошки на основе висмута, имеющие пластинчатую перовскитоподобную структуру. Исходные порошки, помимо α-Bi_2O_3 имеют в составе карбонат и гидроксикарбонат висмутила обладают хорошей фотокаталитической активностью, по сравнению с оксидом висмута, полученным гидротермальным методом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Weidong H, Wei Q., Xiaohong W., Xianbo D., Long C, Zhaohua J. The photocatalytic properties of bismuth oxide films prepared through the sol–gel method // Thin Solid Films – 2007 – V. 515., № 13 – P. 5362 – 5365.
2. Khodadoost S., Hadi A., Karimi-Sabet J., Mehdipourghazi M., Golzary A. Optimization of hydrothermal synthesis of Bismuth titanate nanoparticles and application for photocatalytic degradation of Tetracycline // J. Environ. Chem. Eng. – 2017 – V. 5., № 6. – P. 5369 – 5380.
3. Cen W., Xiong T., Tang C., Yuan S., Dong F. Effects of Morphology and Crystallinity on the Photocatalytic Activity of $(BiO)_2CO_3$ Nano/microstructures // Ind. Eng. Chem. Res – 2014 – V. 53. – P. 15002−15011
4. Bera K.K., Majumdar R., Chakraborty M., Bhattacharya K.S. Phase control synthesis of α, β and α/β Bi_2O_3 hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight // J. Hazard. Mater – 2018 – V. 352. – P. 182–191.

ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА $AlMgB_{14}$, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ AL_XMG_Y-B

П.Ю. Никитин, И.А. Жуков, С.Д. Соколов
Научный руководитель: д.ф.-м.н., профессор А.С. Жуков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: upavelru@yandex.ru

THE STUDY OF CERAMIC $AlMgB_{14}$ MATERIAL OBTAITED BY HOT PRESSING OF AL_XMg_Y-B POWDER MIXTURE

P.Yu. Nikitin, I.A. Zhukov, S.D. Sokolov
Scientific Supervisor: Prof. A.S. Zhukov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: upavelru@yandex.ru

Abstract. *In work, $AlMgB_{14}$-based materials obtained by hot pressing Al_xMg_y-B powder mixture after mechanical activation were studied. Particle size distribution of Al_xMg_y-B powder mixture was obtained. Phase composition of obtained $AlMgB_{14}$-based material was represented by $AlMgB_{14}$, $MgAl_2O_4$, $Al_{0.5}Mg_{0.5}B_2$ and Al phases. The density of produced sample is 2.35 g/cm^3. The hardness of produced sample is 24 GPa in non-porous regions.*

Введение. Впервые о монокристалле $AlMgB_{14}$ сообщили Matkovich и Economy в 1970 году [1]. Позднее Higashi *и др.* была уточнена его структура [2]. Однако широкую известность $AlMgB_{14}$ получил в 2000 году в ходе исследований зарубежных ученых лаборатории Ames. Они обнаружили, что поликристаллический материал $AlMgB_{14}$ (*борид алюминия-магния, БАМ*) имеет высокую твердость (27-32 ГПа), а в композиции с кремнием и диборидом титана твердость достигала значений 37-42 ГПа [3]. Позднее был определен коэффициент теплового расширения (КТР) материала [4]. Исследования показали, что КТР $AlMgB_{14}$ близок к КТР стали и титана, а значит, может использоваться в качестве дополнительного износостойкого покрытия. В ходе дальнейших исследований было обнаружено ещё одно уникальной свойство БАМ – аномально низкий коэффициент трения (0.08-0.02) [5]. Таким образом, наряду с известными к тому времени покрытиями (C, кубический BN) $AlMgB_{14}$ обладал уникальным сочетанием высокой твердости, низкого коэффициента трения и коэффициента теплового расширения, близкого к стали.

Для получения $AlMgB_{14}$ порошки алюминия, магния и бора смешиваются в стехиометрическом соотношении, механически активируются в планетарной мельнице и спекаются различными методами, наиболее распространенными из которых являются метод высокотемпературного вакуумного спекания, метод горячего прессования (hot pressing) и метод искрового плазменного спекания (SPS). Методы горячего прессования и искрового плазменного спекания позволяют получать плотные керамические материалы $AlMgB_{14}$ с желаемыми физико-механическими свойствами *in situ*. При использовании метода высокотемпературного вакуумного спекания из образца испаряются газы, значительно снижая плотность

материала. Поэтому данный метод используется для получения порошка $AlMgB_{14}$, который затем уплотняется одним из вышеуказанных методов. Ключевой проблемой при получении $AlMgB_{14}$ является загрязненность примесными фазами, в частности, шпинелью $MgAl_2O_4$, значительно снижающей физико-механические свойства материала. При этом источником кислорода являются исходные порошки алюминия, магния и, особенно, порошка бора. В настоящей работе исходные порошки алюминия и магния были заменены на порошок интерметаллического сплава $Al_{12}Mg_{17}$. Целью настоящей работы является исследование керамических материалов $AlMgB_{14}$, полученных методом горячего прессования порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных материалов использовались порошок интерметаллического сплава $Al_{12}Mg_{17}$ (средний размер частиц <d> ~ 20 мкм) и порошок аморфного черного бора (<d> ~ 2.5 мкм). Подробно технология получения порошка интерметаллического сплава описана в [6] Исходные порошки смешивались в атомном соотношении 2:14, а затем механически активировались в планетарной мельнице в атмосфере аргона. Продолжительность механической активации составляла 3 часа. Частота вращения барабанов планетарной мельницы составляла 14 Гц. В качестве измельчающих тел использовались стальные шары диаметром 4.5 мм, при этом соотношение массы измельчающих тел к массе порошковой смеси составляло 3:1. Полученную после механической активации порошковую смесь засыпали в графитовую пресс-форму диаметром 23 мм с подвижным верхним пуансоном и спекали при температуре 1400 °C в установке горячего прессования индукционного нагрева. Давление прессования составляло 30 МПа, время выдержки составляло 30 минут. Затем полученные керамические материалы извлекались из пресс-формы, и проводилось исследование фазового состава и физико-механических свойств полученных материалов. Размер частиц порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B был определен с помощью прибора ANALYSETTE 22 MicroTec Plus. Рентгенофазовый анализ спеченных материалов проводился с использованием дифрактометра Rigaku с CuKα излучением. Плотность материала вычислялась методом Архимеда. Твердость образца измерялась с использованием настольной системы наноиндентирования CSM Instruments.

Результаты. Результаты измерения среднего размера частиц порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B показали, что после 3 часов механической активации средний размер частиц уменьшается до 0.5 мкм. При этом предыдущие исследования [7] показали, что при использовании отдельных порошков алюминия и магния различной дисперсности средний размер частиц порошковой смеси Al-Mg-B достигал значений 0.8 мкм. Дальнейшее измельчение приводило к агломерации частиц под действием сил Ван дер Ваальса. По всей видимости, наиболее интенсивное измельчение порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B связано с использованием порошка интерметаллического сплава $Al_{12}Mg_{17}$, который согласно диаграмме состояния находится в эвтектической области.

Результаты рентгенофазового анализа материала, полученного методом горячего прессования порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B после 3 часов механической активации, показали, что содержание фазы $AlMgB_{14}$ в спеченном материале составляет 90 масс. %, содержание шпинели $MgAl_2O_4$ и Al не превышает 5 масс. %. Была также обнаружена фаза диборида $Al_{0.5}Mg_{0.5}B_2$ (5 масс. %), которая является промежуточной фазой при получении $AlMgB_{14}$. Источником формирования шпинели является кислород, находящийся в исходном порошке бора в виде оксидной пленки B_2O_3. При этом формирование шпинели препятствует борированию промежуточной фазы диборида $Al_{0.5}Mg_{0.5}B_2$ до $AlMgB_{14}$.

Плотность полученного образца составляет 2.35 г/см^3 при теоретической плотности 2.59 г/см^3. Максимальная твердость образца составляет 31.9 ГПа. В областях без видимых дефектов твердость материала варьируется в пределах 24-26 ГПа.

Заключение. Проведено исследование фазового состава и физико-механических свойств керамического материала $AlMgB_{14}$, полученного методом горячего прессования порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B. Средний размер порошковой смеси $Al_{12}Mg_{17}$-B после 3 часов механической активации в планетарной мельнице составляет 500 нм. Фазовый состав полученного керамического материала представлен фазами $AlMgB_{14}$, $MgAl_2O_4$, промежуточной фазой диборида $Al_{0.5}Mg_{0.5}B_2$ и Al. Максимальная твердость материала составляет 31.9 ГПа при средней твердости 24 ГПа. Для получения материалов с более высокой плотностью необходимо отработать режим прессования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-79-10042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Matkovich V. I., Economy J. Structure of $MgAlB_{14}$ and a brief critique of structural relationships in higher borides // Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1970. – Т. 26. – №. 5. – С. 616-621.
2. Higashi I., Ito T. Refinement of the structure of $MgAlB_{14}$ // Journal of the Less Common Metals. – 1983. – Т. 92. – №. 2. – С. 239-246.
3. Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on $AlMgB_{14}$ // Scripta materialia. – 2000. – Т. 42. – №. 6. – С. 597-602.
4. Russell A. M. et al. Coefficient of thermal expansion of $AlMgB_{14}$ // Scripta materialia. – 2002. – Т. 46. – №. 9. – С. 629-633.
5. Lu X. et al. Tribological characteristics and tribo-chemical mechanisms of Al–Mg–Ti–B coatings under water–glycol lubrication // Wear. – 2015. – Т. 326. – С.68-73.
6. Sokolov S. et al. Effect of mechanical activation duration on combustion parameters of Al-Mg-based high-energy systems // MATEC Web of Conferences. – EDP Sciences, 2018. – Т. 243. – С. 00013.
7. Zhukov, I. A., Ziatdinov, M. K., Dubkova, Y. A., Nikitin, P. Y. Synthesis of $AlMgB_{14}$: Influence of Mechanical Activation of Al–Mg–B Powder Mixture on Phase Composition of Sintered Materials // Russian Physics Journal. – 2018. – Т. 61. – №. 8. – С. 1466-1471.

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ СИГНАЛОВ МАЛАТИОНА И ДИАЗИНОНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПЛЕКСОМ КОБАЛЬТА С 2,2'-ДИПИРИДИЛОМ

К.Ю. Новолоков, М.В. Анищенко
Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Шелковников
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: novolokov.kirill@gmail.com

THE FORMATION MECHANISM FOR THE ANALYTICAL SIGNAL OF MALATION AND DIAZINON ON THE ELECTRODE MODIFIED BY THE COBALT COMPLEX WITH 2,2'-DIPYRIDYL

K.Yu. Novolokov, M.V. Anischenko
Scientific Supervisor: Ph.D. V.V. Shelkovnikov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: novolokov.kirill@gmail.com

Abstract. *This work has been studied the malatione and diazinone concentration process on a modified cobalt complex with 2.2`-dipyridium electrode and the subsequent dissolution of the concentrate in the conditions of cathodic polarization. To form modified electrode based on multilayer technology the optimal conditions were chosen. A possible formation mechanism for the multi-ligand complexes on the surface of the modified electrode is proposed. The adsorption nature of the pesticide concentration process has been established.*

Введение. Электрохимические методы анализа находят всё более широкое применение при анализе органических токсикантов в объектах окружающей среды. В большей части своей органические вещества не способны к окислительно-восстановительным процессам при невысоких потенциалах, использующихся в современных электрохимических приборах, поэтому ведутся разработки новых сенсорных устройств, позволяющих либо за счет катализа, либо за счет образования электроактивных комплексов определять достаточно низкие концентрации веществ [1].

При определении фосфорсодержащих пестицидов, чаще всего создают биосенсоры, где в качестве модификаторов используют ацетилхолинэстеразу или другие ферменты класса гидролаз, каталитическая активность которых, ингибируется в присутствии пестицидов [2]. Для повышения чувствительности определения в некоторых работах, на поверхность электродов наносят углеродные нанотрубки, увеличивающие поверхность электрода [3]. Некоторые авторы предлагают для этой цели формировать на поверхности электрода наночастицы благородных металлов, способных выступать в роли катализаторов процессов окислении-восстановлении пестицидов [4].

В работе [5] нами было предложено модифицировать электрод комплексом кобальта с 2,2`-дипиридилом, способным образовывать электроактивные комплексы с малатионом и диазиноном. На вольтамперной кривой проявляются два отдельных катодных пика, высота которых пропорциональна концентрациям пестицидов в

анализируемом растворе. Механизм формирования аналитического сигнала описан не был, а это очень важный момент при оптимизации условий анализа с целью повышения чувствительности.

Экспериментальная часть. Формирование рабочего электрода проводили методом послойной электрохимической сборки [6]. В качестве первого слоя на поверхность графитосодержащего электрода методом электрохимической полимеризации в условиях циклической вольтамперометрии наносили слой полианилина. Второй слой, состоящий из комплекса кобальта (III) с 2,2`-дипиридилом получали путем анодной поляризации электрода при потенциале +0,8 В.

Вольтамперометрические исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab, ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре Agilent Cary 600 Series FTIR Spectrometer.

Результаты. С целью изучения механизма формирования аналитического сигнала на модифицированном электроде регистрировали ИК спектры (рис. 1).

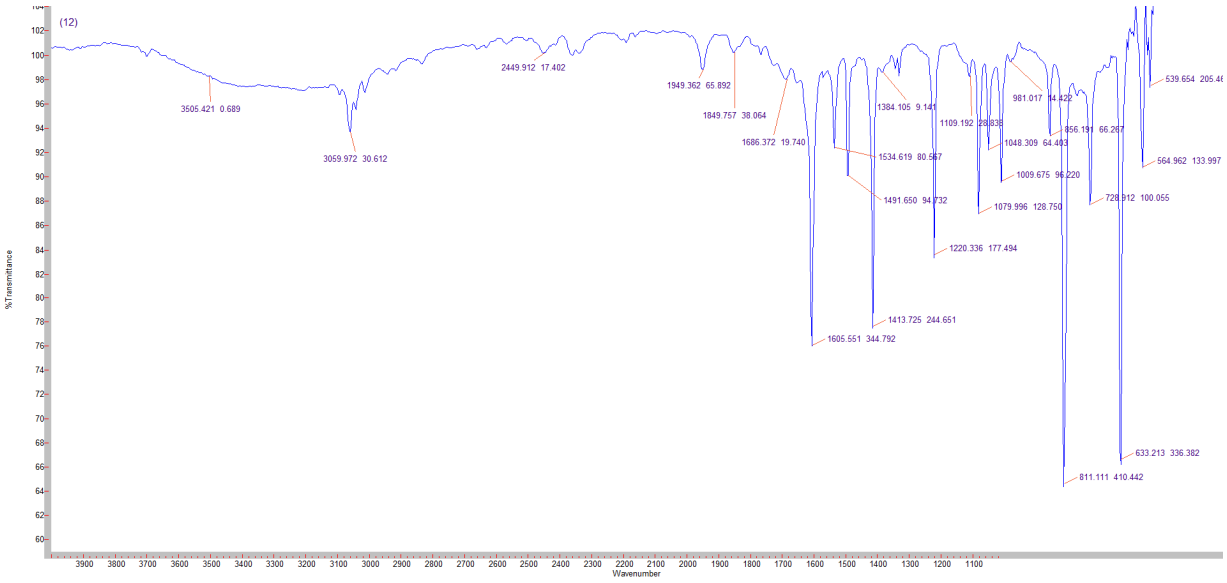


Рис. 1. ИК спектр разнолигандного комплекса кобальта с 2,2`-дипиридилом и малатионом

Смещение полос в спектре отвечающих колебанию группы P=S может свидетельствовать об образование комплекса дипиридила кобальта с малатионом и диазиноном через неподеленную пару электронов серы и вакантную d-орбиталь кобальта. Дипиридилат кобальта на поверхности полианилина удерживается за счёт межмолекулярных π – взаимодействий. Возможная структура комплексов, образующихся в результате концентрирования на модифицированном электроде, представлена на рис 2. Аналитические сигналы малатиона и диазинона не зависят от потенциала электролиза, что подтверждает адсорбционный характер концентрирования. При катодной развертке потенциала на вольтамперной кривой проявляются два пика при потенциалах +0,65 В и 0,4 В, обусловленные восстановлением кобальта из разнолигандных комплексов дипиридилата кобальта с малатионом и диазиноном соответственно. Величины аналитических линейно зависят от концентраций диазинона и малатиона в диапазоне 0,05 – 1,5 мг/дм^3.

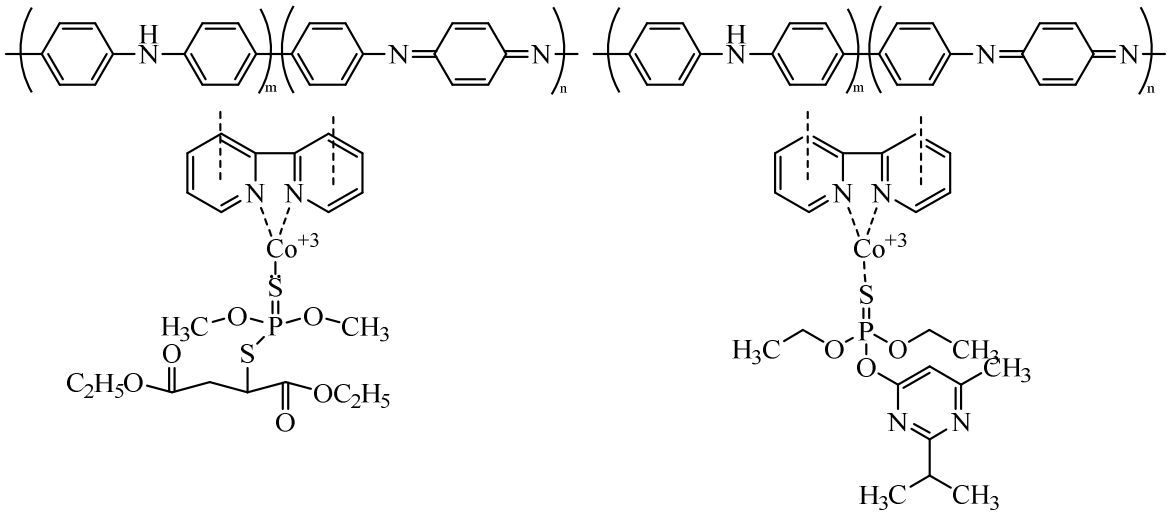


Рис. 2. Возможная структура разнолигандных комплексов кобальта с 2,2`-дипиридилом, малатионом и диазиноном на модифицированном полианилином электроде

Заключение. Выбраны оптимальные условия формирования модифицированного электрода по многослойной технологии. Предложен возможный механизм образования разнолигандных комплексов на поверхности модифицированного электрода и их последующего восстановления при катодной поляризации электрода. Установлен адсорбционный характер процесса концентрирования пестицидов на модифицированном электроде.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шайдарова Л.Г., Будников Г.К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 10. – С. 1014–1036.
2. Liu X., Song M., Hou T., Li F. Label-Free Homogeneous Electroanalytical Platform for Pesticide Detection Based on Acetylcholinesterase-Mediated DNA Conformational Switch Integrated with Rolling Circle Amplification // ACS Sensors. – 2017. – V. 2, № 4. – P. 562–568.
3. Zhang Y., Liu H., Yang Z., Ji S., Wang J., Pang P., Feng L., Wang H., Wub Z., Yanga W. An acetylcholinesterase inhibition biosensor based on a reduced graphene oxide/silver nanocluster/chitosan nanocomposite for detection of organophosphorus pesticides // Anal. Methods. – 2015. – V. 7, № 15. – P. 6213–6219.
4. Ghodsi J., Rafati A.A. A voltammetric sensor for diazinon pesticide based on electrode modified with TiO2 nanoparticles covered multi walled carbon nanotube nanocomposite. // J. Electroanal. Chem. – 2017. – V. 807. – P. 1–9.
5. Шелковников В.В., Новолоков К.Ю. Вольтамперометрический сенсор для определения малатиона и диазинона. // Аналитика и контроль. – 2019. – Т. 23, №3, – С. 365-372.
6. Ермаков С.С., Николаев К.Г., Толстой В.П. Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе мультислоев, синтезированных методом послойной химической сборки, и их аналитические возможности // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 8. – С. 880-900.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ШИРОКОЙ ФРАКЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ АО "АРСЕЛОРМИТТАЛ ТЕМИРТАУ"

А.Т. Ордабаева, М.Г. Мейрамов., А.М.Газалиев
Институт органического синтеза и углехимии РК,
Казахстан, г.Караганда, ул.Алиханова,1, 100008
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF A WIDE FRACTION OF COAL TAR JSC “ARSELORMITTAL TEMIRTAU”

A.T. Ordabaeva, M.G. Meiramov, A.M. Gazaliev
Institute of organic synthesis and coal chemistry RK, Kazakhstan, Karaganda, Alikhanov St.,1, 100008
E-mail: aigul_serik_kz@mail.ru

Abstract. *Vacuum fractionation from coal tar of ArcelorMittal Temirtau JSC produced a wide fraction with a boiling point of 175 - 410 ° C. The component composition of the fraction consisting of high boiling, mainly polyaromatic, compounds, the main of which are: phenanthrene 9.77%, anthracene 1.54%, naphthalene derivatives> 50%, aromatic compounds> 3%, phenol derivatives, was determined by GLC and HMS analyzes. 0.42%, biphenylene <6%, fluorene <6%, indene 3.02%. Binary catalysts based on iron and cobalt were synthesized on a substrate of synthetic zeolites and a carbon support for the processes of hydrocatalytic treatment of a wide fraction of the resin. The catalytic properties of the synthesized catalysts were studied during the hydrocatalytic treatment of a wide fraction of the resin. It was found that the degree of conversion and quantitative composition of the resulting products are different and depend on the activity and selectivity of the catalysts, which, in turn, are associated with the surface, dimension and porous structure. During the hydrocatalytic treatment of a wide fraction of the resin in the presence of Fe-Co/CaA, Fe-Co/C and Fe-Co/ZSM composite catalysts, the naphthalene content decreases from the initial content in the fraction. This is due to the fact that, during the hydrocatalytic treatment of the resin fraction, naphthalene is hydrogenated to form tetralin. A number of activity of catalytic systems was revealed by the degree of conversion of hydrocarbon derivatives: Fe-Co/C> Fe-Co/CaA> Fe-Co/ZSM.*

Введение. В настоящее время в угольной и металлургических отраслях промышленности Республики Казахстан существуют производства по получению кокса и спецкокса, где побочные продукты и отходы не утилизируются и скапливаются в отстойниках и могильниках. Переработка их в полезные продукты нефте- и углехимии является актуальной задачей глубокой переработки углеводородного сырья и решения проблем охраны окружающей среды. Особенно острыми и актуальными становятся вопросы по созданию эффективных и экологически безопасных технологий по глубокой переработке угля и производству новой ценной импортозамещающей химической продукции, конкурентноспособной на мировом рынке [1]. При коксохимическом производстве металлургического предприятия «АрселорМиттал Темиртау» вырабатывается основной продукт - кокс и сопутствующие - газ и смола. В Советском Союзе угольную смолу, которая образовывалась при получении кокса, отправляли в Нижний Тагил для глубокой переработки. Теперь же, в силу опасности для здоровья человека, отходы хранят под водой, а это таит опасность загрязнения водоемов и отравления и гибели рыбы. Целью данной

работы является изучение физико-химических характеристик широкой фракции каменноугольной смолы АО «АрселорМиттал Темиртау» и гидрокаталитическая переработка их в полезные продукты.

Экспериментальная часть. Вакуумным фракционированием из каменноугольной смолы АО «АрселорМиттал Темиртау» получена широкая фракция с температурой выкипания 175-410°С. Анализ исходной широкой фракции смолы и продуктов его гидрирования проводился методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Для получения композитных железосодержащих катализаторов сульфат железа ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) растворяли в дистиллированной воде и добавили к синтетическому цеолиту [2], перемешивали в течение 60 минут при комнатной температуре и упарили на роторном испарителе. Модифицирование полученного образца проводили в условиях термической обработки (при температуре 750^{0}С, длительность 30 минут) с целью перевода металла в оксидную форму. В ходе, которого происходит формирование каталитически активных центров, с образованием оксида железа (гематит). Аналогичным образом приготовлены композитные катализаторы, на основе железа и кобальта на цеолите марки ZSM и угольном носителе. Эксперименты по гидрокаталитической обработки широкой фракции смолы проводили в автоклаве высокого давления «CJF-0,05» из жаропрочной нержавеющей стали объемом 0,05 л. Предварительно перемешанные исходные компоненты помещали в реактор, герметизировали, продували водородом и закачивали водород до 8,0 МПа, нагревали до температуры 420°С при скорости нагрева 10°С в минуту. Продолжительность процесса составила 120 мин после достижения автоклавом рабочей температуры. После окончания эксперимента реактор охлаждали до комнатной температуры, состав реакционной смеси определяли методом газожидкостного (ГЖХ) анализа.

Результаты. В ходе ГЖХ анализа широкой фракции каменноугольной смолы установлен состав основных компонентов: фенантрен 9,77%, антрацен 1,54%, производные нафталина >50%, ароматические соединения >3%, производные фенола >1%, бифенилен <6%., флуорен <6%, инден 3,02%. Компонентный состав фракции смолы представлена в таблице 1. Массовая составляющая идентифицированных компонентов составляет почти 92% от общей массы смолы. Неустановленные соединения, на долю которых приходится 8% от общей массы, на данном этапе не представляют практического интереса, так как на каждое приходится менее 0,01%.

Таблица 1

Компонентный состав широкой фракции каменноугольной смолы

№	Компонент	Концентрация, %	№	Компонент	Концентрация, %
1	толуол	0,14	11	бифенилен	5,44
2	о-ксилол	0,09	12	аценафтен	1,25
3	фенол	0,42	13	дибензофуран	4,28
4	индан	0,26	14	флуорен	5,35
5	инден	3,02	15	дигидрофенантрен	0,20
6	нафталин	46,58	16	тетрагидрофенантрен	0,58
7	2-бензотиофен	0,67	17	фенантрен	9,77
8	1-метилнафталин	5,07	18	антрацен	1,54
9	2-метилнафталин	1,95	19	флуорантен	2,29
10	дифенил	1,67	20	пирен	0,92
Итого:					91,77

Проведено изучение каталитических свойств синтезированных бинарных катализаторов в процессе гидрокаталитической обработки широкой факции АО «АрселорМиттал Темиртау».

Компонентный состав продуктов гидрогенизации фракции смолы в присутствии различных бинарных композитных катализаторов приведен в таблице 2.

Таблица 2

Сравнительные данные концентрации гидрогенизата в присутствии бинарных катализаторов

№	Компонент	Концентрация,% на Fe-Co/ C	Концентрация,% на Fe-Co/ CaA	Концентрация,% на Fe-Co/ZSM
1	толуол	11,58	0,60	1,85
2	п-ксилол	14,08	0,78	0,85
3	м-ксилол	1,02	-	0,89
4	о-ксилол	0,20	0,14	0,20
5	фенол	0,35	0,38	-
6	индан	2,04	2,53	2,48
7	инден	0,18	0,30	0,27
8	тетралин	9,08	6,89	4,01
9	нафталин	37,71	43,30	43,8
10	1-метилнафталин	1,81	4,36	4,53
11	2-метилнафталин	0,49	1,70	1,67
12	дифенил	4,06	3,14	2,74
13	аценафтен	0,61	4,48	4,26
14	дибензофуран	0,96	4,41	4,03
15	флуорен	2,08	5,95	5,34
16	дигидрофенантрен	0,83	1,91	0,18
17	тетрагидрофенантрен	0,36	0,95	0,48
18	фенантрен	3,06	9,89	9,68
19	антрацен	0,24	0,69	0,12
20	флуорантен	-	1,53	1,78
21	пирен	-	0,90	1,09

Выявлен ряд активности каталитических систем по степени конверсии углеводородных производных: Fe-Co/C>Fe-Co/CaA>Fe-Co/ZSM. Установлено, что в присутствии катализатора Fe-Co/C нафталин гидрирутся до тетралина 9,08%, инден до индана 2,04%, исходный нафталин составляет 37,71%, присутствуют производные углеводородов ароматического ряда (метилбензолы) 15,3%. Также присутствует дифенил в количестве менее 4,06%. Содержание толуола достигло экстремума в сравнении с исходной исследуемой фракцией.

Заключение. Исследована физико-химическая характеристика широкой фракции каменноугольной смолы АО «АрселорМиттал Темиртау». Синтезированы бинарные композитные катализаторы на основе железа и кобальта на подложке синтетических цеолитов и углеродного носителя. Установлено, что железосодержащий бинарный композитный катализатор на углеродном носителе в процессе гидрогенизации фракции смолы обладает высокой активностью и селективностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лозбин В.И., Мочальников С.В., Солодов Г.А., Неведров А.В., Папин А.В. Получение целевых товарных продуктов путем глубокой переработки фракций каменноугольной смолы // Известия Томского политехнического университета. – 2007. – Т. 310., № 2. – С.149-151.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: Академкнига, 2004. – 258 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ФТОРОМЕТАЛЛАТОВ АММОНИЯ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ТИТАНОМАГНЕТИТОВОЙ РУДЫ

В.В. Орлов, Р.О. Медведев, И Амеличкин
Научный руководитель: доцент, д.х.н. В.И. Сачков
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vvorlov92@mail.ru

PRODUCTION AND SEPARATION OF AMMONIUM FLUOROMETALLATES IN THE PROCESS OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSING OF TITANOMAGNETITE ORE

V.V. Orlov, R.O. Medvedev, I Amelichkin
Scientific Supervisor: Ph. D., Dr. V.I. Sachkov
State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vvorlov92@mail.ru

Abstract. *The results are presented, which include studies of the production of ammonium fluorometallates in the process of processing titanomagnetite ore and their separation by changing the pH. At pH 8, silicon and iron compounds mostly precipitate. At pH 9, the precipitate consists of titanium compounds:* $(NH_4)_2TiF_4O$ *(67* mass%*) and* NH_4TiOF_3 *(33* mass%*).*

Введение. Титаномагнетитовые руды – важный источник титана, ванадия и железа. Во многих странах мира они довольно широко распространены. Запасы титаномагнетитовых руд коренных месторождений значительны и достигают нескольких миллиардов тонн [1]. В данной работе применялся гидрометаллургический способ переработки титаномагнетитовой руды растворами, содержащими ионы аммония и фтора, с получением и с последующим разделением образующихся фторометаллатов.

Основой процесса переработки руд фторидами аммония является то, что соединения переходных и многих непереходных элементов, содержащие кислород, при взаимодействии с фторидом аммония образуют очень удобные для переработки фторо- или оксофторометаллаты аммония [2]. Образование оксофторометаллатов более характерно для металлов V—VII групп, а также для урана и непереходных элементов V группы. Благородные металлы с фторидом аммония не взаимодействуют. Для титана (IV) известны следующие фторометаллаты аммония: $(NH_4)_2TiF_6$-NH_4F, $(NH_4)_2TiF_6$ и NH_4TiF_5 [3]. Устойчивые комплексы железа $(NH_4)_3FeF_6$ и NH_4FeF_3 более характерны для степеней окисления +3 и +2 соответственно [4]. Фторометаллаты аммония благодаря своим свойствам предоставляют возможность разделить смесь соединений в процессе термической обработки с образованием нелетучих фторидов [5]. Кроме того, известны способы разделения титана и железа путем их осаждения при различном значении pH в виде соответствующих фторометаллатов аммония [6]. Значение pH раствора можно регулировать любым растворимым основанием, но, чтобы не загрязнять жидкую фазу введением дополнительных катионов, целесообразно это делать раствором аммиака.

Материалы и методы исследования. Метод основывается на выщелачивании соединениями, содержащими ионы аммония и фтора. В данной работе использовались фторид аммония (NH_4F),

фтористоводородная кислота (HF) и водный раствор аммиака (NH_4OH). Концентрация фторида аммония составляла 0,5 моль/л, фтористоводородной кислоты – 4 моль/л. Процесс осуществляли в колоннах высотой 1,0 м и диаметром 100 мм. Выщелачиванию подвергались пробы массой 15 кг. При этом была поставлена цель обеспечить равномерное распределение выщелачивающего раствора при его просачивании через штабель. Тесты выполняли на руде крупностью: – 15 мм. Объем выщелачивающих растворов составлял 15 л. Плотность орошении приняли за 250 мл/ч. Процесс перколяции проводили в циркуляционном режиме. Было проведено 4 цикла перколяции одним раствором.

Разделение фаз проводилось на нутч-фильтре, представляющим из себя бумажный фильтр (синяя лента) на воронке Бюхнера с колбой Бунзена, подключенной к вакуум-насосу. После фильтрации раствор направляли на осаждение его компонентов раствором аммиака.

Осаждение соединений железа и титана проводили добавлением 25%-го раствора аммиака к фильтрату до значения pH жидкой фазы равным 8. Выпавший осадок тщательно отделяли на нутч-фильтре. Далее значения pH доводили до 9, выпавший осадок отделяли на нутч-фильтре.

Осадки высушивались при температуре 80 и направлялись на исследование фазового состава и структурных параметров, которое проводили на дифрактометре XRD-6000 на CuKα-излучении. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 23.

Результаты. Экспериментов по осаждению фторометаллатов аммония из технологического раствора при различных pH представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты осаждения фторометаллатов аммония из технологического раствора при различных pH

Образец	**Обнаруженные фазы**	**Содержание фаз, mass%**	**Параметры решетки, Å**	**Размер ОКР, нм**	**$\Delta d/d*10^{-3}$**
Осадок при pH = 8	$(NH_4)_{0.75}Fe_3F_9$	11	a = 7.3866 c = 7.4976	56	1.5
	$(NH_4)_3TiOF_5$	28	a = 9.0615	43	2.7
	$(NH_4)_2FeF_5$	6	a = 7.7160 b = 10.9300 c = 6.2985	60	0.9
	$(NH_4)_2SiF_6$	55	a = 8.3532	58	2.2
Осадок при pH = 9	$(NH_4)_2TiF_4O$	67	a = 11.0551 b = 7.5586 c = 6.3460 β = 90.1357	62	2.1
	NH_4TiOF_3	33	-	-	-

Из таблицы 1 видно, что при pH раствора равным 8 в осадок выпадает в большей степени гексафторосиликат аммония $(NH_4)_2SiF_6$ (55 mass%). Кроме того, присутствуют соединения железа: $(NH_4)_{0.75}Fe_3F_9$ и $(NH_4)_2FeF_5$ 11 % и 6 % соответственно. В осадке, образующимся при добавлении раствора аммиака до pH равным 9, основу составляют соединения титана: $(NH_4)_2TiF_4O$ (67 %) и NH_4TiOF_3 (33 %). На рисунках 1, 2 представлены рентгенограммы твердых фаз, полученных при pH 8, 9 соответственно.

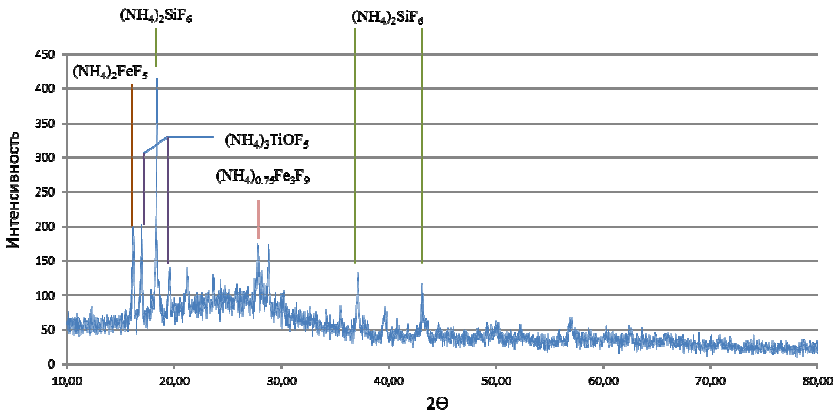


Рис. 1. Рентгенограмма твердой фазы, полученной при pH = 8

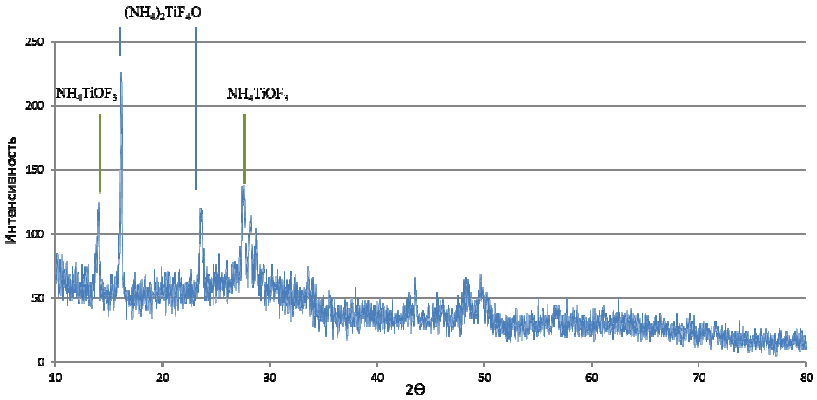


Рис. 2. Рентгенограмма твердой фазы, полученной при pH = 9

Заключение. Были получены фторометаллаты аммония в процессе гидрометаллургической переработки титаномагнетитовой руды и разделены путем осаждения из раствора при изменении pH.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быховский Л.З. и др. Минерально сырьевая база и перспективы комплексного использования титаномагнетитовых и ильменитовых магматогенных месторождений России // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008 – Выпуск 1 – С. 209-215.
2. Раков Э.Г. Фториды аммония // Сер.: Итоги науки и техники. Неорганическая химия. Т. 15. М.: ВИНИТИ, 1988. 154 с.
3. Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. М. МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1990. 120
4. Володкович Л. М., Петров Г. С, Далидович С. В., Вечер Р. А., Вечер А. А. Тез. докл. VI Всесоюзн. симпоз. по химии неорганических фторидов. М.: Наука, 1981. – С. 147.
5. Андреев А.А., Способ разделения системы NH4F-TiF4 сублимацией – десублимацией // Фторидные технологии: тез. докл. всерос. науч.-практич. конф. / Томский политехнический университет. Томск: Изд-во Том. политех. ун-та, 2009. – С. 28.
6. Способ разделения железа и титана// Патент России № 2182886. 2000. / Усольцева Т.И., Гордиенко П.С., Гончарук В.К.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БОРАТНОЙ СТЕКЛОКЕРАМИКИ С ПЕРЕМЕННОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ОТЖИГА

А.Ю. Осипова
Научный руководитель: к.ф.-м.н., доцент Д.Т. Валиев
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050
E-mail: ayo2@tpu.ru

LUMINESCENT PROPERTIES OF BORATE GLASS-CERAMICS WITH VARIABLE ANNEALING DURATION

A.Yu. Osipova,
Scientific Supervisor: PhD, Associate Professor, D.T. Valiev
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue 30, 634050
E-mail: ayo2@tpu.ru

Abstract. *Alkali-alumina-borate glass-ceramics doped with Cr^{3+} ions are successfully synthesized by the melt quenching technique with variable annealing time. The optical and luminescent properties of glass-ceramics were investigated in detail.*

Введение. В настоящее время люминесцентные стеклокерамические (СК) материалы интенсивно исследуются различными мировыми научными группами на основе многообразных твердых растворов, порошков [1–3]. Связано это с лучшими технологическими возможностями прозрачных СК по сравнению с монокристаллами или прозрачными стеклами.

Ионы переходных металлов (ПМ) (такие как Cr^{3+}, $Mn^{2+/3+}$, Ti^{3+}) применяются в качестве допантов к стеклокерамической матрице с целью направленного «дизайна» спектральных характеристик. ПМ обладают достаточно широкими излучательными характеристиками: широкие полосы за счет излучательных 3d переходов с характеристическим временем затухания люминесценции от микросекунд до миллисекунд [4–7]. Научная проблема, состоит в разработке новых люминесцентных оптических стеклокерамик на основе аморфных оксидных матриц, допированных ионами хрома, которые необходимы для развития элементной базы оптико-электронных систем. Исследование направлено на синтез боратной СК, активированной ионами Cr^{3+}, при изменении технологических режимов синтеза комплексном спектроскопическом исследовании полученных материалов.

Экспериментальная часть. В работе была исследована стеклокерамика состава K_2O-Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3:0.07 Cr_2O_3 с переменной длительностью отжига. Первоначальный синтез стекла осуществляли методом закалки в расплаве с использованием соединений высокой чистоты в лабораторной высокотемпературной печи при температуре 1400°C в тиглях в течение 1 часа. Стеклянный расплав смешивали с помощью платиновой стержневой мешалки. После этого расплав охлаждали в форме из нержавеющей стали и затем отжигали при 400°C. Хром вводили в партию как химически чистый элемент оксида хрома Cr_2O_3. Условия образования нанокристаллической фазы в условиях низкой концентрации хрома были улучшены за счет введения соединений фтора $(NH_4)HF_2$.

Степень окисления хрома контролировали путем введения соединений сурьмы (Sb_2O_3). Полученные образцы приведены на рис. 1.

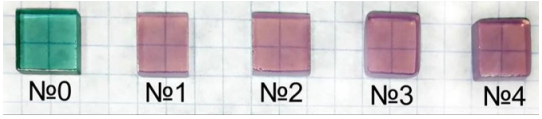


Рис. 1. Исследуемые образцы стеклокерамики с переменной длительностью отжига

Спектры пропускания регистрировали с использованием спектрофотометра в ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях (Ломо фотоника, УВИ-256, БИК 256). Регистрация интегральных спектров свечения импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) осуществлялась оптоволоконным спектрометром AvaSpec-2048, работающем в спектральном диапазоне 200 – 1100 нм с обратной линейной дисперсией 1,2 нм/мм, при возбуждении импульсным потоком электронов наносекундной длительности ($E_{ср}$=250 кэВ, $t_{1/2}$-15 нс).

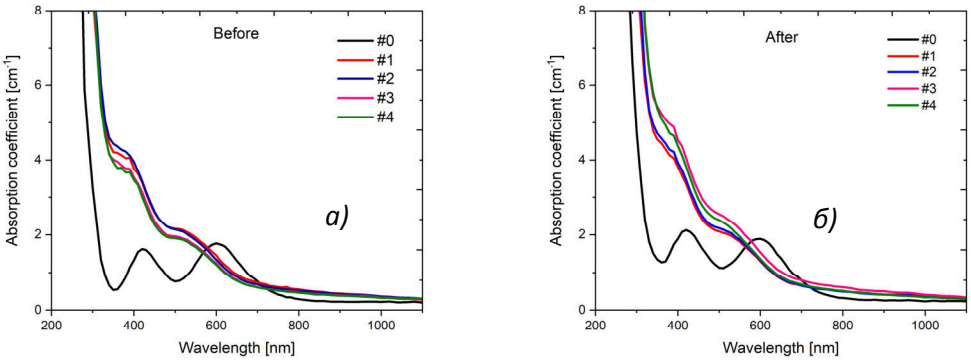


Рис. 2. а) Спектры поглощения исходного боратного стекла и термообработанной боратной стеклокерамики а) до облучения потоком электронов; б) после облучения потоком электроном

Результаты. Спектры поглощения исходного боратного стекла и термообработанной боратной стеклокерамики до/после облучения потоком электронов представлены на рис.2. В результате получающийся спектр поглощения состоит из количества темных линий. Исходные спектры поглощения стекла, полученные после синтеза, содержат две широкие полосы поглощения, одна из которых находится в области 590 нм, а другая в области 420 нм. Длинноволновая полоса имеет характерные признаки полосы поглощения ионов Cr^{3+}, что соответствует переходу $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$, а коротковолновая полоса соответствует высокоэнергетическому переходу ионов Cr^{3+} - $^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$. Была исследована люминесценция образцов стеклокерамики при возбуждении импульсным электронным пучком рис.3. При использовании методики регистрации спектра «за импульс» в спектрах образцов наблюдается 3 основных пика, которые соответствуют излучательным переходам в ионе хрома.

Спектры ИКЛ регистрировались с временем интегрирования t=10 мс, при облучении единичным импульсом электронов. Результаты показывают рост интенсивности свечения образца с самым длительным временем отжига 720 минут.

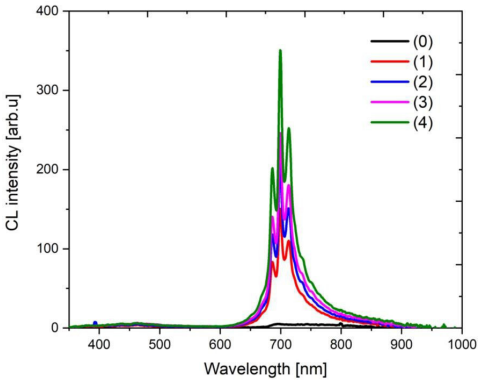


Рис. 3. Спектры импульсной катодолюминесценции боратной стеклокерамики серии

Заключение. В рамках выполнения исследовательской работы проведены экспериментальные измерения боратной стеклокерамики системы K_2O-Li_2O-Al_2O_3-B_2O_3. Изучены люминесцентные свойства стеклокерамики, а также рассмотрены зависимости спектральных характеристик от длительности отжига образцов стеклокерамики. На основе экспериментальных исследований были получены следующие результаты: исследованы спектры поглощения, амплитуда полос заметно увеличилась после термообработки с изменением цвета образцов; установлено, что при увеличении длительности отжига, увеличивается интенсивность излучения. Полученные закономерности по влиянию переходных металлов на спектрально-кинетические характеристики люминесцентных СК позволят получить важную информацию об оптических, физико-механических и люминесцентных свойствах, что даст возможность подбирать оптимальный состав для конкретных применений.

Авторы выражают благодарность к. ф. – м. н. Бабкиной А.Н. за предоставленныйе образцы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ проект № 19-72-10036.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Deubenera J., Allix M et al. Updated definition of glass-ceramics // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – P. 3-10.
2. Ferrari M., Righini G.C., Glass-Ceramic materials for guided-wave optics // Int. J. Appl. Glas. Sci. – 2015. – P. 240-248.
3. Fujita S. Tanabe Glass-Ceramics and Solid-State Lighting // International Journal of Applied Glass Science. – 2015. – P. 356-363.
4. Padlyak B.V., Ryba-Romanowski W., Lisiecki R., Adamiv V.T., Burak Ya. V., Teslyuk I.M., Synthesis, EPR and optical spectroscopy of the Cr-doped tetraborate glasses // Journal Optical materials. – 2012.
5. Subbotin K.A., Smirnov V.A., Zharikov E.V., Iskhakova L.D., Senin V.G., Voronov V.V., Shcerbakov I.A. Nano-glass-ceramics containing chromium-doped $LiGaSiO_4$ crystalline phases // Journal Optical materials. – 2010. – P. 896-902.
6. Chen D., Wan Zh., Zhou Ya., Ji Zh. Cr^{3+}-doped gallium- based transparent bulk glass ceramics for optical temperature sensing // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – P. 4211-4216.
7. Taktak O., Souissi H., Souha K. Electronic structure and Fano antiresonance of chromium Cr(III) ions in alkali silicate glasses // Journal of Luminescence. – 2015. – P. 368-373.

ИССЛЕДОВАНИЕ ^{1}H И ^{13}C СПЕКТРОВ ЯМР ТЕТРААЦЕТИЛГЛИКОЛУРИЛА В РАЗЛИЧНЫХ ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

С.Ю. Паньшина[1,3], О.В. Пономаренко[2]
Научный руководитель – профессор, д.х.н. А.А. Бакибаев[3]
[1]Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
[2]Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева,
Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Сатпаева 2, 010000
[3]Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

RESEARCH OF THE ^{1}H AND ^{13}C NMR SPECTRA OF TETRAACETHYLGLYCOLURIL IN DIFFERENT DEUTERED SOLVENTS

S.Yu. Panshina[1,3], O.V. Ponomarenko[2]
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.A. Bakibayev[3]
[1]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
[2]L.N. Gumilyov Eurasian National University, Kazakhstan, Nur-Sultan, Satpaeva str. 2, 010000
[3]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: janim_svetatusik@mail.ru

Abstract. *In this study, the chemical shifts in the NMR spectra of tetraacetylglycoluryl in various deutered solvents (DMSO-$_d$6, D_2O, $CDCl_3$, CCl_4, $DCOND_2$, C_2D_5OD) were studied.*

Введение. Химия гликолурилов, благодаря полифункциональности их структуры, претерпела бурное развитие, что нашло отражение в создании на их основе ценных веществ в различных сферах человеческой деятельности (дезинфекторы, лекарственные средства, компоненты взрывчатых веществ и др.) [1]. Так, тетраацетилгликолурил (2,4,6,8-тетраацетил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-3,7-дион, (ТАГУ)) нашел широкое применение в промышленности в качестве эффективного активатора отбеливания в составе синтетических моющих средств [2]. Однако свойства ТАГУ, на сегодняшний день, недостаточно изучены, и это обстоятельство делает ТАГУ доступным и привлекательным для более полного раскрытия его потенциала как в органическом синтезе, так и с позиции востребованности его в сугубо практической области.

Поскольку, на сегодняшний день в доступной литературе отсутствуют сведения о химических свойствах ТАГУ и его поведение в растворах, в данной работе мы изучили ЯМР спектры ТАГУ с использованием различных дейтерированных растворителей (DMSO-d_6, D_2O, $CDCl_3$, CCl_4, $DCOND_2$, C_2D_5OD).

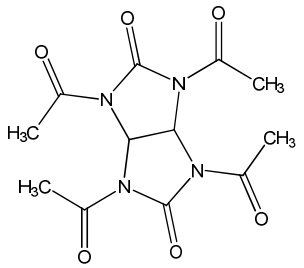


Рис. 1. Структурная формула тетраацетилгликолурила (ТАГУ)

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для ТАГУ записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» (Bruker Corporation, Германия) с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ^{1}H и ^{13}C соответственно в растворах DMSO-d_6, D_2O, $CDCl_3$, CCl_4, $DCOND_2$, CD_3COD с концентрацией: 0,001 моль вещества в 0,5 мл растворителя. Внутренний стандарт – тетраметилсилан (ТМС). Полученные спектральные данные сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Химические сдвиги ТАГУ в спектрах ЯМР в различных растворителях

Растворитель	^{1}H ЯМР, м.д.		^{13}C ЯМР м.д.				Уксусная кислота
	CH_3	CH-CH	CH_3	CH-CH	C=O	CH_3C=O	
DMSO-d_6	2.33	6.32	25.21	62.69	151.58	169.48	-
D_2O	2.38	6.41	24.16	62.13	150.89	172.62	Следы
$DCOND_2$	2.47	6.55	24.57	62.29	151.01	171.20	Следы
C_2D_5OD	2.35	6.42	24.29	62.13	150.89	171.12	Следы
$CDCl_3$	2.54	6.58	24.88	61.71	150.46	169.47	-
CCl_4	2.75	6.72	-	-	-	-	-

Обсуждения результатов. Ранее авторами [3] было показано, что при взаимодействии с нуклеофильными реагентами ТАГУ подвергается гидролизу и бисдезацетилированию. Нами было предпринято определить самостоятельное влияние органических растворителей на поведение вещества (ТАГУ), так как среда всегда играет превалирующую роль в синтезе.

Мы провели кипячение ТАГУ в следующих растворителях: спирт, диметилсульфоксид, вода, формамид, хлороформ, четыреххлористый углерод в течение 4-5 часов, где выделенное вещество по данным ЯМР-анализа оказалось исходным субстратом, и реакция дезацетилирования ТАГУ в этих условиях не наблюдалась. Интересным представляет из себя анализ фильтратов. Для этого мы приготовили модельные растворы ТАГУ в описанных выше дейтерированных растворителях и выдерживали их в течении 48 часов при комнатной температуре.

Анализ химических сдвигов ТАГУ в спектрах ЯМР ^{1}H в дейтерированных растворителях показал, что наблюдается дезэкранирование синглетных пиков протонов CH_3-группы от 2.33 м.д. до 2.75 м.д в ряду растворителей DMSO-d_6 > C_2D_5OD > $DCOND_2$ > $CDCl_3$ > CCl_4. Для протонов метиновых CH-CH групп в соответствующих растворителях аналогично происходит смещение химических сдвигов от 6.32 м.д. до 6.72 м.д в область слабого поля.

При анализе химических сдвигов ТАГУ в спектрах ^{13}C ЯМР в рассматриваемых растворителях закономерность распределения сигналов и их дрифт имеет отличие. Сигналы атомов углерода CH-групп в растворителях $CDCl_3$, C_2D_5OD, D_2O находятся в диапазоне от 61.71 м.д. до 62.13 м.д., а в DMSO-d_6 и

$DCOND_2$ смещены в более слабое поле (62.69 м.д. и 62.29 м.д.). Аналогично, сигналы C=O групп в растворителях $CDCl_3$, C_2D_5OD, D_2O находятся в более сильном поле в интервале от 150.46 м.д. до 150.89 м.д., а химические сдвиги углеродов C=O в DMSO-d_6 и $DCOND_2$ более дезекранированы (151.58 м.д. и 151.01 м.д.).

Можно подытожить, что положения химических сдвигов CH_3-, CH-CH и C=O групп ТАГУ изменяется в диапазоне ± 1 м.д. и не могут в явном виде свидетельствовать о влиянии растворителей. Наблюдаемые смещения химических сдвигов ТАГУ частично объясняются природой растворителей и формированием водородных связей, которые влияют на электронную плотность атомов [4].

Однако замечено, что в D_2O, C_2D_5OD и $DCOND_2$ для углеродов C=O ацетильных групп, наблюдается смещение в область слабого поля на значения 2-3 м.д. относительно сигналов в DMSO-d_6 и $CDCl_3$. При том, после 48 часовой выдержки ТАГУ в данных растворителях (D_2O, C_2D_5OD и $DCOND_2$) в спектрах ^{13}C ЯМР было определено наличие сигналов уксусной кислоты. Наблюдаемое смещение в слабое поле карбонильных углеродов CH_3C=O групп может указывать на непосредственное взаимодействие между ТАГУ и растворителем, так как растворители D_2O, C_2D_5OD и $DCOND_2$ по своей природе в химических реакциях проявляют себя нуклеофилами. Таким образом, положение карбонильного сигнала CH_3C=O групп в ТАГУ может быть показательным для определения склонности его к гидролизу в данных растворителях.

Заключение. Таким образом, было изучено влияние растворителей на дрифт химических сдвигов ТАГУ, где установлено, что положения химических сдвигов CH_3-, CH-CH и C=O групп ТАГУ под влиянием разных растворителей изменяется незначительно и не могут быть частичто объяснены лишь природой растворителя и формированием водородных связей. Однако положения химического сдвига карбонильного углерода CH_3C=O-заместителей в более слабом поле указывает на взаимодействие последнего с растворителями нуклеофильной природы (D_2O, C_2D_5OD и $DCOND_2$). И как выявлено в спектрах ЯМР, данные растворители вызывают гидролиз ТАГУ с выделением молекул уксусной кислоты, а диметилсульфоксид, хлороформ и тетрахлороуглерод инертны к ТАГУ. Положение карбонильного сигнала CH_3C=O может свидетельствовать о возможности гидролиза ТАГУ в данных растворителях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакибаев А.А., Яговкин А.Ю., Вострецов С.Н. Методы синтеза азотсодержащих гетероциклов с использованием мочевин и родственных соединений // Успехи химии. – 1998. – Т. 67., №4. – С. 333–353.
2. Завельская В.Д., Замчук З.С. Основные достижения в области синтеза перспективных отбеливателей. – М.: Изд-во НИИТЭхим, 1988. – 42 с.
3. Hase C., Kuhling D. Umsetzung von tetraacetylglykoluril mit nucleophilen // Ann. Liebigs. Chem. – 1975. – P. 95-102.
4. Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 592 с.

ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ $ZrW_{2-X}Mo_XO_8$ (x=0–2) ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

М.Ю. Петрушина, Н.В. Рубан
Научный руководитель: доцент, к.х.н. А.И Губанов
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090
E–mail: mapet1003@mail.ru

BEHAVIOR OF THE SYSTEM $ZrW_{2-X}Mo_XO_8$ (x=0–2) UNDER THE INFLUENCE OF TEMPERATURE AND PRESSURE

M.Yu. Petrushina, N.V. Ruban
Scientific Supervisor: Assistant prof., PhD. A.I. Gubanov
Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090
E–mail: mapet1003@mail.ru

Abstract. *In this study we evaluated the thermal expansion coefficients for the system $ZrW_{2-X}Mo_XO_8$ (x=0–2) having a unique property – a negative coefficient of thermal expansion. The boundaries of phase transitions occurring under the influence of temperature and pressure were also established. It was established that under the influence of pressure, amorphization is irreversible for samples rich in Mo and reversible amorphization is observed for samples rich in W.*

Введение. Подавляющее большинство материалов имеют положительный коэффициент теплового расширения (КТР) [1]. В последние два десятилетия значительный интерес со стороны научного сообщества обращен на класс материалов, проявляющих необычное свойство – уменьшение объема при нагревании, т.е. обладающих отрицательным коэффициентом теплового расширения. Одним из наиболее перспективных материалов с отрицательным КТР является система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2). В работе [2] сообщается о значительном коэффициенте термического расширения для образца состава $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ $\alpha = -11.8\cdot10^{-6}$ K^{-1}. Основное применение $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2) находит в технологии производства композиционных материалов в качестве компенсатора теплового расширения для создания прецизионных изделий с заданным коэффициентом термического расширения. В качестве матрицы могут выступать ряд материалов, среди которых керамика, металл, полимер [3, 4]. Композиты на основе данной системы возможно использовать в экстремальных условиях: под воздействием не только высокой температуры, но и давления. Таким образом важным моментом является изучение фазовых переходов, происходящих в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2) при воздействии температуры и давления. Фазовые переходы для крайних членов ряда– ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$ интенсивно исследовались в зависимости от прилагаемого давления [5, 6]. Однако детальных исследований для твердых растворов не проводилось.

Целью данной статьи является синтез системы гидротермальным методом, расчет коэффициентов термического расширения, а так же изучение термических и барических свойств системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2).

Экспериментальная часть. Полный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2) был получен наиболее эффективным гидротермальным синтезом. Состав полученных порошков был подтвержден методом энергодисперсионного анализа и методом дифракции рентгеновских лучей [7].

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ) проведены для выявления тепловых эффектов, происходящих при нагревании прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2{\cdot}2H_2O$ (x=0–2).Термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Измерения осуществлялись в кислород – аргоновой смеси (20% O_2), которая необходима для удаления газообразных продуктов химических реакций. Рентгенограммы в режиме in situ получены в камере Anton Paar XRK900 (Австрия) в токе реакционного газа (гелий), который подавался со скоростью 70 мл/мин. Перед началом нагрева газ пропускался через кювету с образцом, скорость нагрева составляла 12°/мин.. Расчет значений коэффициентов температурного расширения для полного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2) осуществлялась с помощью программного обеспечения TOPAS Academic.

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей под давлением проводились на Европейской линии синхротронного излучения (ESRF) на линии высокого давления ID15B до 10 ГПа с последующей декомпрессией. Определение фаз высокого давления системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2) проводилось с использованием угловой дисперсионной дифракции на ячейках с алмазной наковальней с мембранно–контролируемым наклоном с ячейками 600 мкм. В качестве среды, передающей давление, использовалась водно–этанольная среда с небольшим кристаллом рубина. Давление измеряли с использованием метода рубиновой люминесценции. Дифракционные изображения интегрировали с использованием программного обеспечения Dioptas и анализировали с использованием академического программного обеспечения Topas Academic.

Результаты. Данные синхронного термического анализа позволили выделить следующую последовательность фазовых превращений, происходящих при нагревании образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ для x=0–1.0 : тетр.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2{\cdot}2H_2O$ → ромб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$+$3H_2O$, ромб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ →куб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$, куб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ →оксиды. Для x= 1.2–2 : тетр.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2{\cdot}2H_2O$ → ромб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$+$3H_2O$, ромб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ →куб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$, куб.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ →триг.–$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$.

Данные высокотемпературного рентгенофазового анализа находятся в тесном согласии с данными синхронного термического анализа. На рисунке 1 представлен типичный набор рентгенограмм для образца $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с x=1.2 и x=0.8.

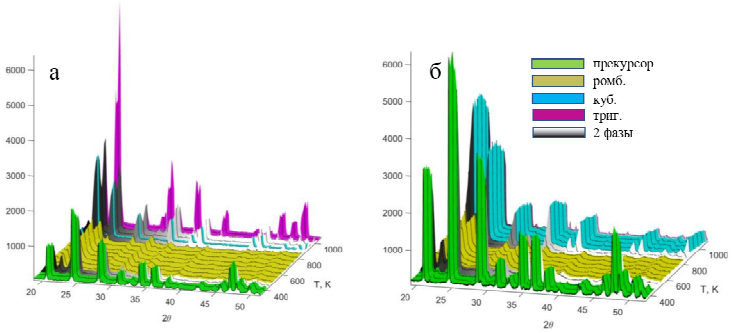


Рис. 1. Типичный набор рентгенограмм для образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с x=1.2 (а) и x=0.8 (б)

Для полного ряда твердых растворов определены коэффициенты термического расширения. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты расчетов коэффициентов термического расширения для образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2) в температурном диапазоне 250–800 К

x	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8
КТР,$\cdot 10^{-6}K^{-1}$	–3.5	–7.4	–3.5	–3.6	–4.5	–4.5	–4.0	–4.6	–4.0

Для образца $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ определенны приблизительные границы фазовых переходов происходящих при воздействии давления. Установлено, что фазовый переход от кубической фазы в ромбическую происходит при давлении 1.38 ГПа. Дальнейшее увеличение давления приводит к аморфизации образца. Начало аморфизации образца определялось по уширению пика на рентгенограммах. Так же было отмечено, что для образцов, богатых Mo аморфизация необратима, а для образцов, богатых W наблюдается обратимая аморфизация.

Заключение. В результате впервые проведенных исследований образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ (x=0–2), полученных новым и энергоэффективным гидротермальным методом, установлены границы фазовых переходов, происходящих при воздействии температуры и давлении. Ожидается, что исследование внесет свой вклад в области конструирования материалов и послужит первым исследованием фаз высокого давления смешанных оксидных твердых растворов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00493 мол_а (синтез образцов, высокотемпературные исследования и измерение КТР), а также в рамках научного проекта РФФИ № 19-33-90041 (исследование фазовых переходов под воздействием давления).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sanson, A. (2019). On the switching between negative and positive thermal expansion in framework materials. Materials Research Letters, no. 7, pp. 412–417.
2. Closmann, C., Sleight, A. W., & Haygarth, J. C. (1998). Low–Temperature Synthesis of ZrW_2O_8 and Mo–Substituted ZrW_2O_8. Journal of Solid State Chemistry, no. 139, pp. 424–426.
3. Zhang, J., Guo, Y., & Zhu, Z. (2018). Study on Cu/ZrW_2O_8 composite layers prepared by co–electrodeposition. Integrated Ferroelectrics, no.189, pp. 15–23.
4. Lind, C., Coleman, M. R., Kozy, L. C., & Sharma, G. R. (2011). Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: challenges and opportunities. Physica status solidi (b),no. 248, pp. 123–129.
5. Evans, J. S., Hu, Z., Jorgensen, J. D., Argyriou, D. N., Short, S., & Sleight, A. W. (1997). Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW2O8. Science, no. *275*, pp. 61–65
6. Carlson, S., & Andersen, A. M. K. (2000). High–pressure transitions of trigonal α− $ZrMo_2O_8$. Physical Review B, no. 61, pp. 11209.
7. Petrushina, M. Y., Dedova, E., Gubanov, A., Ruban, N., Kirilovich, A., Topchian, P., & Portnyagin, A. (2019). Hydrothermal Synthesis and Study of the Properties of the System $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2\cdot 2H_2O$ ($0\leq x\leq 2$). In Key Engineering Materials, no. 806, pp. 118–123.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МОДИФИКАТОРА TiB_2 НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АМГ5

В.В. Платов, Н.И. Кахидзе, И.А. Жуков
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, Томская обл., г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: vova.platov.85@mail.ru

STUDY OF THE INFLUENCE OF TiB_2 MODIFIER ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AMG5 ALUMINUM ALLOY

V.V. Platov, N.I. Kakhidze, I.A. Zhukov
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: vova.platov.85@mail.ru

Abstract. *The paper presents the results of studies of the AMg5 alloy modified with TiB_2 particles. Studies of the structure of the obtained alloys, calculations of the average grain size, hardness indicators. The indices of the conditional yield strength, temporary resistance and ductility are obtained.*

Введение. Поиск путей повышения физико-механических свойств материалов на основе легких сплавов для снижения массогабаритных создаваемых конструкций остается актуальной задачей современного машиностроения. Известно, что введение различных тугоплавких частиц в расплав алюминия позволяет получать отливки с мелкозернистой дисперсно-упрочненной структурой [1].

Цель работы заключается в исследовании влияния фазового состава лигатур системы Al-Ti-B, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [2], на структуру и механические свойства алюминиевого сплава.

Материалы и методы исследования. В качестве базового материала использовался сплав системы алюминий-магний АМг5. Для увеличения физико-механических свойств исходного сплава были использованы три вида лигатур заданного состава, содержащие тугоплавкие частицы диборида титана с бимодальным распределением в достаточном количестве нано- и микроразмерного диапазона (рис. 1). Для решения проблем агломерации и флотации частиц в расплаве проводилась ультразвуковая обработка (УЗО) расплава [3].

В качестве исходных компонентов для получения лигатур № 1, № 2, № 3 методом СВС, использовались: порошок титана дисперсностью до 140 мкм, порошок бора с размером частиц до 0,8 мкм и порошок алюминия до 100 мкм. Изготовление лигатур различалось между собой в соотношении используемых порошков и, соответственно, в протекании экзотермической реакции, в результате которой образуется диборид титана TiB_2 и интерметаллидная матрица фаз Ti-Al. Полученный продукт СВС подлежал размолу, классификации по размерам и дальнейшему прессованию в цилиндрические лигатуры диаметром 2,3 мм. В полученных лигатурах средний размер частиц TiB_2 микронного диапазона составил: 0,9 мкм для лигатуры № 1, 2 мкм для лигатуры № 2 и 1 мкм для лигатуры № 3 (рис. 1).

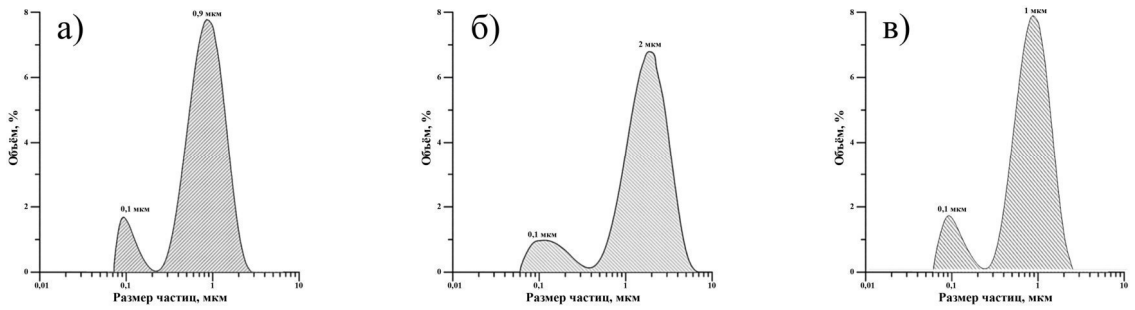


Рис. 1. Гистограммы распределения частиц в лигатурах № 1 (а), № 2 (б), № 3 (в)

Исследуемые сплавы были получены методом литья в стальной кокиль. В матричный расплав при температуре 780 °С вводили лигатуру с одновременной ультразвуковой обработкой. После полного растворения лигатуры ультразвуковая обработка продолжалась 2 мин, далее жидкий металл был помещён в печь на 30 мин. Перед заливкой расплав ещё раз был обработан ультразвуком и залит в кокиль при температуре 730 °С. В качестве эталонов были получены 2 сплава: с ультразвуковой обработкой, но без лигатуры и с лигатурой № 1, но без влияния ультразвука.

Плотность полученных слитков определялась методом гидростатического взвешивания. Средний размер зерна определяли методом случайных секущих по изображениям микроструктуры, полученным на оптическом микроскопе Olympus GX71. Металлографические шлифы были подготовлены с применением электролитического травления в растворе тетрафтороборной кислоты. Твёрдость определялась по методу Бринелля с нагрузкой 250 кг на сферический индентор диаметром 5 мм. Для определения механических характеристик были проведены эксперименты по растяжению плоских образцов на испытательной машине Instron 3369 при скорости движения подвижной траверсы 0,2 мм/мин.

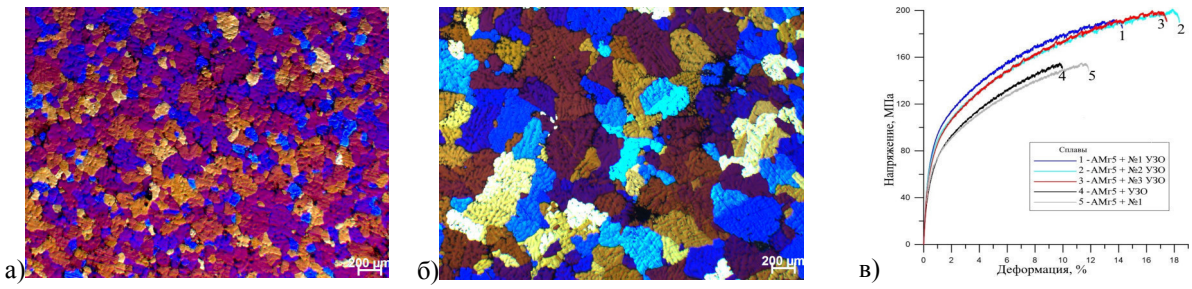


Рис. 2. Изображения микроструктуры сплава АМг5 + лигатура №1 с вибрационной обработкой (а) и без (б). Кривые растяжения полученных сплавов (в)

Результаты. Исходя из результатов плотности (табл. 1), ультразвуковая обработка расплава позволила корректно ввести модификаторы и сохранить исходную плотность 2,65 г/см³. Средний размер зерна исходного сплава АМг5 после ультразвуковой обработки составил 205 мкм. Ультразвуковая обработка расплава позволяет получать микроструктуру с достаточно равноосными зёрнами. При этом, в структуре сплава АМг5 без модификаторов наблюдаются зёрна размером более 250 мкм. Введение лигатуры № 2 с ультразвуковой обработкой позволило существенно снизить средний размер зерна с 205 до 163 мкм. Введение лигатуры № 1 (рис. 2б) и № 3 также позволило снизить средний размер зерна до 164 и 158 мкм соответственно. Для оценки влияния ультразвуковой обработки на процесс введения и

распределения частиц, был получен сплав с лигатурой № 1 без обработки, средний размер зерна которого составил 250 мкм (рис. 2а).

Таблица 1

Свойства литых сплавов на основе АМг5

	ρ, г/см³	Ср. р-р зерна, мкм	Твёрдость, HB	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B, МПа	δ, %
АМг5 + УЗО	2,65	205 ± 30	64,34	57 ± 4	155 ± 11	11.5 ± 0,8
АМг5 + №1	2,59	250 ± 17	58,78	52 ± 4	155 ± 8	12,8 ± 0,3
АМг5 + №1 УЗО	2,65	164 ± 12	64,96	74 ± 7	192 ± 14	14.5 ± 0,4
АМг5 + №2 УЗО	2,65	163 ± 18	59	71 ± 6	201 ± 12	18.8 ± 0,6
АМг5 + №3 УЗО	2,65	158 ± 8	64,30	69 ± 8	200 ± 10	17.8 ± 0,5

Из обработки экспериментальных диаграмм (рис. 2в) получено, что предел текучести, предел прочности и пластичность литого сплава АМг5 составили 57 МПа, 155 МПа и 11,5 % соответственно. После модифицирования сплава лигатурой № 2 его механические характеристики значительно увеличились: предел текучести с 57 до 71 МПа, предел прочности с 155 до 201 МПа, пластичность с 11,5 до 18,8 %. Введение лигатур № 1 и № 3 также привело к увеличению предела текучести до 74 и 69 МПа, предела прочности до 192 и 200 МПа и пластичности до 14,5 и 17,8 % соответственно. Введение лигатуры № 1 в сплав без ультразвука приводит к снижению предела текучести до 52 МПа с сохранением исходного значения предела прочности в 155 МПа и с небольшим увеличением пластичности до 12,8 %. Использование лигатуры без УЗО не позволяет корректно ввести частицы и распределить их в объёме слитка. В структуре наблюдаются тёмные включения неравномерно распределённой лигатуры из-за чего не удаётся достичь модифицирования сплава АМг5.

Заключение. Введение частиц диборида титана позволяет измельчать структуру литого алюминиевого сплава АМг5 с 205 до 163 мкм, за счёт чего повышается его предел текучести, предел прочности и пластичность с 57 до 71 МПа, с 155 до 201 МПа и с 11.5 до 18.8 % соответственно. Наибольший эффект измельчения структуры достигается при использовании лигатуры, содержащей микрочастицы диборида титана размером 1 мкм: микроструктура мельче и более равномерна по сравнению со сплавом, модифицированным лигатурой № 2.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90020\19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Vorozhtsov, L. Minkov, V. Dammer, A. Khrustalyov, I. Zhukov, V. Promakhov, A. Vorozhtsov, M. Khmeleva. Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment //JOM. – 2017. – V. 69., №. 12. – P. 2653-2657.
2. Жуков И.А., Зиатдинов М.Х., Ворожцов А.Б., Жуков А.С., Ворожцов С.А., Промахов В.В. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез боридов Al И Ti // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – № 8. – С. 177–178.
3. Данилов П.А., Хрусталев А.П., Ворожцов А.Б., Жуков И.А., Промахов В.В., Хмелева М.Г., Пикущак Е.В., Кветинская А.В. Анализ влияния внешних физических воздействий на процессы литья легких сплавов // Вестник Томского государственного университета. Математика и механика. – 2018 – № 55.

ПРИМЕНЕНИЕ АТОМНО-СПЕКТРАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ АККУМУЛЯЦИИ РТУТИ РАСТЕНИЯМИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЕЕ ИСХОДНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

А.И. Похорукова
Научный руководитель: доцент, д.х.н. О.В. Шуваева
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090
E-mail: nastyanastya96@mail.ru

APPLICATION OF ATOMIC SPECTRAL METHODS FOR STUDYING ACCUMULATION OF MERCURY BY PLANTS DEPENDING ON ITS INITIAL CHEMICAL FORM

A.I. Pokhorukova
Scientific Supervisor: Doc., Dr. O.V. Shuvaeva
Novosibirsk State University, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2, 630090
E-mail: nastyanastya96@mail.ru

Abstract. *In the present study, we studied the accumulation of different forms of mercury (mercury chloride, methylmercury and mercury sulfide) by Sinápis álba (white mustard) and Heliánthus ánnuus (common sunflower) in the laboratory. According to results of our work, it turned out that the best results on mercury accumulation are shown by white mustard that grown in the soil with methylmercury.*

Введение. В свое время добыча полезных ископаемых породила огромные объемы отходов по всему миру. Хранение и транспортировка этого материала вызывает экологические проблемы, связанные с наличием в них тяжелых металлов, таких как мышьяк, свинец, медь и ртуть. Экологический риск, очевидный для окружающей среды, является мощным двигателем для решения этой проблемы. Традиционные технологии, как правило, экономически неэффективны и не позволяют обеспечить полное извлечение вредных компонентов. Поэтому необходимо найти способ полного удаления поллютантов из зон складирования отходов.

В мировой практике для этой цели успешно применяют технологии с использованием растений – фитотехнологии, такие как: фитомайнинг – извлечение ценных металлов с целью последующего использования и фитоэкстракция (фиторемедиация) – удаление загрязняющих элементов из природно-техногенной среды. Оказалось, что растения идеально подходят для очистки загрязненных территорий, так как они способны извлекать металлы из субстрата, на котором произрастают, причем некоторые из них способны аккумулировать металлы до концентраций, намного превышающих их концентрацию элемента в субстрате. Такие растения называют гипераккумулянтами.

Как уже отмечалось, фитотехнологии успешно применяются во всем мире, но в России, к сожалению, практически не используются. На территории нашей страны находится множество территорий, отведенных под складирование отходов горнодобывающей промышленности (хвостохранилища), которые рассеиваются на близлежащие территории, загрязняя их. Нередко по соседству с хвостохранилищем располагается населенный пункт. Для извлечения элементов из материалов хвостохранилищ представляется целесообразным использовать растения, произрастающие в данной местности.

Однако, для глубокого понимания механизма аккумуляции поллютантов растениями необходимы знания о зависимости эффективности их извлечения от формы нахождения элемента и трансформации в природно-техногенной среде.

Экспериментальная часть. В данной работе изучалось влияние химической формы ртути на ее аккумуляцию растениями, а именно: белой горчицей (Sinápis álba) и подсолнухом однолетним (Heliánthus ánnuus), из субстратов на основе торфяного вещества, в который предварительно были введены хлорид ртути (II) ($HgCl_2$), хлорид метилртути (CH_3HgCl) или сульфид ртути (II) (HgS), присутствие которых наиболее типично для техногенных систем.

Содержание химических форм ртути в субстратах определяли методом термического испарения в сочетании с атомно-абсорбционным детектированием (ТИ-ЭТА-ААС) [1]. Используемый прибор оснащен двухсекционным атомизатором: в первой секции происходит последовательное испарения различных форм ртути в зависимости от температуры их испарения, которая контролируется термопарой, зафиксированной на дозирующем устройстве, а во второй секции происходит каталитический дожиг с образованием элементной ртути. Далее атомарная ртуть поступает в аналитическую кювету, где осуществляется регистрация методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Для определения суммарного содержания ртути в субстрате дозирующее устройство помещается сразу в конец атомизатора.

Для оценки фактора биоконцентрирования ртути растениями использовали метод генерации гидридов в сочетании с атомно-эмиссионной спектрометрией с индуктивно связанной плазмой (ГГ-ИСП-АЭС). Для переведения анализируемого объекта в раствор применяли микроволновую минерализацию смесью кислот.

Результаты. Была изучена трансформация форм ртути в субстратах во времени**.** Рассмотрим ее на примере субстрата с хлоридом ртути (II) (Рис.1).

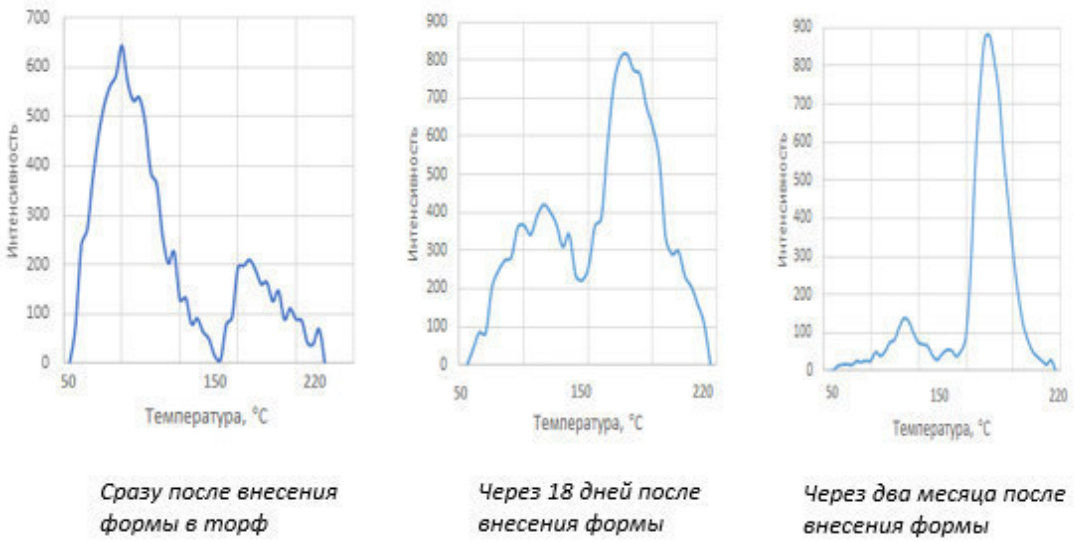


Рис. 1. Термограммы субстрата, содержащего хлорид ртути (II)

В температурном интервале 65 – 150 ˚С (max 120 ˚С) формируется аналитический сигнал, соответствующий хлориду ртути. Второй сигнал отвечает интервалу 150 – 230 ˚С, который, вероятно, соответствует метилртути. Правильность данного предположения была проверена путем введения добавки индивидуальных соединений. Из термограмм видно, что к концу эксперимента форма ртути,

соответствующая выходу в температурном интервале 150 – 220 ˚С практически полностью заменила исходную форму ртути. В случае субстрата, содержащего метилртуть картина не меняется, как в начале, так и в конце эксперимента фиксируется один аналитический сигнал, соответствующий интервалу 150 – 230 ˚С. В субстрате, содержащем сульфид ртути (II) со временем образуется второй сигнал, который соответствует метилртути.

Кроме того, на основании полученных экспериментальных данных по содержанию ртути в растениях была произведена оценка эффективности аккумуляции соединений в зависимости от исходной химической формы ртути в субстрате в течение двух-трех месяцев.

Таблица 1

Содержание ртути в подсолнечнике, субстрат с C_{Hg}=10 ppm, n=3

Состав субстрата	Концентрация ртути, мг/кг			ФБК
	Корень	Верхняя часть	Цветок	
$HgCl_2$	1,2 ± 0,6	0,2 ± 0,1	<0,04	0,1
CH_3HgCl	16 ± 4	0,6 ± 0,2	0,30 ± 0,06	1,7
HgS	1,7 ± 0,5	<0,04	<0,04	0,2

Видно, что наилучший результат по аккумуляции ртути показывают растения, произрастающие в субстрате, содержащем монометил ртути.

Таблица 2

Содержание ртути в белой горчице, субстрат с C_{Hg}=10 ppm, n=3

Состав субстрата	Концентрация ртути, мг/кг		ФБК
	Корень	Верхняя часть	
$HgCl_2$	78 ± 7	1,0 ± 0,3	7,8
CH_3HgCl	126 ± 18	8,6 ± 2,4	12,6
HgS	41 ± 6	6,7 ± 1,8	4,2

Видно, что растения, произрастающее в субстрате с хлоридом монометила ртути демонстрируют большую эффективность извлечения элемента.

При этом важно отметить, что фактор биоконцентрирования для белой горчицы выше, чем фактор биоконцентрирования для подсолнечника.

Заключение. В результате показано, что в субстрате во времени происходит трансформации химических форм ртути. Кроме того, обнаружено, что фактор биоконцентрирования напрямую зависит от формы ртути, присутствующей в субстрате.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Olga V. Shuvaeva, Maria A. Gustaytis: Mercury speciation in environmental solid samples using thermal release technique with atomic absorption detection // Analytica chimica acta. – 2008. – P. 148-154.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЦИНК-МОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Э.А. Решетова, А.А. Гуцалова, Д.Н. Лыткина
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. И.А. Курзина
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: reshetova.elina@gmail.com

OBTAINING AND RESEARCH OF PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON ZINC-MODIFIED HYDROXYAPATITIS AND BIODEGRADABLE POLYESTERS

E.A. Reshetova, A.A. Gutsalova, D.N. Lytkina
Scientific Supervisor: Prof., Dr. I.A. Kurzina
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: reshetova.elina@gmail.com

Abstract. *In the presents the results of synthesis and physicochemical analysis of ceramic composite materials based on calcium phosphates. The structure and properties of the materials obtained are characterized by methods such as x-ray phase analysis, scanning electron microscopy.*

Введение. Последние десятилетия характеризуются возрастанием объема реконструктивно-восстановительных операций в биопротезировании, а также широким внедрением новых функциональных композиционных материалов. Организму человека свойственно отторжение инородного тела, что приводит к необходимости подбора материала, близкого по строению, структуре, химическому составу кости для улучшения адгезии, биоактивности и биосовместимости [1].

Целью работы является получение и исследование физико-химических свойств композиционного материала на основе цинк-модифицированного гидроксиапатита (Zn_xГА) и сополимера лактида и гликолида (СЛГ). Наиболее подходящим материалом является модифицированный ионами гидроксиапатит, основный фосфат кальция состава $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Ионы Zn^{2+} обладают бактерицидным, бактериостатическим, противовирусным и антисептическим действием в отношении более чем 500 патогенных микроорганизмов и вирусов. Их антимикробный эффект сильнее, чем у пенициллина, биомицина и других антибиотиков за счет ингибирующего действия на штаммы бактерий, которые являются устойчивыми к действию антибиотиков [2]. Актуальность применения СЛГ в качестве полимерной составляющей композитов обусловлена оптимальной скоростью его биодеградации в жидкостях организма и нетоксичностью продуктов его распада до молочной и гликолевой кислот [3].

Материалы и методика исследования. Рентгенофазовый анализ проведен на дифрактометре Shimadzu XRD 6000, с использованием базы данных PCPDFWIN и программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Микроструктуру, элементный состав образцов определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Hitachi– 3000. Соотношение компонентов и распределение по

поверхности определяли с помощью элементного анализа на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70. Погрешность определения содержания элементов данным методом варьируется в зависимости от атомного номера элемента, и в среднем составляет ±0,3 масс. %. Морфологию поверхности и степень дисперсности композитов оценивали методом секущей по микрофотографиям, при увеличении 5000 раз. Молекулярные массы полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) на жидкостном хроматографе Agilent 1200

Экспериментальная часть. Порошки (Zn_xГА) синтезировали жидкофазным методом с использованием СВЧ-излучения при pH≈11 по схеме [2]:

$(10\text{-}x)Ca(NO_3)_2 + 6(NH_4)_2HPO_4 + xZn(NO_3)_2 + 8NH_4OH \rightarrow Ca_{10\text{-}x}Zn_x(PO_4)_6(OH_2) + 6H_2O + 20NH_4NO_3$,

где x – 0,1 и 0,5 количество моль катионов цинка.

В качестве исходных компонентов СВЧ-синтеза (Zn_xГА) использовали раствор нитрата кальция ($C_м$ = 0,5 моль/л) и гидрофосфата аммония ($C_м$ = 0,3 моль/л), соблюдая мольное соотношение элементов Ca/P = 5/3, характерного для гидроксиапатита. Варьируя содержание нитрата цинка в ходе синтеза, получили линейку образцов с различным количеством моль цинка в образцах. Для получения пористой керамики добавляли порообразующий агент NaCl 25 мас.%, который в последующей стадии вымачивали. Полученные пористые подложки пропитывали в растворе сополимера лактида и гликолида (СЛГ) в хлороформе с обработкой ультразвуком. СЛГ получали методом ионной полимеризации с раскрытием цикла из L-лактида и гликолида [3]. Молекулярная масса СЛГ составила (M_w= $1{,}9\cdot10^4$ г/моль).

Результаты. Результаты РФА композитов показали наличие фазы ГА с ячейкой типа $Ca_5(PO_4)_3OH_{гекс}$, примесных фаз фосфатов кальция не обнаружено. Результаты СЭМ показали, что композиты представляют собой агломераты частиц с разнообразной формой и размерами. Среднее значение размеров частиц для $Zn_{0,1}$ГА+СЛГ составило 1,2±0,1 μм, а для $Zn_{0,5}$ГА+СЛГ − 0,9±0,1 μм. Уменьшение размеров частиц может быть связано с количеством вводимой концентрации ионов цинка.

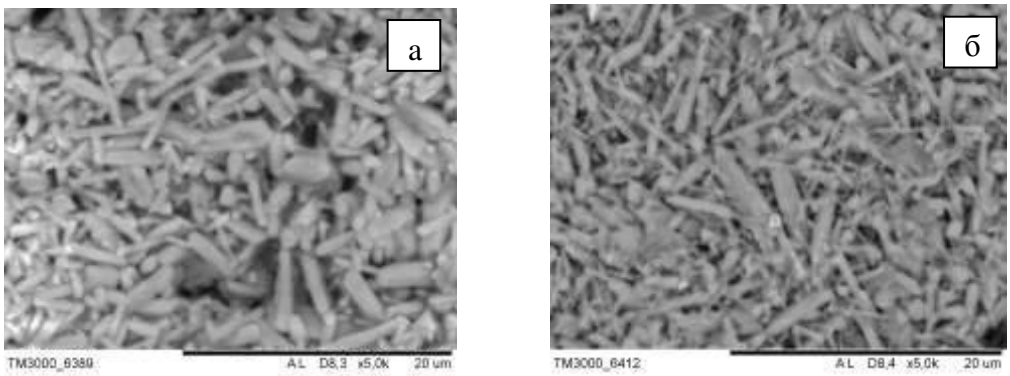


Рис. 1 СЭМ изображения композитов а) $Zn_{0.1}$ГА+ СЛГ, б) $Zn_{0,5}$ГА+СЛГ

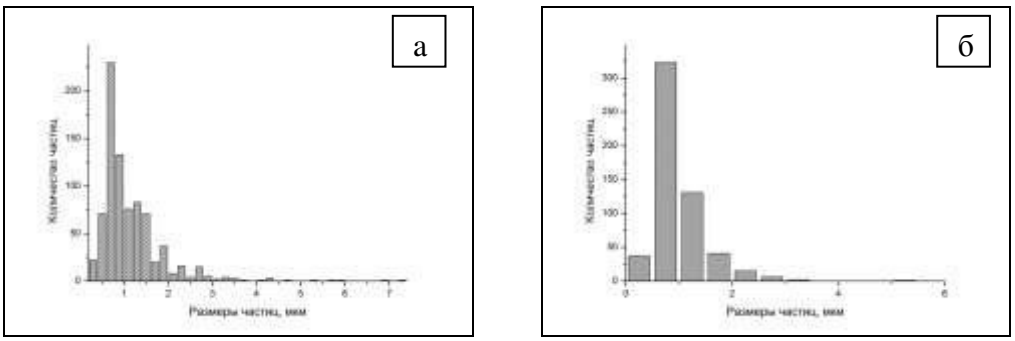


Рис. 2. Гистограммы количественного распределения частиц а) $Zn_{0.1}$ГА+ СЛГ, б) $Zn_{0,5}$ГА+СЛГ

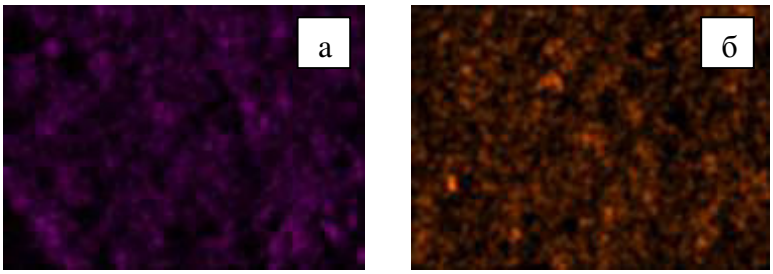


Рис. 3. Распределение углерода по поверхности композитов а) $Zn_{0.1}$ГА+ СЛГ, б) $Zn_{0,5}$ГА+СЛГ

РСМА композита по углероду (рис.2) подтверждают, что СЛГ равномерно распределен по подложке из гидроксиапатита. Элементный состав поверхности представлен в таб.1.

Таблица 1

Элементный состав порошков ZnГА

Образец	Содержание элементов (в атм.)					$\frac{Ca+Zn}{P}$
	O	Ca	P	Zn	C	
$Zn_{0,1}$ГА+СЛГ	57,5	12,8	7,3	0,2	22,2	1,7
$Zn_{0,5}$ГА+СЛГ	56,3	15,9	9,6	1,3	16,8	1,8

Заключение. Определен фазовый состав полученной керамики, который представлен основной фазой $Ca_5(PO_4)_3OH_{гекс}$. Размер частиц полученного материала для $Zn_{0,1}$ГА+СЛГ составляет 1,2±0,1 μм, а для $Zn_{0,5}$ГА+СЛГ − 0,9±0,1 μм. Покрытие СЛГ по поверхности пористого Zn_xГА является равномерным. Таким образом, качественная оценка фазового состава и элементного состава позволяет рекомендовать композиты для дальнейшего исследования их свойств с перспективой применения в качестве композитов для регенерации костной ткани.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037). Работа выполнена в рамках научного проекта при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хэнч Л., Джонс Д. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. М: Техносфера, 2007. – 304 с.
2. Lytkina, D.; Gutsalova, A.; Fedorishin, D.; Korotchenko, N.; Akhmedzhanov, R.; Kozik, V.; Kurzina, I. Synthesis and Properties of Zinc-Modified Hydroxyapatite // J. Funct. Biomater. – 2020. – V. 11. – P. 10.
3. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina L, Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1899. – № 1. – P. 020015-1-020015-6.

ИССЛЕДОВАНИЕ УРБАНИЗИРОВАННЫХ ПОЧВ Г. КРАСНОЯРСК

М.Н. Романова[1], П.В. Хромогин[2]
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Ю.С. Шимова
[1]Сибирский государственный университет науки и технологий им. ак. М.Ф. Решетнева
Россия, г. Красноярск, пр. им. Газеты Красноярский рабочий, 31, пр. Мира 82, 660037
[2]Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН
Россия, г. Красноярск, , ул. Академгородок 50, 660036
E-mail: mariebobko@yandex.ru

RESEARCH OF URBANIZED SOILS OF KRASNOYARSK

M.N. Romanova[1], P.V. Khromogin[2]
Scientific Supervisor: Associate Professor, Candidate of Sciences in Chemistry. Y.S. Shimova
[1]Siberian State University of Science and Technology named after ac. M.F. Reshetneva, Russia, Krasnoyarsk, Newspapers Krasnoyarsk worker str., 31, Mira ave. 82, 660037
[2]Krasnoyarsk Science Center of the Siberian Branch, Russia, Krasnoyarsk, Akademgorodok str., 50, 660036
E-mail: mariebobko@yandex.ru

Abstract. *Soil toxicity studies have been carried out, there are close carriageways with a load of more than 1000 cars per hour, spectrophotometric and microbiological analysis methods. The bacterial content of Bacillus cereus, Acinetobacter calcoaceticus, Pseudomonas alcaliphila. A scheme for further studies is proposed to determine the main toxic factors affecting the chemical composition of soils, and the development of recommendations for soil bioremediation.*

Введение. Важным аспектом мониторинга состояния окружающей среды является изучение состояния урбанизированных территорий. При этом наиболее уязвимым компонентом экосистемы является почва, так как она больше подвержена влиянию антропогенных факторов. Урбанизированные почвы – это измененные почвы под влиянием человека. Источниками загрязнения урбанизированных почв являются промышленные предприятия и автотранспорт. Городским урбанизированным почвам свойственно в первую очередь повышенное содержание тяжелых металлов, которые занимают второе место по степени опасности, попадая в почву в том числе из воздушной и водной сред. Природные условия г. Красноярск способствуют застою воздушных масс, на территории города расположены разнопрофильные промышленные предприятия – все это увеличивает нагрузку на окружающую среду, особенно на почву. В приведенном исследовании использованы спектрофотометрический метод для определения содержания в почве тяжелых металлов и метод определения степени токсичности почв по отношению к микроорганизмам.

Экспериментальная часть. Для исследования были выбраны места отбора почвы в пяти точках г. Красноярск, отличающихся повышенной автотранспортной загруженностью, в разных частях города. Пробы почв были отобраны методом конверта в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 непосредственно вблизи дороги [1].

Содержание тяжелых металлов было определено на масс-спектрометре iCAP с индуктивно связанной плазмой. Избыточное содержание тяжелых металлов в почвах оказывает токсичное действие на экосистему, в том числе на человека. В данном исследовании в качестве установленной нормы был использован показатель предельно допустимой концентрации (ПДК). Тяжелые металлы в почве могут быть представлены в двух формах: валовой и подвижной. Валовая форма характеризует общее количество тяжелого металла в почве, то есть общую загрязненность. Подвижная форма определяет доступность тяжелых металлов для растений. Было проанализировано содержание шести тяжелых металлов в валовой форме (медь, никель, марганец, свинец, цинк и ртуть), являющихся наиболее распространёнными металлополлютантами в почвах.

Параллельно был проведен анализ по методу определения степени токсичности почв по отношению к микроорганизмам. Данный метод является достаточно удобным и быстрым. При невысокой токсичности почвы выбранные тест-микроорганизмы выживут в благоприятных для них условиях. В данном исследовании для анализа использовались следующие микроорганизмы: *Bacillus cereus, Acinetobacter calcoaceticus, Pseudomonas alcaliphila*. Микробиологический анализ проводится по методике, согласно рекомендациям «Методы микробиологического контроля почвы. Методические рекомендации» [2]. В зависимости от интенсивности роста тест-микроорганизмов на разных половинах чашки делается вывод о токсичности почвы. При полном совпадении интенсивности роста микроорганизмов на питательной среде с почвой и без нее в трех повторностях можно сделать вывод о нетоксичности почвы. При значении от 0 до 3 почва является токсичной, от 3 до 6 – малотоксичной, от 6 до 9 – нетоксичной.

Результаты. Определение содержания тяжелых металлов в почве на масс-спектрометре iCAP с индуктивно связанной плазмой представлены в таблице 1. Превышения нормы ПДК выделены.

Как видно из представленных данных, в образцах почвы под номерами один, два и четыре по всем исследуемым тяжелым металлам не наблюдается превышение концентрации сверх установленных ПДК. В образцах почвы под номерами три и пять отмечается превышение содержания меди в 1,1 и 1,2 раза соответственно, также в образце почвы под номером пять отмечается концентрация свинца в 1,1 раза выше уровня ПДК, что свидетельствует о высокой степени техногенной нагрузки в местах отбора данных проб. Известно, что основными техногенными источниками меди является цветная металлургия и сжигание минерального топлива, а свинца – цветная металлургия и автотранспорт.

Таблица 1

Определение содержания тяжелых металлов в почве

Образец почвы	Содержание, мг/кг					
	медь	никель	марганец	свинец	цинк	ртуть
1	72	33	691	21	155	0,022
2	40	36	765	13	73	0,03
3	**141**	40	753	32	155	0,049
4	54	35	706	15	96	0,043
5	**163**	43	992	**36**	162	0,048
ПДК	132	80	1500	32	220	2,1

Результаты анализа токсичности почв с использованием тест-микроорганизмов приведены в таблице 2. Для каждого штамма и почвенного образца приведено среднее значение интенсивности роста из трех повторностей. Анализ результатов исследования токсичности почв г. Красноярск позволяет сделать вывод о том, что образцы почвы под номерами один, два и три являются нетоксичными, но образцы под номерами один и три близки по своему значению к границе малотоксичной почвы. Почвенные образцы под номерами четыре и пять являются малотоксичными.

Таблица 2

Определение токсичности почвы микробиологическим методом

Образец почвы	Наименование штамма			Результат
	B. cereus	*P. alcaliphila*	*A. calcoaceticus*	
	интенсивность роста			
1	2,3±0,3	2,6±0,4	1,3±0,3	6,3
2	2,8±0,2	2,6±0,4	2,6±0,4	8,3
3	2,6±0,4	2,6±0,4	1±0,2	6,3
4	2±0,3	2,3±0,3	1±0,2	5,3
5	2,3±0,3	2±0,3	1,3±0,3	5,6

Заключение. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что проблема загрязнения почв в г. Красноярск является актуальной. Большое количество промышленных предприятий, высокая нагрузка по автотранспорту и частный сектор, осуществляющий отопление с использованием минерального топлива, приводят к увеличению антропогенной нагрузки на почву города. Урбанизированные территории нуждаются в рекультивации, одним из наиболее эффективных методов рекультивации земель является метод биоремедиации, однако, для подбора оптимальных консорциумов микроорганизмов и высших растений для детоксикации почв необходимо проведение дополнительных исследований.

Работа выполнена в рамках проекта № 0287-2019-0002 «Молекулярно-генетические и биотехнологические основы разработки интегрированной системы защиты растений (важнейших лесообразующих хвойных пород и стратегических сельскохозяйственных культур Сибири) при исследовании взаимоотношения «паразит-хозяин» на геномном, транскриптомном и протеомном уровнях».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 17.4.3.01-83 Охрана природы (ССОП). Почвы. Общие требования к отбору проб.
2. «Методы микробиологического контроля почвы. Методические рекомендации» (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 24.12.2004 N ФЦ/4022).

ВЫДЕЛЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ПОЛИСАХАРИДОВ КАЛЛУСНЫХ КУЛЬТУР ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО CENTAUREA SCABIOSA L

А.Н. Савельева
Научный руководитель: К.И. Ровкина
Сибирский государственный медицинский университет,
Россия, г. Томск, Московский тракт, 2 , 634050
E-mail: violet.feel.2000@mail.ru

ISOLATION AND CHEMICAL CHARACTERIZATION OF POLYSACCHARIDES OF CENTAUREA SCABIOSA L CALLUS CULTURES

A.N. Saveleva
Scientific supervisor: K.I. Rovkina
Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moscow tract, 2, 634050
E-mail: violet.feel.2000@mail.ru

Abstract. *This paper presents the results of a study on the isolation and study of the polysaccharide composition of callus cultures of Centaurea scabiosa L., grown on the basis of TSU. Water-soluble, acidic and pectin polysaccharides were isolated and characterized by molecular weight distribution and protein impurity content. The structure of carbohydrate chains of water-soluble polysaccharides mainly includes galactose. The predominant carbohydrate in the acid fraction of polysaccharides is uronic acid. Also, galactose and arabinose are contained in a high amount in the acid fraction. Pectin is homogalacturonan.*

Введение. Растения являются источниками разнообразного спектра биологически активных соединений, которые трудно получить искусственным синтезом. Такие химические вещества растительного происхождения являются перспективными для применения в фармацевтической, пищевой и косметической промышленностях, благодаря своим многочисленными фармакологическим эффектам. Однако качество и количество этих веществ может изменяться в виду влияния различных факторов роста в естественных условиях. В итоге актуальной задачей современной науки является поиск альтернативных источников различных биологически активных веществ. Выращивание каллусных культур растений рассматривается как эффективный подход к обеспечению стабильных и устойчивых источников фитохимических веществ для использования в различных отраслях. Одним из перспективных классов веществ для изучения являются полисахариды, обладающие по данным литературы различными фармакологическими свойствами. Ряд работ посвящены исследованию гепатопротекторной активности полисахаридов «ПС» и экстрактов василька шероховатого. Каллусные культуры василька шероховатого – *Centaurea scabiosa* L. получены на кафедре Физиологии растений и биотехнологии биологического института НИ ТГУ, предоставлены Филоновой Марией Васильевной - аспирант, ассистент кафедры.

Экспериментальная часть. Объектами исследования являлись каллус КЛ1CS, который выращен из настоящего листа и КЛ2CS – семядольного. Каллусы депигментировались горячим этилацетатом. Для выделения водорастворимых полисахаридов «ВРПС» использовали метод экстракции водой при нагревании 60 °C в течение 2 часов. Далее шрот экстрагировали подкисленной HCl водой при

температуре 80 °С в течение 2 часов для получения кислых ПС (КПС). Пектины получали путем экстракции шрота раствором 0,5 % $(NH_4)_2C_2O_4$ (80 °С, 2 часа). ПС осаждали этанолом, растворяли в H_2O, диализировали в течение 2 дней. Выход ПС определяли гравиметрически. Мономерный состав ПС изучали методом газо-жидкостной хроматографии после кислотного гидролиза трифторуксусной кислотой, с последующим ацетилированием полиолов. Содержание уроновых кислот «УК» определяли спектрофотометрически по реакции с 3,5-диметилфенолом [1], содержание белка методом Лоури [2]. Молекулярно-массовое распределение изучали методом эксклюзионной ВЭЖХ [3].

Результаты. Установлено, что КЛ1CS характеризовался высоким содержанием пектиновых полисахаридов (ПП) - 9,6±0,5 %. При этом содержание в данном каллусе фракции КПС наименьшее - 1,3±0,1 %. Содержание фракции ВРПС составило 2,65±0,22 %. Иная тенденция содержания фракций полисахаридов наблюдалась в КЛ2CS, так наибольшим содержанием характеризовалась так же, как и в КЛ1CS фракция ПП - 5,7±0,4 %, однако содержание фракции КПС значительно выше - 3,3±0,3 % и наименьшим содержанием отличалась фракция ВРПС - 2,1±0,2 % (табл. 1).

Таблица 1

Выход полисахаридов из сырья

Название образца	Водорастворимые ПС (%)	Кислые ПС (%)	Пектиновые ПС (%)
КЛ1CS	2,65±0,22	1,3±0,1	9,6±0,5
КЛ2CS	2,1±0,2	3,3±0,3	5,7±0,4

Содержание уроновых кислот, как и следовало ожидать, возрастает от ВРПС до ПП для двух каллусов. При этом ВРПС и КПС КЛ1CS отличается более кислой природой полисахаридов, чем аналогичные фракции КЛ2CS. Однако ПП КЛ2CS представлены гомогалактуронаном, что подтверждается и анализом мономерного состава. В КЛ1CS наибольшим содержанием примесей «белок» характеризовался ВРПС 9,4±0,2 %, а наименьшим ПП 5,6±0,2 %. Для кислой фракции содержание составляло 8,8±0,2 %. В КЛ2CS ВРПС -7,6±0,2 %, КПС - 8,0±0,3 %, ПП - 4,0±0,2 %. Разница в молекулярных массах во всех трех фракциях полисахаридов говорит о том, что клетки различных типов тканей листа одного и того же растения синтезируют различные полисахариды. Особенно ярко это заметно в пектиновых полисахаридах, разница в молекулярных массах составила в 3 раза больше. В остальных фракциях разница незначительна (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярные массы

Название образца		Mw ср, кДа
КЛ1CS	Водорастворимые полисахариды	110,9
	Кислые полисахариды	176,2
	Пектиновые полисахариды	169,9
КЛ2CS	Водорастворимые полисахариды	143,4
	Кислые полисахариды	211,7
	Пектиновые полисахариды	56,9

Различие в мономерном составе полисахаридов, полученных из разных каллусов объясняется различиями их функций. Предполагается, что арабиногалактановые полисахариды играют важную роль в ряде процессов роста растений, включая расширение и деление клеток, дифференциация ксилемы. Данные процессы присущи семядольному листу, поэтому арабиногалактановые полисахариды преимущественно обнаружены в 2 каллусе. Нейтральные моносахара, в пектиновых фракциях либо отсутствовали, либо присутствовали в незначительном количестве (табл. 3).

Таблица 3

Мономерный состав

Название образца		Арабиноза %	Галактоза %	Ксилоза %	Рамноза %	Глюкоза %	Уроновые кислоты
КЛ1CS	Водорастворимые ПС	11,8	47,24	3,57	-	7,8	20,2±1,1
	Кислые ПС	12,63	23,01	-	3,6	-	51,6±2,2
	Пектиновые ПС	1,08	3,4	0,32	0,57	-	89,1±3,2
КЛ2CS	Водорастворимые ПС	71,5	8,03	-	-	-	12,9±0,8
	Кислые ПС	35,4	16,6	-	-	-	40,0±2,13
	Пектиновые ПС	-	-	-	-	-	96,0±3,8

Заключение. Выделены полисахариды из каллусных культур василька шероховатого и определены их выходы. Исследован состав полученных полисахаридов методами газо-жидкостной хроматографии и спектрофотомерии. Также определены содержание примеси «белок» и молекулярные массы выделенных полисахаридов.

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что каллусы василька шероховатого имеют потенциал для дальнейшего исследования их структуры и биологической активности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Usov, A.I. Polysaccharides of alge.48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: Isolation of alginate from Corallina pilulifera P. / A.I. Usov, M.I. Bilan, N.G. Klochkova // Botanica Marina. – Vol.38. – P. 43-51.
2. Lowry, O.H. Protein measurement with the Folin fenol reagent / O.H. Lowry, A.L. Farr, R.J.Randall // J. Biol. Chem. – 1951. Vol. 19. – P. 265-275.
3. Корж А.П., Белоусов М.В., Гурьев А.М., Юсубов М.С. Определение молекулярной массы полисахаридов Inula helenium L. // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции с международным участием. Барнаул, 2012. С. 40-11.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ПРОМОТИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА Bi В КАТАЛИЗАТОРАХ Pd-Bi/Al_2O_3 ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ В ГЛЮКОНОВУЮ КИСЛОТУ

М.П. Санду [1,2]

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

[1]Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

[2]Сибирский государственный медицинский университет,

Россия, г. Томск, Московский тр., 2, 634050

E-mail: mpsandu94@gmail.com

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF THE CONTENT OF THE PROMOTING COMPONENT Bi IN Pd-Bi/Al_2O_3 CATALYSTS FOR THE PROCESS OF GLUCOSE OXIDATION INTO GLUCONIC ACID

M.P. Sandu [1,2]

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

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

[2]Siberian State Medical University, Russia, Tomsk, Moskovsky tract, 2, 634050

E-mail: mpsandu94@gmail.com

Abstract. *In this paper, we studied the effect of the content of the promoting bismuth metal in the Pd-Bi/Al_2O_3 catalysts. Using the HRTEM method, it was found that with an increase in the bismuth fraction, the contribution of large particles increases, which leads to a decrease in catalytic activity.*

Введение. Глюконовая кислота и ее соли являются ценными продуктами органического синтеза, поскольку они широко используются в различных отраслях промышленности. В фармацевтической области глюконовая кислота применяется в качестве наполнителя таблеток лекарственных форм. Глюконаты кальция и железа используются для лечения дефицита Ca и Fe в организме. В пищевой промышленности глюконовая кислота и некоторые её производные зарегистрированы в качестве пищевых добавок (E574-E580) как регулятор кислотности и разрыхлитель. Добавление глюконовой кислоты во фруктовые соки и желе-порошки предотвращает осаждение фосфатов кальция. Благодаря хелатирующим свойствам глюконовой кислоты, её применяют при производстве строительных материалов, моющих чистящих средств и полиграфических красок [1, 2]. В настоящее время основным способом получения глюконовой кислоты является ферментативная обработка сахаров в присутствии микроорганизмов, способных выделять глюкозооксидазу (*Aspergillus niger*, *Gluconobacter oxydans*, *Acetobacter methanolicus*, *Zymomonas mobilis* и др.) [3]. Однако, данный метод имеет существенные недостатки, связанные со сложностью отделения целевого продукта от культивируемой среды, утилизацией отходов, невозможностью повторного использования ферментов, низкой скоростью микробиологического процесса. Альтернативным способом, позволяющим устранить проблемы микробиологического синтеза, является аэробное окисление глюкозы в присутствии гетерогенных

катализаторов, представляющих собой моно- и биметаллических системы драгоценных металлов (Pd, Pt, Au), промотированных различными металлами, не участвующими в сорбции водорода (Bi, Co, Sn, Pb, Te, Tl) и нанесенных на стабильные в водной среде носители (Al_2O_3, C, SiO_2 и др.) [4]. Несмотря на то, что в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту было изучено много систем, задача поиска оптимальной структуры катализаторов по-прежнему остаётся актуальной. Целью данной работы стало изучение влияния количества промотирующего компонента висмута на каталитические свойства катализаторов Pd, нанесенного на носитель Al_2O_3, в реакции окислении глюкозы в глюконовую кислоту.

Экспериментальная часть. Биметаллические катализаторы готовили методом совместной диффузионной пропитки носителя растворами предшественников $Pd(acac)_2$ и/или $Bi(ac)_3$. Необходимое количество предшественников растворяли в избытке уксусной кислоты и перемешивали с носителем в течение 24 ч. Затем удаляли растворитель, катализатор обрабатывали последовательно в атмосфере Ar при температуре 500 °C и O_2 при температуре 350 °C в течение 2 ч и восстанавливали в атмосфере H_2 при 500 °C в течение 2 ч. Размер наночастиц определяли методом ПЭМ-ВР.

Окисление глюкозы в глюконовую кислоту проводили в статическом реакторе в атмосфере O_2 в течение 150 минут при pH 8,8-9,2 при мольном соотношении «глюкоза : палладий» = 10 000 : 1. Продукты анализировали методом ВЭЖХ на колонке Zorbax NH_2 с использованием подвижной фазы «фосфатный буферный р-р (pH=2,5) – ACN в соотношении 1:4».

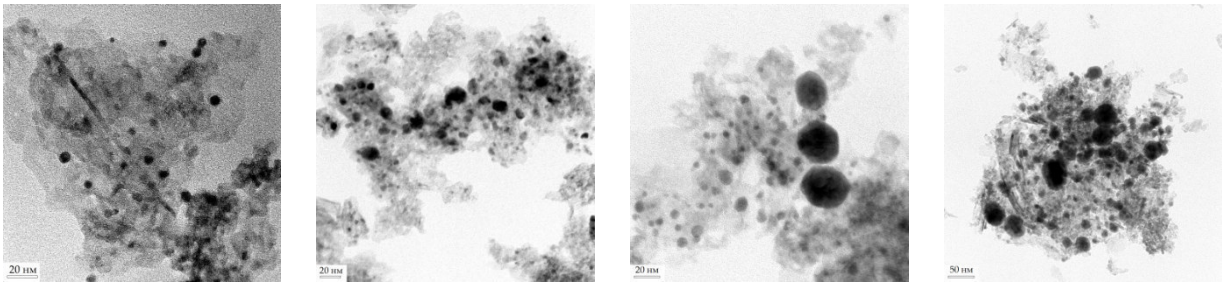
Результаты и их обсуждение. Приготовлено 4 образца катализаторов с расчетными атомными соотношениями Bi : Pd = 0,33; 0,50; 1,0; 2,0. Измеренные методом АЭС массовые содержания металлов представлены в таблице 1. Суммарное содержание металлов на поверхности составило ~2,6-3,3%.

Таблица 1

Состав катализаторов

Расчетное атомное соотношение металлов Bi : Pd	Содержание элемента, масс. %		Атомное соотношение металлов Bi : Pd (АЭС-ИП)
	Pd	Bi	
Bi : Pd = 0,33	2,0	1,1	0,3
Bi : Pd = 0,50	0,9	1,7	1,0
Bi : Pd = 1,0	1,0	2,3	1,2
Bi : Pd = 2,0	0,7	2,5	1,8

Методом ПЭМ-ВР (рис. 1) установлено, что размер наночастиц металлов катализатора Bi : Pd = 0,3 составляет 2-8 нм. Увеличение атомной доли висмута по отношению к палладию в 6 раз в катализаторах Pd-Bi/Al_2O_3 приводит к образованию крупных частиц с размером > 50 нм.



(а) (б) (в) (г)

Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ поверхности катализаторов при атомных соотношениях (АЭС-ИП) Bi : Pd = 0,3 (а), 1,0 (б), 1,2 (в), 1,8 (г)

Катализаторы испытаны в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту. Зависимость конверсии глюкозы представлена на рис. 2.

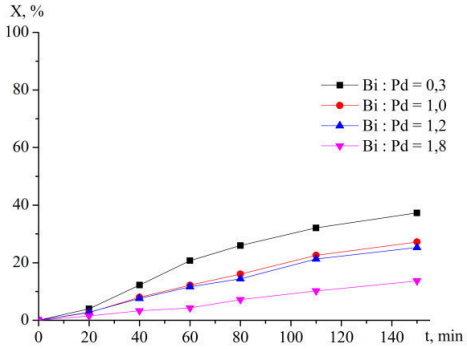


Рис. 2. Зависимость расходования глюкозы во времени в присутствии катализаторов Pd-Bi/Al_2O_3

Несмотря на высокие значения селективности по глюконовой кислоте, наблюдается снижение конверсии глюкозы с 37,3% до 13,7% при увеличении атомного соотношения Bi : Pd от 0,3 до 1,8. При этом единственным побочным продуктом является фруктоза. Кинетические параметры реакции (конверсия X, селективность S, выход Y) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Каталитические параметры реакции

Расчетное атомное соотношение	n (глюкоза) : n (Pd)	X, %	S, %	Y, %
Bi : Pd = 0,3	10 000 : 1	37,3	99,1	37,0
Bi : Pd = 1,0		27,2	98,7	26,8
Bi : Pd = 1,2		25,3	99,0	23,0
Bi : Pd = 1,8		13,7	97,0	13,3

Заключение. Были приготовлены катализаторы Pd-Bi/Al_2O_3 с атомными соотношениями Bi : Pd = 0,3; 1,0; 1,2; 1,8. Методом ПЭМ-ВР обнаружено, что при увеличении доли висмута происходит образование частиц крупного размера. Каталитические исследования показали, что наиболее высокие значения конверсии (X = 37,3%) при мольном соотношении «глюкоза : Pd» = 10 000 : 1 достигнуты в присутствии катализатора Bi : Pd = 0,3. Увеличение количества промотирующего металла приводит к уменьшению конверсии глюкозы.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ № 8.2.10.2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ramachandran S.; Fontanille P., Pandey A., Larroche C. Gluconic acid: properties, applications and microbial production // Food Technology and Biotechnology. – 2006. – V. 44. – pp. 185–195.
2. Cañete-Rodríguez A.M. et al. Gluconic acid: Properties, production methods and applications – An excellent opportunity for agro-industrial by-products and waste bio-valorization // Process Biochemistry. – 2016. – V. 51. – pp. 1891–1903.
3. Голикова Е. П. [и др.] Исследование биокаталитического способа получения глюконовой кислоты // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. –2017. – № 3. – С. 40-46.
4. Karski S., Paryjczak T., Witońska I. Selective Oxidation of Glucose to Gluconic Acid over Bimetallic Pd–Me Catalysts (Me = Bi, Tl, Sn, Co) // Kinetics and Catalysis 2003. – V. 44. – pp. 618–622.

ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ ДЛЯ ДИЗАЙНА НОВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Свиридова, К.А. Никифорова
Научный руководитель: доцент, к.х.н. П.С. Постников
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: evs31@tpu.ru

SURFACE MODIFICATION OF CARBON QUANTUM DOTS BY TETRAALKYLAMMONIUM MOIETIES: FINE TUNING THEIR ANTIBACTERIAL ACTIVITY

E.V. Sviridova, K.A. Nikiforova
Scientific Supervisor: Associate Prof.,Ph.D. P.S. Postnikov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: evs31@tpu.ru

Abstract. *Over recent years a biomedical application of nanomaterials based on carbon can be considered as the emerging trend in science and technology. Due to their unique properties, materials are in the center of interest in many types of research focused on the sensor application, biomedicine, electronic materials and antibacterial materials. In this contribution, we developed the method for the design of carbon quantum dots with enhanced antibacterial activity via surface modification by 4-((triethylammonio)methyl)benzenediazonium ditosylate.,. The diazonium modification is a convenient and effective method for covalent attachment the required chemical group on CDs surface. Furthermore, the photodynamic properties of the CDs enhanced their bactericidal function under visible light irradiation. Therefore, the diazonium modification introduces the new considerable opportunities in the design of novel antimicrobial agents.*

Введение. Появление все большего числа новых механизмов устойчивости бактерий к антибиотикам является важным вызовом для биомедицины. Наночастицы в качестве антимикробных агентов стали новым подходом для создания наноструктур с присущими им антимикробными свойствами или для доставки антимикробных агентов [1]. Среди различных наночастиц, используемых в качестве антимикробных агентов, флуоресцентные углеродные квантовые точки (CDs) имеют в большой потенциал в различных областях применения, таких как сенсоры, антимикробные агенты, детектирование ионов, клеточная визуализация и мечение и тд [1]. Углеродные квантовые точки являются привлекательными материалами благодаря своим структурным особенностям, связанным с ”нулевым" (“zero-dimensional”) размером. В отличие от других углеродных материалов, CDs имеют в составе только sp^2-гибридизированный углерод. Благодаря своей уникальной структуре, CDs обладают такими отличительными преимуществами, как природная низкая токсичность *in vitro* и *in vivo*, особенно по сравнению с наночастицами металлов, экологичность, низкая стоимость и легкость получения, стабильная фотолюминесценция, растворимость в воде и большая площадь поверхности для дальнейшей модификации [2]. Из-за природного отрицательного или нейтрального заряда квантовые точки не

обладают какими-либо антибактериальными эффектами. Для обеспечения антибактериальной активности поверхностная функционализация является перспективным и необходимым методом модификации. Существующие подходы для модификации поверхности CDs, такие как модификация полимерными структурами, азотсодержащими структурами и антибиотиками подразумевают образование относительно слабых электростатических связей или использованием многоступенчатых процедур.

Перспективной альтернативой для функционализации поверхности является использование диазониевой модификации. Высокая реакционная способность солей диазония позволяет ковалентно прививать органические функциональные группы на поверхности широкого спектра наноматериалов [3]. Таким образом, CDs могут быть успешно модифицированы диазониевыми солями, обеспечивающими различные функциональные свойства за счет широкого спектра доступных групп.

Экспериментальная часть. Соль диазония, содержащая тетраалкиламмониевую часть и используемая для дальнейшей модификации, была получена в три стадии [4, 5]. CDs были синтезированы методом пиролиза низкомолекулярных углеродных компонентов. Ковалентная модификация CDs проводилась путем смешением CDs с раствором ADT-CH2-$N^+(Et)_3$ OTs и далее раствор был подвергнут диализу в в Milli-Q воде в течении 24 часов с использованием мембраны с размером пор 3,5 кДа.

Результаты. Для доказательства ковалентной прививки и исследования структуры и химического состава немодифицированных и модифицированных CDs были использованы следующие техники: Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (XPS), ИК (инфракрасная) спектроскопия, термогравиметрический анализ (ТГА), спектроскопия ультрафиолетового и видимого света (UV), флуоресцентная спектроскопия, атомно-силовая микроскопия (AFM), техника динамического рассеяния света (DLS). Методами XPS, ИК спектроскопии и ТГА был доказан факт ковалентного присоединения тетраалкиламмонийных групп на поверхность квантовых точек. В УФ/видимых спектрах CDs наблюдались общие пики поглощения углеродных квантовых точек, модификация не внесла значительных изменений в положения пиков. Однако для флуоресцентных спектров наблюдалось снижение интенсивности пиков для модифицированных квантовых точек. Присоединение тетраалкиламмониевых фрагментов приводило к выраженному изменению размера наночастиц и зета-потенциала первичных CDs с -17,2±2 мВ до +20,3 ± 2 мВ.

Тесты по определению минимальной ингибирующей концентрации (МИК) проводились в соответствии со стандартным протоколом. Полученный материал продемонстрировал высокую антибактериальную активность в отношении двух видов бактерий *Staphylococcus aureus* и *Enterococcus faecalis*, особенно при действии света. Результаты МИК показали, что первичные CDs не влияют на рост бактерий даже при световом воздействии (табл. 1), в то время как после ковалентной прививки групп к поверхности CDs наблюдается повышение антибактериальной эффективности (понижение МИК величины).

Таблица 1

МИК тесты УКТ И УКТ-Mod на бактериях S.aureus and E.faecalis

Образец	МИК (μg/ml)	
	S. aureus (CCM 4516)	*E. faecalis* (CCM 3956)
немодифицированные CDs	>100	>100
немодифицированные CDs + облучение (10 мин)	>100	>100
CDs-Mod	75	100
CDs-Mod + облучение (10 мин)	25	25

Цитосовместимость первичных и модифицированных CDs *in vitro* оценивали на эмбриональных фибробластах мыши (ATCC CRL1658™ NIH/3T3), клетках HeLa в соответствии со стандартным протоколом. Было установлено, что более 85% эмбриональных мышиных фибробластов и клеток HeLa выживают даже при концентрации CDs-Mod 100 мкг мл-1 через 72 ч, что означает, что CDs-Mod проявляют низкую цитотоксичность.

Заключение. Таким образом, мы показали, что модификация углеродных точек диазониевыми солями может придать CDs антибактериальные свойства и расширить потенциал применения их в биомедицине. Было установлено, что модифицированные CDs эффективны в уничтожении грамположительных бактерий, таких как *S. aureus* и *E. faecalis*, благодаря присоединенной функциональной положительно заряженной группе в сочетании с фотодинамическими свойствами CDs. Кроме того, модификация не влияет на жизнеспособность клеток при инкубации до 72 часов. В результате проведенного исследования отмечена критическая роль диазониевой модификации поверхности CDs в тонкой настройке антимикробных свойств наноматериалов и представлен новый подход для дальнейшего дизайна высокоэффективных антибактериальных CDs.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan, F.; Jiang, Y.; Sun, X.; Bai, Z.; Zhang, Y.; Zhou, X. Surface Modification and Chemical Functionalization of Carbon Dots: A Review // Mikrochim. Acta.- 2018.- V.185, №9. - pp.424.
2. Zhu, S.; Song, Y.; Zhao, X.; Shao, J.; Zhang, J.; Yang, B. The Photoluminescence Mechanism in Carbon Dots (Graphene Quantum Dots, Carbon Nanodots, and Polymer Dots): Current State and Future Perspective // Nano Res. -2015.-V. 8,№ 2.-pp.355.
3. Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Elashnikov, R.; Trusova, M.; Kalachyova, Y.; Libansky, M.; Barek, J.; Kolska, Z.; Švorčík, V.; Lyutakov, O. Surface Modification of Au and Ag Plasmonic Thin Films via Diazonium Chemistry: Evaluation of Structure and Properties // Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.- 2017.- V. 516.- pp. 274–285.
4. Shrinidhi, A. Diels-Alder Reaction with Hydrophilic Dienes and Dienophiles // ChemistrySelect.- 2016.-V. 1, №12.- pp.3016.
5. Guselnikova, O.; Postnikov, P.; Chehimi, M. M.; Kalachyovaa, Y.; Svorcik, V.; Lyutakov, O. Surface Plasmon-Polariton: A Novel Way To Initiate Azide–Alkyne Cycloaddition // Langmuir.- 2019.-V. 35, №6.- pp. 2023.

ВЛИЯНИЕ РАЗВИТИЯ БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ АЛЬТЕРНАТИВНОГО ТОПЛИВА НА ЭКОЛОГИЮ

Т.А. Серых, В.Т. Бадретдинова
Научный руководитель: ассистент М.С. Егорова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Serihtatiana@gmail.com

INFLUENCE OF DEVELOPMENT OF NON-WASTE ALTERNATIVE FUEL TECHNOLOGIES ON ECOLOGY

T.A. Serykh, V.T. Badretdinova
Scientific Supervisor: ассистент M.S Egorova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050,
E-mail: Serihtatiana@gmail.com

Abstract. *The necessity of developing alternative biofuel production technologies is substantiated. The general properties of rapeseed oil, as a promising and environmentally friendly raw material for the production of biofuels, are analyzed. Based on the analysis of the properties of rapeseed oil, conclusions are drawn about the promising and environmental-economic effects of its use for the production of biofuels.*

Введение. На сегодняшний день экология современного мира находится в критическом состоянии, что связано с увеличением производства продовольствия, отопления, работы транспорта и др. Вследствие этого, возрастает потребление человечеством энергии, основная часть которой синтезируется путем сжигания ископаемых углеводородов - нефти, газа, угля и горючих сланцев, что вызывает глобальное потепление. Также наблюдается резкий рост транспортных средств, которые выбрасывают в окружающую среду до 70% загрязняющих веществ, таких как: оксиды углерода, азота, соединения свинца и серы и канцерогенные вещества. Что подтверждается содержанием углекислого газа в атмосфере, которое увеличилось на 25% от первоначального значения менее чем за полвека. Для уменьшения выброса вредных веществ необходимо использование альтернативного вида топлива взамен нефтяному топливу [1]. Одним из способов получения биотоплива является внутрихозяйственный способ, за основу которого берут собственное сырье.

Из всех растительных масел, представленных на рынке для производства топлив, особый интерес вызывает рапсовое масло. «Северное оливковое» - это растительное масло, получаемое путем отжима семян рапса и имеющее золотистый цвет. Рапсовое масло является сырьем для получения рапсового метилового эфира (МЭРМ). МЭРМ является одним из компонентов биотоплива и производится путем этерификации для двигателей внутреннего сгорания в сельскохозяйственной технике, легковых и грузовых автомобилях. Такое альтернативное топливо имеет ряд преимуществ, главными из которых является экологичность и использование возобновляемого сырья при его производстве - семян рапса [2].

А также рапсовое масло обладает хорошими вязкостными и низкотемпературными свойствами, схожей деэмульгирующей способностью с нефтяным маслом, а по склонности к пенообразованию и антикоррозионным свойствам превосходит его.

Для того чтобы достичь высоких показателей качества рапсового масла требуется очистка масла от всевозможных загрязнений, примесей, окрашивающих пигментов (хлорофиллы и каротиноиды), ионов металлов и солей жирных кислот, отрицательно влияющих на свойства и сроки хранения растительных масел и способствуют окислению. Очистку пищевых масел проводят в несколько стадий. Адсорбционная рафинация – это один из этапов очистки с применением отбельных глин. Стоит заметить, что на сегодняшний момент в России нет производства отбельных земель, поэтому для очистки масел используются импортные сорбенты, ввоз которых совершается из Китая, США, Индии, Индонезии и других стран.

Вследствие этого целью нашей работы являлась очистка рапсового масла путем адсорбционной рафинации [3].

Экспериментальная часть. В качестве объекта исследования было выбрано недезодорированное нерафинированное гидратированное рапсовое масло.

Объект исследования, который имеет в составе большое количество хлорофилла и различных примесей, подвергался очистке [4] такими отбельными глинами, как: Tonsil OPTIMUM 210 FF (Германия), Taiko ALPHA 1 G (Малайзия), Трепел с Зикеевского месторождения, Бентонит с Зырянского месторождения и Винобент (Хакасия, месторождение 10 хутор) спектрофотометрическим методом на приборе Agilent Cary 60 при длинах волн 630, 670 и 710 нм при температуре 60°С в течение 120 минут [5]. Результаты исследований очистки масла от хлорофилла и различных примесей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Эффективность очистки рапсового масла от хлорофилла отбеливающими глинами

Время, мин	Эффективность очистки, %				
	Tonsil 210 FF	Taiko 1 G	Трепел	Бентонит	Винобент
20	88,4±0,8	81,79±1,20	70,86±0,47	41,1±0,9	21,07±2,42
30	92,46±0,75	93,02±0,05	81,3±0,4	49,4±0,4	26,74±1,44
40	90,2±0,6	83,66±1,09	74,1±0,6	50,4±0,4	32,67±0,67
50	94,56±0,02	92,6±0,4	85,86±0,15	57,2±0,6	32,89±0,01
80	95,48±0,71	94,45±0,06	87,8±1,3	59,83±3,14	39,24±1,06
120	95,2±0,8	92,9±0,9	90,17±0,06	63,9±2,9	43,1±1,4

Результаты. Из таблицы 1 видно, что самыми эффективными отбельными глинами являются земли зарубежного производства «Tonsil OPTIMUM 210 FF» и «Taiko ALPHA 1 G», предположительно, это связано с тем, что данные сорбенты подвергались предварительной модификации. Результаты отечественных отбельных земель ниже, а лучшим из них оказался Трепел с Зикеевского месторождения.

Стабильное благоплодие семян рапса дает неиссякаемую сырьевую базу, улучшая плодородие и качество верхнего плодородного слоя земли. Вместе с тем, «северное оливковое» масло не имеет в своем составе полициклические ароматические углеводороды (канцерогены) и серы, а его степень чистоты растительного масла непосредственно влияет на высокое качество альтернативного топлива. Более того, такое биотопливо отличается практически полной разлагаемостью. А его использование приведет к экономии нефтяных топлив.

Заключение. Таким образом, синтез топлива из рапсового масла является безотходным, поскольку в процессе получаются сопутствующие продукты, такие как жмых для приготовления кормов, глицерин, техническое мыло, ресурсосберегающим и экологически чистым, поскольку не происходит выделения загрязняющих веществ в атмосферу. Помимо всего, производство данного биотоплива приведет к решению социальных проблем, создавая новые рабочие места в сельской местности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иманкулов, Н.Н. Биотопливо - Альтернативная замена моторного топлива // Химия и химические технологии. – 2010. – №17. – С. 43-47.
2. Корнетова, О.М. Заббаров Р.Р. Перспективы производства и применения биотоплива // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – №1. – С.149 – 151.
3. Стрыженок А.А. Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел: Дис. На соискание звания канд. техн. наук. — Краснодар, 2015. –144 с.
4. Труфанов Д.А. Исследование процесса адсорбционной рафинации растительных масел бентонитовыми порошками: Автореф. дис. канд. техн. наук. — Санкт-Петербург, 2017. — 53 с.
5. Деревенко В.В. Проведение поисковых исследований адсорбционной очистки кукурузного масла. Разработка плана эксперимента исследования отбелки кукурузного и рапсового масел трепелом. Обработка экспериментальных данных и рекомендации по отбелке кукурузного и рапсового масел трепелом. — Краснодар, 2019. – 80 с.

РЕАКЦИЯ N-АЛКИЛИРОВАНИЯ В СИНТЕЗЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3,7,10-ТРИОКСО-2,4,6,8,9,11-ГЕКСААЗА[3.3.3]ПРОПЕЛЛАНА

А.А. Синицына
Научный руководитель: д.х.н. С. Г. Ильясов
Институт проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения РАН,
Россия, г. Бийск, Социалистическая, 1, 659322
E-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru

N-ALKYLATION REACTION IN THE SYNTHESIS OF 3,7,10-TRIOXO-2,4,6,8,9,11-HEXAAZA[3.3.3]PROPELLANE

A.A. Sinitsyna
Scientific Supervisor:Doctor of Chemical Sciences S.G. Ilyasov
Institute of Problems of Chemical and Energy Technologies, Russia, Biysk, Socialist, 1, 659322
E-mail: nastya.sinitsyna.1994@mail.ru

Abstract. *Propellanes are a unique class of compounds consisting of more than 10 thousand representatives, each of which contains two inverted tetrahedral carbon atoms, which are common to three bridge rings. In the present work, we report the synthesis of N-alkyl derivatives of 3,7,10-trioxo-2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellane by a direct reaction of nucleophilic substitution of a proton with an alkyl group.*

Введение. Пропелланы – молекулы с центральной одинарной связью и тремя мостиковыми кольцами (углеродными или гереатомными) [1]. В последнее время интерес к химии пропеллана возобновился в области синтеза высокоценных биоизостеров (соединений, получающихся путем замены одного атома (или группы атомов) на другой (или несколько) атом, сохраняющих биологическую активность исходного соединения) [2], нитросоединений [3], а также в создании потенциальных лекарственных средств [4]. В литературе описан способ синтеза 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана, а также его гексабензил- и гексааллилпроизводных [3] взаимодействием с соответствующими алкилгалогенидами в присутствии гидрида натрия в инертной среде, но отсутствуют сведения о других его производных.

В связи с этим целью работы является расширение ряда гексаалкилзамещенных 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана.

Экспериментальная часть. *Алкилирование 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана*

Общая методика: К 15 мл ДМСО добавили 0,4 г (0,02 моль) 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана и 11,2 г (0,2 моль) КОН, перемешивали в течение 30 мин при 40 °С и затем добавили 0,2 моль соответствующего алкилгалогенида. Реакционную массу нагревали до 75-80 °С и выдерживали 4 ч. После завершения реакции отфильтровывали образовавшуюся соль, а маточный раствор экстрагировали смесью вода/хлористый метилен в соотношении 1÷1 (15 мл×3). Органический слой упаривали, получив белый порошок.

3,7,10-Триоксо-2,4,6,8,9,11-гексаметил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан. Выход 48 %. Т.пл = 256-258°С. **ИК**, см$^{-1}$: 2944, 2602, 1690, 1629, 1503, 1401, 1371,1273, 1207,1156, 1008, 832, 702. **^{1}Н ЯМР**

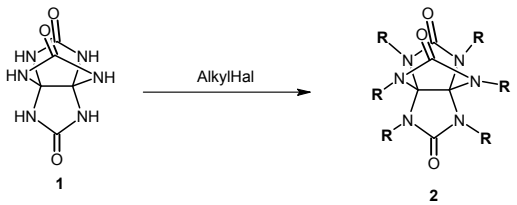
(500 MHz, DMSO-*d*6) δ 3.00 (s, 18H, CH_3); **^{13}C ЯМР** (126 MHz, DMSO-*d*6) 157.43 (C=O), 90.64 ($C_{четв}$), 26.72 (CH_3).

3,7,10-Триоксо-2,4,6,8,9,11-гексаэтил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан. Выход 45%. Т.пл = 220-222 °C. **ИК**, см$^{-1}$: 2976, 2935, 2872, 1696, 1622, 1496, 1437, 1369, 1354, 1279, 1218,1060, 966, 862, 756, 702. **^{1}H ЯМР** (500 MHz, DMSO-*d*6) δ 3.50-3.45 (q, *J*=7×3 Hz, 2H, CH_2), 1.01–0.98 (t, *J*=7×2 Hz, 3H, CH_3); **^{13}C ЯМР** (126 MHz, DMSO-*d*6) 156.49 (C=O), 96.24 (Счетв), 36.21 (CH_2), 14.31 (CH_3).

3,7,10-Триоксо-2,4,6,8,9,11-гексапропил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан. Выход 51%. Т.пл = 180-182 °C. **ИК**, см$^{-1}$: 2967, 2936, 2876, 1704, 1484, 1426, 1344, 1291, 1200, 1078, 910, 884, 847, 809. 749. **^{1}H ЯМР** (500 MHz, DMSO-*d*6) δ 3,36–3,39 (m, 12H, CH_2), 1.36–1.41(m, 12H, CH_2), 0.77–0.81 (t, *J*=7.4 ×2 Hz, 18H, CH_3); **^{13}C ЯМР** (126 MHz, DMSO-*d*6) 156.53 (C=O), 87.01 (Счетв), 42.91 ($\underline{C}H_2$-CH_2-CH_3), 22.06 (CH_2-$\underline{C}H_2$-CH_3), 11.32 (CH_2-CH_2-$\underline{C}H_3$).

Работа выполнена при использовании приборной базы Бийского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ИПХЭТ СО РАН, г.Бийск).

Результаты. Схема синтеза соединений **2а–в** показана на рисунке 1. Ранее нами изучалась реакция N-алкилирования дизамещенных гликольурилов [5], по которой получали тетраалкилпроизводные, используя КОН для создания суперосновной среды и ацетонитрил в качестве растворителя. Проведя реакцию алкилирования 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана в аналогичных условиях, установлено, что при использовании ацетонитрила, а также ДМФА, образуется смесь алкилпроизводных от моно- до гексазамещенных в различном соотношении. Обнаружено, что реакция в ДМСО протекает с полным замещением атомов водорода на алкильные группы. Поэтому в ходе исследований на примере синтеза 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексаметил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана **2а**, как первого представителя гомологического ряда, рассмотрены параметры, влияющие на выход целевого продукта: температура и время реакции.

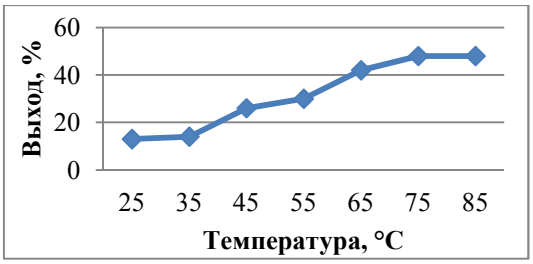


AlkylHal: CH_3I, C_2H_5Br, C_3H_7I
R: **2а** CH_3–, **2б** C_2H_5–, **3в** C_3H_7–

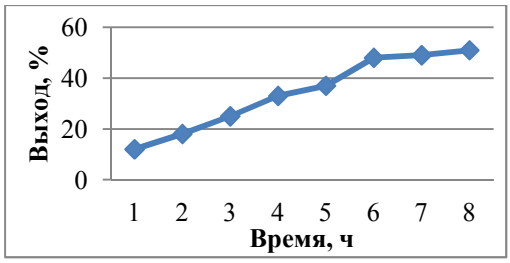
Рис. 1. Схематическое представление реакции N-алкилирования пропеллана

При использовании ДМСО целевой продукт выделяли экстракцией смесью растворителей вода/хлористый метилен (1:1), с последующим упариванием органического слоя. В результате чего образуется 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексаметил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллан в виде белого кристаллического порошка с выходом 48%.

Результаты исследований влияния температуры и времени реакции отображены на графиках (рисунок 2а и 2б).



2а



2б

*Рис. 2. Графики зависимости выхода **2а** от температуры (2а) и времени реакции (2б)*

На рисунке 2а представлена зависимость выхода продукта **2а** от температуры реакции, продолжительность которой составляла 1 ч. Видно, что подъем температуры до 75 °С приводит к плавному увеличению содержания продукта от 18 % до 48 %, тогда как дальнейшее нагревание не способствует его повышению.

Из рисунка 2б видно, что увеличение продолжительности реакции до 6 ч (при Т=75 °С) повышает выход продукта **2а**, однако дальнейшая выдержка реакционной массы приводит к незначительному росту конечного продукта.

На основании вышеуказанного можно заключить, что для получения максимального содержания 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексаметил-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана необходимы следующие условия: температура (75 °С) и время реакции (6 ч), в качестве растворителя использовать ДМСО. Выход целевого продукта при этом составляет 48 %.

Заключение. Разработан способ синтеза новых гексаалкилпроизводных 3,7,10-триоксо-2,4,6,8,9,11-гексааза[3.3.3]пропеллана путем его взаимодействия с галогеналканами в суперосновной среде. При температуре 75 ºС и времени реакции 6 ч выход полученных гексаалкилзамещенных продуктов составил 45-51 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Altman, E. Babad. J. Itzchaki. D. Ginsburg PropellanesтАФI: Tricyclic compounds conjoined in a carbonтАФcarbon single bond // J Tetrahedron.–1966.–V. 22.–S. 8.–P. 279-304
2. Kanazawa, J. Maeda K., Uchiyama, M. Radical Multicomponent Carboamination of [1.1.1]Propellane // J. Am. Chem. Soc..–2017.–139.–P.17791–17794.
3. Lee B., Shin M., Seo Y., Kim M.H., Lee H.R., Kim J.S., Chung K.H., Yoo D., Kim Y.G. Synthesis of 2,4,6,8,9,11-hexaaza[3.3.3]propellanes as a new molecular skeleton for explosives // J Tetrahedron.–2018.–74.–P. 130–134. doi:10.1016/j.tet.2017.11.046
4. Gianatassio, R. Lopchuk, J. M. Wang, J. Pan, C.-M. Malins, L. R. Prieto, L. Strain-release amination // Science.– 2016.– 351.–P. 241–246.
5. Sinitsyna, A.A., Il’yasov, S.G., Chikina, M.V. et al. A search for synthetic routes to tetrabenzylglycoluril // Chem. Pap. .–2020.–74.– 1019–1025. doi.org/10.1007/s11696-019-00941-4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ПОРОШКА Al-Mg

С.Д. Соколов, И.А. Жуков, П.Ю. Никитин
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

INVESTIGATION OF THE STRUCTURE OF MECHANOACTIVATED Al-Mg POWDER

S.D. Sokolov, I.A. Zhukov, P.Yu. Nikitin
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: sokolovsd95@gmail.com

Abstract. *The work is devoted to the study of the mechanoactivated Al-Mg powders of the obtained by direct fusion, casting into a crystallizer, and subsequent mechanical activation in a planetary mill. A new approach is proposed for the production of mechanoactivated powders based on a eutectic alloy of the Al-Mg system ($Al_{12}Mg_{17}$). In this work, presents results of studies aimed at obtaining powder materials of the Al-Mg system. The technology for producing mechanoactivated powders is described. The structure, phase composition, and properties of the obtained powder materials were studied. Dependences of the dispersion of synthesized powders on the treatment time in a planetary mill are obtained.*

Введение. Известно, что металлические порошки являются перспективными материалами в составах ракетных топлив, взрывчатых веществ, пиротехнических составах и др. [1, 2]. При сгорании в смеси с окислителем некоторые порошкообразные материалы выделяют большое количество тепловой энергии. Наиболее высокое тепловыделение наблюдается при горении Al, Mg, Zr и Ti. При выборе порошков этих металлов для использования в качестве высокоэнергетической добавки, учитываются в комплексе такие их свойства и характеристики, как стоимость, дефицитность, плотность и экологическая чистота продуктов сгорания. Комплекс этих характеристик оптимален у порошка алюминия, что определяет его широкое использование в различных энергетических составах. Однако горение частиц алюминия сопровождается некоторыми трудностями, основной причиной которых является образование оксидной пленки, которая повышает порог воспламенения. Основными причинами высоких энергетических свойств магния являются меньшие задержки воспламенения и высокие скорости горения магниевых сплавов, характеризующиеся его оксидной пленкой, которая не обеспечивает достаточной защиты металла от окисления. Составы с магниевым порошком воспламеняются при более низкой температуре, чем с алюминиевым порошком и могут использоваться для зажигания составов с высокой температурой воспламенения.

В частности, порошки Al–Mg сплава в одинаковом массовом соотношении (50 % Al – 50 % Mg) могут быть использованы в качестве компонентов высокоэнергетических материалов, улучшая показатели энергетических составов, а также в качестве прекурсоров для создания соединений $AlMgB_{14}$ [3] и многих других. В настоящей работе порошок Al–Mg был получен прямым сплавлением, разливкой

в кристаллизатор и последующей механоактивацией в планетарной мельнице. Механоактивация порошковых материалов обеспечивает повышение реакционной способности за счет многократного ударного и истирающего воздействия мелющих тел о исследуемый материал и стенки барабана. За счет этих механических воздействий полученные материалы легче вступают в химические реакции, чем порошковые смеси, полученные другими методами [4].

Таким образом, цель настоящей работы – экспериментальное исследование структуры и свойств порошковых материалов системы Al–Mg полученные прямым сплавлением, разливкой в кристаллизатор и последующей механоактивацией в планетарной мельнице.

Материалы и методы исследования. В качестве исходных компонентов для получения Al–Mg сплава 99 % чистоты были выбраны слитки технически чистого алюминия марки А0 (не менее 99 масс. % Al) и технически чистого магния марки Мг-95 (не менее 99.95 масс. % Mg) в одинаковом массовом соотношении Al–Mg - 1:1. Сплав изготавливался методом литья в шамотно-графитовый тигель. Плавка проводилась в среде аргона. Слиток технически чистого алюминия загружался в тигель и помещался в печь. При достижении температуры 730 °С, его извлекали из печи и в расплав небольшими частями добавляли слитки магния. Для равномерного распределения компонентов в расплаве использовалось оригинальное вихревое устройство со скоростью вращения 1500 об/мин [5]. Механическое перемешивание проводилось до полного растворения слитка магния в расплаве алюминия. После механического перемешивания полученный расплав выливали в стальной кокиль при температуре 670 °С для дальнейшего охлаждения. В результате, были получены слитки Al–Mg сплава.

После получения Al–Mg сплава осуществлялось крупнодисперсное дробление с использованием щековой дробилки. Принцип работы дробилки основан на разрушении материала за счет сжатия рабочих стенок. Следующим этапом измельчения была механическая активация в планетарной мельнице, основным элементом которой, является емкость для измельчения исследуемого материала. На крышке емкости установлено два крана. Один используется для предварительного вакуумирования рабочего пространства, а второй для закачки аргона. В качестве мелющих тел использовались шары из стали диаметром 8.7 мм. Коэффициент соотношения массы шаров к массе порошка составлял 2:1. Частота вращения мельницы составляла 12 Гц. Механическая активация проводилась в среде аргона с предварительным вакуумированием в течении 7 часов.

Исследование дисперсности порошков для каждого часа механической активации проводили на приборе FRITSCH ANALYSETTE 22 MicroTec Plus. Исследование структуры порошков с высоким разрешением проводилось на растровом электронном микроскопе «Quanta 200 3D (FEI Company)». Фазовый состав полученных порошковых материалов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Рентгенофлуорецсцентный анализ проводили на волнодисперссионном спектрометре последовательного действия Shimadzu XRF-1800

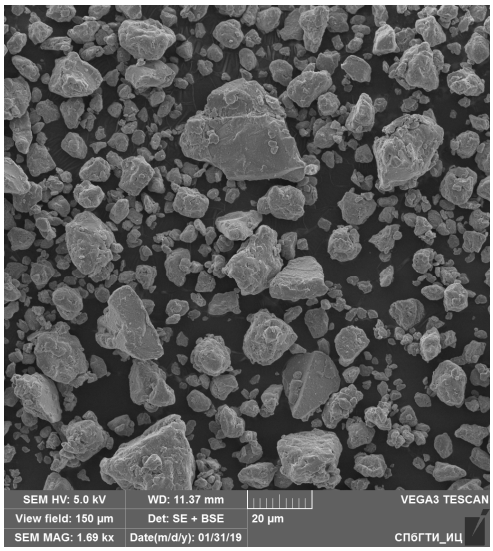
Результаты. Результат рентгенофлуоресцентного анализа механоактивированных порошков Al–Mg представлен в таблице 1. Из анализа данных можно сделать выводы, что механоактивированный порошок Al–Mg, полученный методом литья, имеет практически равновесное содержание основных компонентов с минимальным содержанием кислорода.

Таблица 1

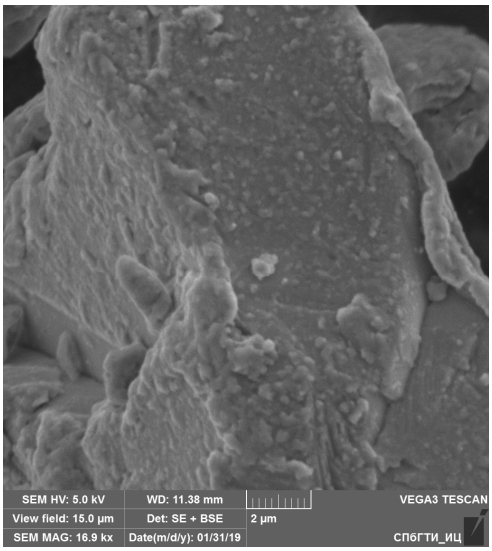
Рентгенофлуоресцентный анализ механоактивированных порошков Al–Mg

Элемент	Al	Mg	Si	Fe	Ti	O
Результат, %	50.4	48.68	0.18	0.09	0.64	0.01

Исследования структуры материала представлено на рисунке 1



а)



б)

Рис. 1. РЭМ-изображение порошка Al-Mg после:6 часов обработки

Выводы. Обнаружено, что механоактивированный порошок, полученный прямым сплавлением, разливкой в кристаллизатор и последующей механоактивацией имеет минимальное количество примесей в своей составе. Обнаружены Si, Fe, Ti и O. Установлено, что механоактивированные порошки имеют обособленные частицы неправильной формы, что характерно для материалов после механоактивации.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-10042).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dreizin E.L., Metal-based reactive nanomaterials, Progress in Energy and Combustion Science. – 2009 – Т. 35., №. 2. – С. 141-167.
2. Young G., Wang H., Zachariah M. R. Application of Nano□Aluminum/Nitrocellulose Mesoparticles in Composite Solid Rocket Propellants //Propellants, Explosives, Pyrotechnics. – 2015. – Т. 40., №. 3. – С. 413-418.
3. Zhukov I. A. et al. The use of intermetallic AlxMgy powder to obtain AlMgB14-based materials //Materials Today Communications. – 2020. – Т. 22. – С. 100848.
4. Черник Г. и др. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах //Наноиндустрия. – 2007. – №. 5. – С. 32-35.
5. Vorozhtsov S. et al. Ex situ introduction and distribution of nonmetallic particles in aluminum melt: modeling and experiment //JOM. – 2017. – Т. 69., №. 12. – С. 2653-2657.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕГО ВЛИЯНИЯ ПРИРОДНЫХ НЕФТЯНЫХ СМОЛ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТЕНОВЫХ АГРЕГАТОВ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова
Научный руководитель: научный сотрудник, инженер К.Б. Кривцова
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: Strelyaev.artyom@gmail.com

INVESTIGATION OF THE INHIBITORY EFFECT OF NATURAL PETROLEUM RESINS ON THE FORMATION OF ASPHALTENE AGGREGATES

A.D. Strelyaev, K.B. Krivtsova
Scientific Supervisor: researcher, engineer K.B. Krivtsova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Strelyaev.artyom@gmail.com

Abstract. *The effect of inhibitory mixtures based on resins of crude oil of various composition on stability of the petroleum system in violation of the colloidal equilibrium is considered. The material composition of the samples was analyzed using the hot Golde method. The conclusion is drawn about the influence of petroleum resins on the colloidal stability of crude oil and the possibility of their use in the processes of extraction and development of deposits.*

Введение. Одной из основных задач, решаемых на действующих нефтедобывающих и нефтеперерабатывающих предприятиях, является предотвращение образования асфальтосмолопарафиновых отложений в процессах добычи, транспортировки и переработки. Одним из методов, используемых на производствах, является добавление к углеводородному сырью растворов, содержащих некоторое количество поверхностно-активных веществ. Принцип действия таких добавок основан на адсорбционных процессах, при протекании которых молекулы ПАВ внедряются в сложные парафиновые структуры в момент фазового перехода и выступают в качестве диспергантов, не позволяя молекулам парафинов увеличиваться в размерах.

Также не стоит забывать о том, что центрами кристаллизации парафинов могут стать и асфальтеновые агрегаты, которые образуются в процессе коагуляции при влиянии различных внешних факторов, нарушающих агрегативную устойчивость системы [1]. Вследствие чего, была поставлена задача разработать состав смеси на основе природных нефтяных компонентов – смол, с целью предотвращения образования АСПО и увеличения устойчивости нефтяной дисперсной системы.

Цель работы – изучить ингибирующую способность природных нефтяных смол на процесс образования агрегатов смолисто-асфальтеновых веществ, используя смолы в виде индивидуальных соединений и в виде смеси в различных массовых соотношениях.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования была выбрана тяжёлая нефть Поселкового месторождения, физико-химические свойства которой представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики объекта исследования

Показатели	Значение
Плотность, кг/м^3: при 20 °С при 50 °С	 917,60 897,60
Кинематическая вязкость, мм^2/с: при 20 °С при 50 °С	 326,27 47,24
Массовая доля асфальтенов, % мас.	1,10
Массовая доля смол, % мас.	7,82
Массовая доля масел, % мас.	89,74

Из исходного сырья предварительно выделяли горячим методом Гольде смолы, разделяя их последовательной экстракцией в аппарате Сокслета на бензоловые и спирт-бензоловые. Добавляли полученные смолы к исходному сырью, предварительно растворяя их в толуоле для обеспечения лучшего взаимодействия. После чего проводили определение вещественного состава горячим методом Гольде.

Результаты. Результаты вещественного состава образцов представлены в таблице 2.

Таблица 2

Вещественный состав образцов

Образец	Содержание, мас. %			
	Асфальтены	Бензоловые смолы	Спирт-бензоловые смолы	Масла
Сырьё	1,08	4,37	3,45	89,74
Смесь №1	0,94	3,84	3,61	89,84
Смесь №2	1,15	4,60	3,62	88,52
Смесь №3	0,75	3,83	3,80	89,76
Смесь №4	0,81	3,63	3,33	90,58
Смесь №5	0,85	3,74	4,15	90,02
Смесь №6	0,95	3,85	3,77	89,42
Смесь №7	0,85	4,10	3,33	90,03
Смесь №8	0,78	2,97	4,35	90,62
Смесь №9	0,87	3,27	4,78	89,30
Смесь №10	1,42	4,28	4,81	87,03
Смесь №11	1,42	3,84	4,64	88,60
Смесь №12	1,70	4,13	6,14	86,50
Смесь №13	1,52	3,70	4,11	88,98
Смесь №14	1,20	3,65	4,76	89,05
Смесь №15	1,06	3,58	4,23	89,37
Смесь №16	1,13	3,75	4,47	89,53
Смесь №17	1,19	3,93	4,86	88,95
Смесь №18	1,36	4,58	4,06	88,19
Смесь №19	1,49	5,24	4,74	87,39

Из экспериментальных данных можно видеть, что наиболее хорошие результаты показали смеси № 1, 3, 4, 5, 7 и 8. Стоит отметить минимальное количество выделенных асфальтенов из смеси № 3,

также снижение содержания бензоловых смол и увеличение количества масел. При использовании смеси под № 4 и № 7, количество асфальтенов так же снижается, при этом уменьшается количество как бензоловых, так и спирт-бензоловых смол, количество масел увеличивается.

Однако, стоит обратить внимание на классовое перераспределение веществ в системе, происходящее под действием данных смесей. Так, в образцах под № 3, 5 и 8 заметно увеличивается количество спирт-бензоловых смол, что свидетельствует о роли данных соединений, которые и образуют сольватную оболочку агрегатов. Если рассматривать данный факт для дальнейших процессов, то стоит отметить, что спирт-бензоловые смолы оказывают большое влияние на физико-химические параметры сырья, а именно, увеличивают его вязкость, что будет затруднять подбор условий для процессов транспортировки и переработки.

Научный интерес представляет вещественный состав образца под №8. Можно видеть значительное снижение асфальтенов и бензоловых смол на фоне большого увеличения содержания спирт-бензоловых смол. Здесь стоит сказать о сродственности асфальтенов и бензоловых смол, что играет немаловажную роль при рассмотрении процессов коллоидных взаимодействий. Спирт-бензоловые смолы могут образовывать сольватную оболочку вокруг агрегата, состоящего из асфальтенов и бензоловых смол.

Смеси № 1, 6 и 9 оказывают примерно одинаковое действие. Здесь не наблюдается увеличение количества асфальтенов, оно, наоборот, снижается. Уменьшается количество бензоловых смол во всех смесях, количество спирт-бензоловых смол увеличивается. Массовый выход масел меняется незначительно.

Если говорить о действии смесей под № 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 и 17, отметим, что количество асфальтенов при использовании данных концентрационных соотношений не снижается, кроме образца № 15. Однако, стоит отметить снижение количества выделенных бензоловых смол на фоне увеличения выхода спирт-бензоловых смол, что подтверждает теорию классового перераспределения веществ в нефтяной дисперсной системе.

Заключение. По результатам исследований сделаны выводы о том, что наиболее пригодными для дальнейшего использования и внедрения в промышленности могут стать смеси под № 4 и 7. Данные смеси уменьшают количество осадившихся асфальтенов и спирт-бензоловых смол, что будет улучшать физико-химические характеристики нефтяного сырья.

Увеличение количества асфальтенов для смесей под № 2, 10-19 свидетельствует о том, что применение данных концентрационных соотношений не оказывает ингибирующего действия на процессы агрегации и седиментации смолисто-асфальтеновых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lowry E., Sedghi M., Goual L. Polymers for asphaltene dispersion: Interaction mechanisms and molecular design considerations // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – V. 230. – P. 589-599.

DESIGN OF Ag-CeO_2/SBA-15 CATALYSTS FOR ROOM-TEMPERATURE 4-NITROPHENOL REDUCTION

A.V. Taratayko
Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD G.V. Mamontov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ Ag-CeO_2/SBA-15 ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ 4-НИТРОФЕНОЛА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

А.В. Таратайко
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Мамонтов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: grigoriymamontov@mail.ru

Аннотация. *В представленной работе проведено исследование каталитической активности катализаторов Ag и/или CeO_2, нанесенных на мезопористый оксид кремния SBA-15, в реакции восстановления 4-нитрофенола в мягких условиях. Катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости гибридной структуры Pluronic P123@SBA-15 для стабилизации дисперсных частиц серебра и оксида церия (IV). Чистый носитель SBA-15 и катализаторы на его основе изучены рядом физико-химических методов анализа: низкотемпературной адсорбцией азота при -196 ^oC, РФА, МУРР, ЭСДО, ТПВ H_2. Полученные образцы обладают высокой удельной поверхностью (594-754 $м^2/г$) и узким распределением пор по размерам (5,5-7,8 нм). Серебро и оксид церия (IV) стабилизированы в высокодисперсном состоянии (частицы размером преимущественно менее 5 нм) в упорядоченной структуре SBA-15. Катализатор Ag-CeO_2/SBA-15 показал наличие развитого контакта Ag-CeO_2, который повышает каталитическую активность в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол (k = 0,016 c^{-1}) при комнатной температуре и атмосферном давлении в сравнении с образцом Ag/SBA-15 (k = 0,010 c^{-1}) за счет кооперации активных центров Ag и CeO_2.*

Introduction. Catalytic hydrogenation of nitroaromatic compounds (NCs) into corresponding aminoaromatic compounds (ACs) using environmentally safe materials is an attractive approach to address two challenges. Firstly, it provides efficient removal of the NCs from wastewaters due to their toxicity and carcinogenic effect. Secondly, this is an opportunity to enlarge the manufacturing scale of the ACs employed in pharmaceutical, chemical, and agrichemical industries [1, 2]. Ag-based nanocatalysts are in a focus of “green” chemistry application as advantageous systems due to relatively low cost, low-temperature activity, nontoxicity, and facile preparation and modification procedures [3, 4]. The Ag–CeO_2 system is a promising catalytic composition with strong metal-support interaction resulting in charge transfer over the interface and cooperative action of the metal and oxide active sites in catalytic reactions [5]. However, Ag/CeO_2 systems tend to form aggregates of large size, and this substantially decreases the active surface and catalytic activity. It is required to utilize primary support, for instance, SiO_2, as a widespread inert material. The SBA-15 material is a mesoporous silica with hexagonally ordered cylindrical pores (D = 4–14 nm) and high surface area (550–900 m^2/g) [6].

A unique confined ordered texture of the SBA-15 allows one to use it application as a catalyst support where the porous space serves as nanoreactors to obtain evenly distributed and dispersed active components. The present work aims to prepare Ag-CeO_2/SBA-15 system and study the synergetic effect of the Ag-CeO_2 interface on catalytic activity in the 4-nitrophenol (4-NP) reduction into 4-aminophenol (4-AP) at room temperature and ambient pressure.

Research methods. The SBA-15 was prepared by the template method [7] using triblock copolymer Pluronic P123 (BAFS, Germany). Silver- and/or ceria-containing catalysts (Ag/SBA-15, CeO_2/SBA-15, Ag-CeO_2/SBA-15) were prepared by the incipient wetness impregnation of the Pluronic P123@SBA-15 hybrid network using $AgNO_3$ and/or $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ aqueous solutions with addition of citric acid. Nominal loading of silver and ceria in the catalysts was 5 and 10 wt.%, respectively. The synthesized samples were investigated by low-temperature N_2 sorption at -196 ^oC, powder X-ray diffraction (XRD), small-angle X-ray scattering (SAXS), UV-vis spectrometry, and temperature-programmed reduction in H_2 (H_2-TPR). Catalytic activity of the samples was tested in 4-NP reduction into 4-AP by sodium borohydride ($NaBH_4$) at room temperature and atmospheric pressure in water medium.

Results. Textural properties of the synthesized samples were investigated by low-temperature N_2 sorption. The obtained samples possess high surface area (594–754 m^2/g) and large pore volume (0.86–1.04 cm^3/g). In addition, a narrow pore size distribution is in the range between 5.5 and 7.8 nm. The XRD data indicate the formation of silver and ceria particles with sizes up to 10 and 3-4 nm, respectively. The SAXS results justify hexagonally ordered porous structure of the SBA-15 in the samples where uniform and strictly oriented pores act as diffraction planes. Both reduction of the silver oxidized species and ceria particles surface (TPR) and the red shift of the surface plasmon resonance (SPR) peak by the silver nanoparticles (UV-vis spectrometry) in the Ag-CeO_2/SBA-15 catalyst indicate the heterojunction between the active components (Ag and CeO_2) as they jointly loaded in the SBA-15.

The catalytic experiment of 4-NP reduction by $NaBH_4$ was carried out at room temperature and ambient pressure in aqueous phase. The reaction was monitored by recording the light absorption spectra of the reaction solution in the UV-vis wavelength range (Fig. 1a). Kinetic data were obtained by measuring the optical density of the solution at 400 nm (absorption maximum of 4-nitrophenolate ion).

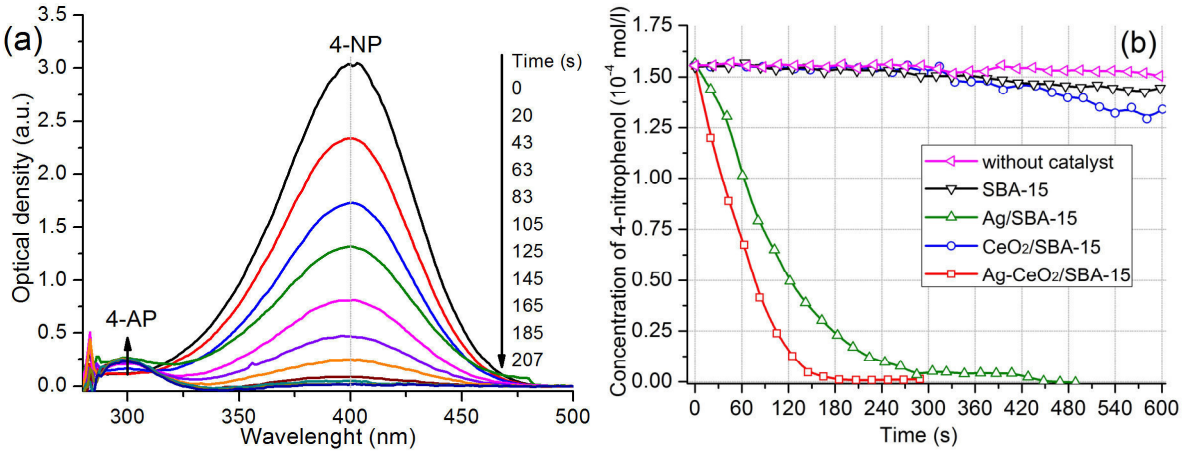


Fig. 1. Absorption spectra of 4-NP reduction over the Ag-CeO_2/SBA-15 catalyst (a) and kinetic curves of 4-NP hydrogenation with and without the catalysts and the support (b)

The reaction does not proceed without the catalyst. The support (SBA-15) and the CeO_2/SBA-15 sample show rather low activity in the process (Fig. 1b), while Ag-containing samples (Ag/SBA-15 and Ag-CeO_2/SBA-15) are active, with the latter showing superior activity. Rate constants were calculated within pseudo-first order reaction model ($w = -k_{exp}*C$(4-NP)) due to an excess of $NaBH_4$ and amounted to $k_{exp} = 0.010\ s^{-1}$ and $k_{exp} = 0.016\ s^{-1}$, respectively. This indicates an important role of the Ag metallic particles in the reduction reaction. Thus, the joint loading of the active components into the SBA-15 porous structure and the Ag-CeO_2 interfacial interaction enhance the catalytic activity.

Conclusion. To conclude, the Pluronic P123@SBA-15 hybrid network and Ag and/or CeO_2 containing catalysts on the basis thereof has been synthesized and characterized with a set of physical-chemical methods. The obtained samples possessed the high surface area and narrow pore size distribution. The key role in stabilization of the dispersed Ag and CeO_2 particles (<5 nm) with the developed active surface was attributed to the confined porous structure of the SBA-15 serving as a nanoreactor, application of citric acid, and additional stabilization features of the triblock copolymer. The study of the optical properties and the reduction features indicated the developed Ag–CeO_2 interfacial interaction in the Ag-CeO_2/SBA-15 system that enhanced the catalytic response. Therefore, the employed synthetic techniques allowed modifying the properties of silver species to obtain the Ag-CeO_2/SBA-15 catalyst that was an efficient system for the reduction of NCs at room temperature and ambient pressure in water medium.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 18-73-10109).

REFERENCES

1. Song, J., Huang, Z.-F., Pan, L., Li, K., Zhang, X., Wang, L., & Zou, J.-J. (2018). Review on selective hydrogenation of nitroarene by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic reactions. Applied Catalysis B: Environmental, no. 227, pp. 386–408.
2. Mali, M. (2017). Highly selective catalytic reduction of nitroarenes over heterogeneous transition metal catalysts: nanocatalysts – the new challenges. Synthesis and Catalysis: Open Access, no. 2.
3. Wen, C., Yin, A., & Dai, W.-L. (2014). Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. Applied Catalysis B: Environmental, no. 160-161, pp. 730–741.
4. Liao, G., Gong, Y., Zhong, L., Fang, J., Zhang, L., Xu, Z., Gao, H., & Fang, B. (2019). Nano Research, no. 12(10), pp. 2407–2436.
5. Grabchenko, M. V., Mamontov, G. V., Zaikovskii, V. I., La Parola, V., Liotta, L. F., & Vodyankina, O. V. (2020). The role of metal–support interaction in Ag/CeO_2 catalysts for CO and soot oxidation. Applied Catalysis B: Environmental, no. 260, Article 118148.
6. Meynen, V., Cool, P., & Vansant, E. F. (2009). Verified synthesis of mesoporous materials. Microporous and mesoporous materials, no. 125, pp. 170–223.
7. Zhao, D., Huo, Q., Feng J., Chmelka, B. F., & Stucky, G. D. (1998). Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. Journal of American Chemical Society, no. 120(24), pp. 6024-6036.

COMPARISON OF Y_2O_3 AND ZrO_2 SYNTHESIZED FROM WATER NITRATE SOLUTIONS AND WATER-ORGANIC NITRATE SOLUTIONS

A.E. Tikhonov
Scientific Supervisor: lecturer I.Yu. Novoselov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: aet13@tpu.ru

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ Y_2O_3 И ZrO_2, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ИЗ ВОДНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ

А.Е. Тихонов
Научный руководитель: ассистент И.Ю. Новоселов
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: aet13@tpu.ru

Аннотация. *В статье представлены результаты по плазмохимическому синтезу порошков Y_2O_3 и ZrO_2 из водно-органических нитратных растворов. Произведено сравнение полученных данных с аналогичными данными, полученными в случае использования водных нитратных растворов. Показано, что порошки, синтезированные из водных нитратных растворов и водно-органических нитратных растворов, имеют близкие характеристики. Главное отличие состоит в фазовом составе порошков. Доказано, что добавление органического компонента резко повышает выход по порошку и снижает удельные энергозатраты на процесс синтеза, что делает его энергоэффективным.*

Introduction. One of the priorities in the development of modern material science is the technology based on nanosized powders, which is due to the desire for miniaturization of products, unique properties of materials in the nanostructured state, etc.

Yttrium oxide (Y_2O_3) and zirconium oxide (ZrO_2) are widely used in various industries. For example, high temperature yttrium oxide ceramic is used in aggressive environments (engine pistons, turbine parts) due to its chemical resistance. Transparent ceramic based on Y_2O_3 has high light transmission, high melting point, high heat resistance, mechanical and electrophysical properties. ZrO_2 is used for the production of highly refractory products, heat-resistant enamels, refractory glasses, various types of ceramics, pigments, etc.

The most common technologies for producing such nanosized oxides are laser sublimation, chemical precipitation from solutions, hydrothermal method and sol-gel technology. Each method has its advantages and disadvantages, while the choice of technology is determined by the purpose of the powder, the state of its microstructure, method performance, complexity and cost of the equipment used. The disadvantages of the methods used to obtain nanosized powders include: multi-staging, long process duration, low productivity, the need to use a large number of chemicals, non-uniform distribution of phases in the powders, and high cost.

Taking into account the above, the use of low-temperature plasma is promising for obtaining nanosized metal oxide powders. The advantages of plasma-chemical synthesis from water nitrate solutions (WNS) include the following: one-staging, high process speed, homogeneous phase distribution with a given stoichiometric

composition, the ability to actively influence the size and morphology of particles, and the compactness of technological equipment. However, plasma treatment of only WNS due to high energy costs (up to 4.0 kW·h/ g) [1] is not widely used, and it is possible to significantly reduce energy consumption and increase productivity by introducing an organic component in the composition of the initial WNS.

Theory. Firstly, the optimal compositions of water-organic nitrate solutions (WONS) based on acetone and WNS $Y(NO_3)_3$, as well as acetone and WNS $ZrO(NO_3)_2$ were calculated. For this, the values of lower calorific value were determined for various mass fractions of acetone in WONS. Liquid combustible compositions are considered to be compositions with a lower calorific value of more than 8.4 MJ/kg [2], so the following compositions of WONS-1 (based on $Y(NO_3)_3$) and WONS-2 (based on $ZrO(NO_3)_2$) were considered as optimal:

- WONS-1: [31 wt. % C_3H_6O : 35 wt. % H_2O : 34 wt. % $Y(NO_3)_3$];
- WONS-2: [32 wt. % C_3H_6O : 43 wt. % H_2O : 25 wt. % $ZrO(NO_3)_2$].

Secondly, in order to determine the optimal modes of the process under study, it was determined the influence of the mass fraction of the air plasma coolant on the adiabatic combustion temperature of WONS. It is believed that the complete combustion of such solutions in chambers with low heat loss to the environment is observed in compositions with an adiabatic combustion temperature of at least 1200 °C [1], it is important that this temperature excludes the formation of carbon (soot) in the condensed phase, ensuring purity powders. The following air plasma coolant – WONS ratios were considered as optimal:

- 69 wt. % air : 31 wt. % WONS-1;
- 72 wt. % air : 28 wt. % WONS-2.

Compositions of gaseous and condensed products of plasma-chemical synthesis of powders of yttrium and zirconium oxides from WONS-1 and WONS-2, respectively, were calculated with the use of TERRA program. The calculations were performed for atmospheric pressure (0.1 MPa), a wide range of operating temperatures (300–4000 K) and various mass fractions of an air plasma coolant (10–90 %). The main gaseous products of the synthesis process are N_2, H_2O and CO_2; only Y_2O_3 (or ZrO_2) is formed in the condensed phase.

Experiments. The studies were carried out using plasma module based on the high-frequency generator. For plasma treatment, WONS-1 and WONS-2 were prepared according to the optimal compositions determined for them, while the concentration of $Y(NO_3)_3$ and $ZrO(NO_3)_2$ salts was 97 g/100 ml of water and 57 g/100 ml of water, respectively. The prepared solutions were processed in a high-frequency torch plasma. During the plasma treatment, after liquid evaporation and crystallization of the salt, yttrium and zirconium oxides were formed as a result of thermolysis, which were quenched in centrifugal bubblers. The obtained oxide powders were sent for analysis.

Analysis of Y_2O_3 and ZrO_2 powders. To study the main parameters of the obtained powders, scanning electron microscopy, BET analysis, and X-ray phase analysis were performed. The obtained results were compared with data [3] on the parameters of yttrium and zirconium oxide powders obtained by plasma-chemical synthesis from WNS (without the addition of an organic component). A comparative analysis is presented in table 1.

Table 1

The results of a comparative analysis of the processes of plasma-chemical synthesis of nanoscale powders of yttrium and zirconium oxides from WONS and WNS

Parameter	Synthesis from WONS		Synthesis from WNS	
	Y_2O_3	ZrO_2	Y_2O_3	ZrO_2
Coherent scattering region, nm	41	66	40	68

Phase composition	cub.	tetr., cub.	cub.	monocl.
Specific surface area, m^2/g	30	13	27	17
Yield, kg/h	85	50	20	20
Specific energy consumption, kW·h/kg	0,5	0,8	4	4
Quenching	with	with	without	without

As seen from the analysis of the data presented', it follows that the powders obtained by plasma-chemical synthesis from WONS-1 and WONS-2 are comparable in a number of parameters (CSR size, specific surface area) with powders obtained by plasma-chemical synthesis from WNS solutions. However, zirconia powders obtained by plasma-chemical synthesis from a WONS-2 solution are in the tetragonal and cubic phases, and obtained from WNS in the monoclinic phase, which is explained by the use of quenching in the first case. In this case, the inclusion of the organic component in the composition of the WNS leads to an increase in powder productivity by 2.5–4 times and to a decrease in energy consumption for producing 1 kg of nanosized powders by 5–8 times.

Conclusion. Considering the obtained results, it can be argued that the plasma-chemical synthesis of yttrium and zirconium oxides is an energy-efficient method for producing nanosized powders, which can be used to obtain oxide nanosized powders of other metals.

REFERENCES

1. Novoselov, I.Yu., Podgornaya (Shakhmatova), O.D., Shlotgauer, E.E., Karengin, A.G., Kokarev, G.G. Plasma utilization and magnetic separation of modeling spent nuclear fuel wastes // Russian Physics Journal. – 2014. – vol. 57, No 2/2., –P. 26–30.
2. Bernadiner, M.N., Shurygin, A.P. (1990) Fire processing and disposal of industrial waste.
3. Obhodskaya, E.V. Research of processes of plasma-chemical production of dispersed oxides of cerium and yttrium: PhD thesis.

ПРИМЕНЕНИЕ ЖЕЛЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ

И.А. Тихонова, К.И. Казанцева
Научный руководитель: доцент, к.х.н Л.Н. Скворцова
Национальный исследовательский Томский государственный университет
Россия, г. Томок, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: tikhonova230324@yandex.ru

APPLICATION OF IRON-CERAMIC COMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC OXIDATIVE DEGRADATION OF PHARMACEUTICAL POLLUTANTS

I.A. Tikhonova, K.I. Kazantseva
Scientific Supervisor: Ph.D., Assoc. Prof. L.N. Skvortsova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str.,36, 634050

Abstract. *The adsorption of metamizole and drotaverine with iron-ceramic composites was studied. The photocatalytic activity of composites during the degradation of pharmaceutical pollutants was evaluated. Optimal conditions for the degradation of pharmaceutical pollutants were found.*

Введение. В последние годы актуальной во всем мире является проблема загрязнения водных источников фармацевтическими препаратами и их метаболитами. Передовые Окислительные Технологии являются наиболее перспективными и эффективными для очистки водных источников от фармацевтических поллютантов. В их основе лежат реакции окислительной деструкции, инициированные частицами с высокой реакционной способностью, в частности гидроксил-радикалами.. Наиболее эффективной в гомогенном фотокатализе является система фото-Фентона ($Fe^{3+}/Fe^{2+}+H_2O_2$+УФ), основанная на циклической реакции генерирования гидроксил-радикалов. Образованию различных реакционно-способных частиц способствует и озонирование. Гетерогенное каталитическое озонирование применяется для повышения эффективности процесса окислительной деструкции органических поллютантов. Совместное использование (O_3/H_2O_2/УФ) ускоряет превращение O_3 в $^{\cdot}OH$, что может сократить время реакции, необходимое для деградации микрозагрязнителей.

Установлено [1], что железосодержащие керамические композиты проявляют фотокаталитическую активность в процессах окислительной деструкции органических загрязнителей (фенол, формальдегид, $H_2C_2O_4$ и др.). Представляло интерес оценить эффективность металлокерамических композитов в процессе фотокаталитической деградации фармацевтических поллютантов.

Цель работы: окислительная деструкция фармацевтических загрязнителей (метамизол, дротаверин) в водных растворах с использованием металлокерамических железосодержащих композитов в различных условиях при УФ облучении и озонировании.

Материалы и методы исследования. Композиционные материалы на основе нитридов хрома, сиалона, кремния, ванадия и титана синтезированы методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в отделе структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН.

Объекты исследования – модельные растворы метамизола и дротаверина. Источник УФ излучения - ртутная лампа высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Содержание загрязнителей в растворе контролировали методом прямой спектрофотометрии на приборе СФ-56.

Результаты. Адсорбционная активность композитов по отношению к целевым компонентам сопоставима практически для всех образцов (табл.1), что обусловлено разнообразием активных центров на их поверхности. Результаты адсорбции наглядно иллюстрируются методом спектрофотометрии (рис.1). Интенсивность характеристической полосы поглощения метамизола (255 нм) и дротаверина (300 нм) в спектрах модельных растворов после адсорбции в равной степени снижается для всех композитов относительно спектра исходных растворов.

Таблица 1

Результаты адсорбции метамизола и дротаверина металлокерамическими композитами

($C_М$ = 25 мг/л, $C_Д$ = 20 мг/л, m_{kt} = 100 мг, $v_{р-ра}$ = 10 мл, τ = 15 мин)

Образец	Фазовый состав	ω(Fe), %	Адсорбция метамизола, %	Адсорбция дротаверина, %
Ш1	β-Si_3N_4, α-Fe, β-$Si_3Al_3O_3N_5$, SiC, Fe_xSi_y	1,8 – 2,6	40	36
Ш2	β-$Si_3Al_3O_3N_5$, β-Si_3N_4, α-Fe, SiC, Fe_xSi_y	2,6 – 2,7	33	24
VN	β -VN, α-Fe, V_2N	15 – 19	27	30
PA-14	β-Si_3N_4, α- Si_3N_4, TiN, Fe, Fe_xSi_y	2,9–4,1	24	28
CrN	CrN, α-Fe, $(Cr,Fe)_2N_{1-x}$	4,1 – 5,2	77	35

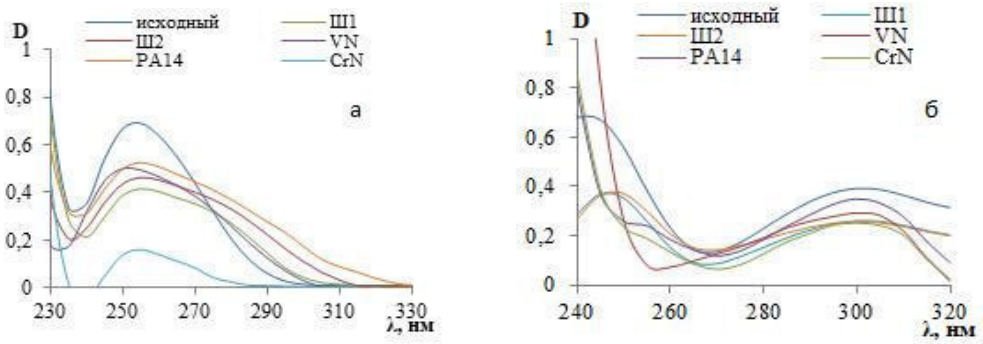


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов метамизола (а) и дротаверина (б) до и после адсорбции исследуемыми композитами

Для оценки каталитической активности композитов в процессе деградации метамизола была исследована система фото-Фентона. Из результатов (табл.2) видно, что в условиях системы фото-Фентона степень деградации метамизола заметно увеличивается для всех композитов по сравнению с УФ облучением без добавки H_2O_2. Высокая степень деградации в условиях системы фото-Фентона может быть также связана с участием металлокерамических матриц композитов, содержащих полупроводниковые фазы - SiC, TiN, VN в фотокаталитическом процессе.

Была исследована каталитическая активность композитов в процессе окислительной деструкции дротаверина в условиях озонирования. Установлено (табл.2), что степень деградации дротаверина выше в кислой среде, что связано с бóльшим содержанием катализатора в растворе, которым является

растворенное железо. Для повышения полноты окислительной деградации дротаверина использовали совмещение озонирования и УФ облучения. Воздействие УФ облучения в присутствии H_2O_2 и композита Ш1 приводит к созданию в растворе системы фото-Фентона, усиливающей диспропорционирование H_2O_2 с образованием гидроксил-радикалов, и повышает степень деструкции загрязнителя до 100 %.

Таблица 2

Результаты каталитической окислительной деструкции (%) метамизола и дротаверина в условиях УФ облучения и озонирования ($C_м$= 25 мг/л, $C_Д$ = 20 мг/л, $C_{(H_2O_2)}$ = $3\cdot10^{-4}$ М, m_{kt} = 100 мг, $V_{р\text{-}р}$ = 10 мл, τ = 15 мин)

Образец	Метамизол (%)		Дротаверин (%)			
	УФ	УФ/H_2O_2	O_3		O_3/H_2O_2	
			pH3	pH5	pH3	pH5
Ш1	45	74	63	19	67	23
Ш2	44	74	69	51	76	38
VN	44	60	44	9	35	12
PA-14	35	59	48	13	–	~0
CrN	56	63	17	1	59	–

Эффективность системы фото-Фентона зависит от соотношения концентрации железа (II, III) и пероксида водорода. Было установлено, что в интервале концентраций пероксида водорода $(3–7)\cdot10^{-4}$ моль/л для композита Ш1 наблюдается монотонное увеличение степени деградации метамизола. Для остальных композитов существует оптимальная концентрация пероксида водорода, при которой достигается максимальная степень деградации метамизола (~100%).

Наибольшей каталитической активностью в процессе деградации дротаверина обладает композит Ш2 при pH 3 в условиях фотолитического озонирования с добавкой H_2O_2. Методом ГХ-МС установлены основные продукты окислительной деструкции дротаверина.

Вывод. Железосодержащие композиты на основе нитридов кремния, хрома, ванадия и сиалона являются перспективными фотокатализаторами для очистки воды от метамизола и дротаверина. Установлено, что высокая активность железосодержащих металлокерамических композитов в процессе окислительной деструкции метамизола обусловлена не только образованием системы фото-Фентона, но и участием керамической матрицы в фотокаталитическом процессе. Оптимальными условиями для полной деградации дротаверина является совмещение процессов озонирования и системы фото-Фентона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Skvortsova L.N., Chuklomina L.N., Mokrousov G.M., Krotov A.E. Use of Si–N–Fe and B–N–Fe Compositions for Formaldehyde Degradation in Combined Heterogeneous and Homogeneous Catalytic Processes // Russian J. Appl. Chemistry. – 2013. – V. 86., №1. – P. 37-41.
2. Bacardit J., Stotzner, J., Chamarro E. Effect of salinity on the photo-Fenton process // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2007. – V. 46. – P. 7615-7619.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОРАЗМЕРНОГО TiO_2 МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Ж.П. Федорович
Научный руководитель: к.х.н. Е.Д. Фахрутдинова
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: zhanna.fedorovich.99@gmail.com

STUDY OF THE EFFECT OF EXTRA IRRADIATION DURING THE SYNTHESIS OF NANOSIZED TiO_2 VIA PULSE LASER ABLATION

Z.P. Fedorovich
Scientific Supervisor: PhD E.D. Fakhrutdinova
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: zhanna.fedorovich.99@gmail.com

Abstract. *In this work, we studied the effect of additional laser irradiation during the synthesis of titanium dioxide by pulsed laser ablation in water. Extra laser irradiation leads to a decrease in particle size an increase in the specific surface area and also a change in the optical and photocatalytic properties. The irradiated sample is more catalytically active during the photodegradation of phenol and Rhodamine B under the visible range irradiation.*

Введение. Наноструктурный диоксид титана обладает уникальными свойствами – высокой фотоустойчивостью, фотоактивностью, экологической безопасностью, благодаря которым находит применение в различных областях, таких как разработка суперконденсаторов, сенсебилизированных солнечных батарей, антибактериальных агентов, фотокаталитическая генерация водорода, очистка воды и воздуха путем фотокаталитического разложения органических загрязняющих примесей [1].

Существует множество способов получения наноразмерного диоксида титана: золь-гель метод, гидротермальный метод, микроволновой синтез [2] и другие, например, физические. Одним из физических способов получения является импульсная лазерная абляция (ИЛА). Применение диоксида титана в фотокатализе ограничено его шириной запрещенной зоны, которая предполагает для фотовозбуждения ультрафиолетовое излучение. В данном исследовании рассматривается получение наноразмерного диоксида титана методом ИЛА, который позволяет получить вещество в высокодисперсном и высокодефектном состоянии и таким образом сенсибилизирует его к видимому диапазону излучения. Также в работе мы исследовали влияние дополнительного лазерного облучения на структуру, оптические и фотокаталитические свойства диоксида титана, полученного методом ИЛА в воде.

Экспериментальная часть. Для получения наночастиц диоксида титана использовался Nd:YAG лазер (LOTIS TII, модель LS2131M-20) с длиной волны – 1064 нм, энергией импульса до 180 мДж, длительность и частота следования импульсов соответственно составляли 7 нс и 20 Гц. В качестве мишени использовалась пластинка металлического Ti (99,9 % чистоты), размерами 10×25×1 мм. Для равномерного облучения и предотвращения появления кратеров на поверхности, мишень автоматически перемещались в плоскости XY, ортогональной лазерному лучу, двумя линейными трансляторами с

шаговыми двигателями (Standa, модель 8MT173-50). Концентрация частиц в дисперсии контролировалась по потере массы мишени. Перемешивание осуществлялось при помощи конвекции. После часа проведения абляции раствор делился на две части, одна из которых подвергалась дополнительному облучению при тех же условиях в течение 1 часа, но без участия мишени. Оба коллоидных раствора сушились в открытых стеклянных ёмкостях при температуре не выше 60 С. Также образцы подвергались термической обработке в муфельной печи для дальнейших исследований. Для данных образцов введены следующие условные обозначения Ti_ini для начального образца, Ti_hv – для необлученного.

Результаты. Полученные материалы имеют темно-синий и серый цвет для Ti_ini и Ti_hv, соответственно (рис. 1). Из спектров диффузного отражения видно, что начальный образец интенсивно поглощает во всем видимом диапазоне. Данное интенсивное поглощение, вероятно, связано с присутствием дефектов различной природы [3]. Для облученного образца характерно менее интенсивное поглощение в видимой области и более четкий край полосы поглощения.

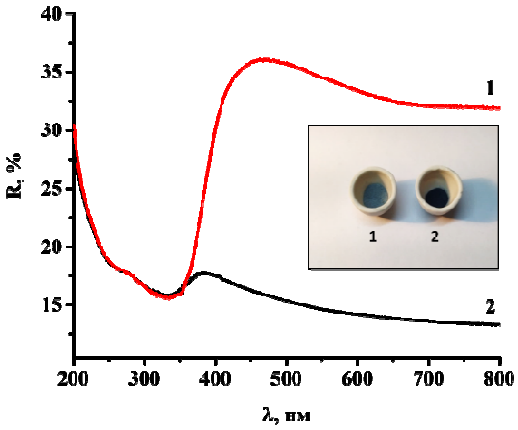


Рис. 1. Порошки TiO_2 и TiO_2_hv

Данные образцы были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Необлученный образец представляет собой частицы сферической формы от 5-10 до 120-500 нм. Дополнительное лазерное облучение приводит к уменьшению размеров частиц (рисунок 2а). Для образца Ti_hv характерны частицы 2-5 нм с присутствием крупных частиц размером до 80 нм (рисунок 2б).

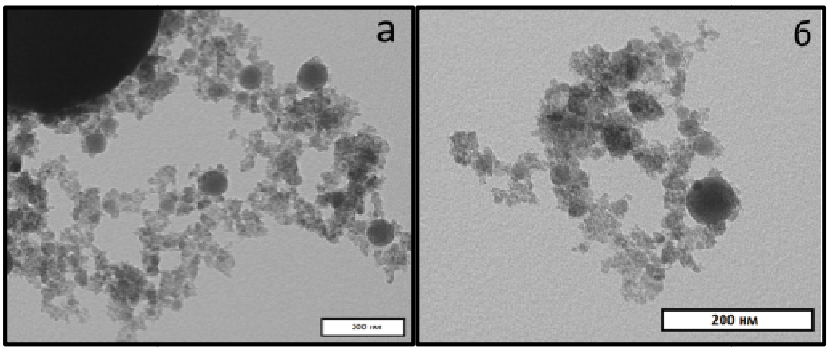


Рис. 2. ПЭМ образцов TiO2(а) и TiO2_hv (б)

Также была оценена площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ, которая составила 223 $м^2/г$ для образца Ti_ini, а для образца Ti_hv возросла до 253 $м^2/г$, что также подтверждает уменьшение размеров частиц и согласуется с данными ПЭМ.

По данным рентгено-структурного анализа образцы имеют рентгеноаморфную структуру, а после термообработки при 250°C у облученного диоксида титана начинают образовываться зачатки кристаллической фазы анатаз.

Исследование фотокаталитической активности образцов проводилось на примере фотодеградации органических загрязнителей родамина Б и фенола под действием излучения видимой области спектра (лампа Philips Master Colour CDM-TD 70W/942, светофильтр ЖС11, λ>400 нм) за 1 час облучения (рисунок 3а и б). Следует отметить, что растворы родамина Б и фенола без катализатора не подвергаются фотодеградации. В присутствии катализаторов процесс протекает более эффективно, причем наибольшую эффективность показал катализатор Ti_hv по сравнению с образцом Ti_ini. В случае родамина Б процент деградации раствора для начального образца составил 20%, а для облученного – 43%. В эксперименте с фенолом тенденция сохранилась: процент разложения раствора с использованием начального образца составил 3%, тогда как для облученного он увеличился до 6%.

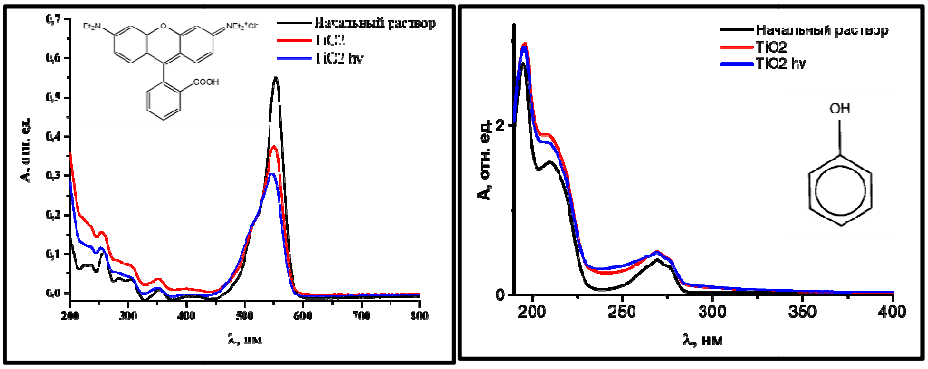


Рис. 3. Спектры фоторазложения родамина Б (а) и фенола (б)

Заключение. Таким образом, дополнительное лазерное облучение при получении диоксида титана методом импульсной лазерной абляции, приводит к уменьшению размеров частиц и, как следствие, увеличению площади удельной поверхности, что способствует увеличению фотокаталитической активности в процессе фоторазложения фенола и родамина Б.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang X., Liu S., Dai Z., He Y., Song X., Tan Z. Titanium Dioxide: From Engineering to Applications // Catalyst. – 2019. – V. 9. – C. 191-223.
2. Noman M.T., Ashraf M.A., Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO_2: a review // Environmental Science and Pollution Research. – 2019. – V. 26. – C. 3262-3291.
3. Fakhrutdinova E.D., Palatova A.V., Svetlichnyi V.A. Structure and Optical Properties of Nanocrystalline Titanium Dioxide Prepared via Pulsed Laser Ablation in Liquid // IEEE Proc. International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices. – 2018. – No 8344990. – C. 3-7.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ СПЛАВА АК7-TiB_2 НА ЕГО СОПРОТИВЛЕНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЮ ПРИ КВАЗИСТАТИЧЕСКОМ И ДИНАМИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ

М.Г. Хмелева, А.Е. Матвеев, Н.И. Кахидзе
Научный руководитель: профессор, д.ф.-м.н. А.Б. Ворожцов
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: khmelmg@gmail.com

INFLUENCE OF AK7-TiB2 ALLOY STRUCTURE ON ITS RESISTANCE TO DEFORMATION IN QUASISTATIC AND DYNAMIC LOADING

M.G. Khmeleva, A.E. Matveev, N.I. Kahidze
Scientific Supervisor: Prof., Dr. A.B. Vorozhtsov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: khmelmg@gmail.com

Abstract. *Experiments were carried out with AK7 aluminum alloy under quasistatic and plane shock-wave loading at normal temperatures. The strain rate and shock compression pressure were varied during the experiments. Alloy modification was carried out by introducing of titanium diboride particles in combination with vibration treatment of the melt.*

Введение. Эффективными методами модифицирования структуры литых алюминиевых сплавов и увеличения их механических свойств являются методы легирования тугоплавкими частицами, которые становятся центрами зародошеобразования при кристаллизации расплава. Наиболее широко применяемыми лигатурами в алюминиевых сплавах является система Al-Ti-B [1, 2]. Композиты Al-TiB_2, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из порошковой смеси Al-Ti-B, имеют большой потенциал применения в качестве лигатур для алюминиевых сплавов [3]. Для равномерного распределения тугоплавких частиц в расплаве применяются внешние физические воздействия (ультразвук, вибрация) [4, 5]. При этом к наиболее экономически выгодному способу относится вибрационная обработка расплава при кристаллизации.

В литературе накоплен значительный опыт исследований управления структурообразованием, в том числе при вводе модификаторов [6, 7]. Однако, вопросы закономерностей изменения структуры и механических свойств алюминиевых сплавов за счет ввода инокуляторов с одновременным воздействием вибрации изучены недостаточно. Целью настоящей работы являлось исследование влияния частиц TiB_2 и вибрационной обработки расплава алюминия на структуру и механические характеристики получаемых сплавов на основе АК7 при квазистатическом и плоском ударно-волновом нагружении.

Экспериментальная часть. В качестве базового материала использовался сплав алюминия марки АК7. Введение и распределение частиц в расплав осуществлялось с использованием лигатур системы 60 масс.% Al и 40 масс.% TiB_2, полученных в режиме безгазового горения порошковых смесей Al-Ti-B [3].

Методика эксперимента по вибрационной обработке и введению лигатур заключалась в следующем: 1 кг сплава АК7 помещали в тигель, находящийся в печи закрытого типа, (температура в

печи составила 750 °С) и выдерживали не менее 4-х часов. Затем тигель извлекли из печи и вводили лигатуру. Для равномерного распределения лигатуры, уменьшения пористости в объеме расплава применяли вибрационную обработку расплава (частота вибрации составляла 60 Гц, амплитуда 0.5 мм) при разливке расплава. Расплав металла выливали при температуре 700 °С в предварительно нагретый кристаллизатор. Для сравнительного анализа был получен сплав, не содержащий частиц TiB_2 при аналогичных условиях. В результате получены плоские отливки двух типов. Была проведена термообработка полученных отливок путем нагревания их до 370°С и выдержки в течение 2 часов с последующим охлаждением в воде. Температура воды составляла 60°С. После закалки отливки подвергались старению при 170°С в течение 4 часов с последующим охлаждением в печи.

Исследование структуры полученных материалов осуществлялось с использованием оптической микроскопии на микроскопе Olympus GX-71. Твердость по Бринеллю измеряли внедрением стального сферического индентора диаметром 5 мм с усилием 250 кг и выдержкой 30 сек [8]. Испытания на одноосное растяжение проводили с помощью машины Instron 3369 при скоростях деформации 0.001 $с^{-1}$, 0.01 $с^{-1}$, 0.1 $с^{-1}$. Для получения информации о количественных характеристиках процессов высокоскоростного деформирования и разрушения исследуемых образцов была проведена серия ударно-волновых экспериментов с непрерывной регистрацией профилей скорости свободной поверхности при помощи лазерного интерферометра VISAR [9]. Плоское ударное сжатие образцов диаметром 50 мм и толщиной 2.1±0.05 мм и 8±0.05 мм осуществляли путем прямого соударения с плоскими алюминиевыми (2±0.05 мм) или медными (1.45±0.05 мм) ударниками, метаемых в диапазоне скоростей от 270 м/с до 350 м/с, при этом давление ударного сжатия составляло от 1.3 ГПа до 3.5 ГПа. Эксперименты проведены на газовой пушке с диаметром ствола 50 мм.

Результаты. Проведено исследование микроструктуры сплава в литом состоянии, а также образцов после обработки вибрацией без частиц и с частицами TiB_2. В процессе вибрационной обработки расплава произошли значительные структурные изменения, выраженные в уменьшении среднего размера зерна до 180 мкм по сравнению с исходным сплавом АК7 (449 мкм). Воздействие частиц TiB_2 и вибрационной обработки расплава привело к снижению зерна до 140 мкм.

Результаты измерения твердости образцов по Бринеллю до/после вибрационной обработки показали, что обработка расплава вибрацией привела к росту твердости сплава АК7 с 33 до 87 HB. Введение частиц TiB_2 в сочетании с вибрационной обработкой не приводит к изменениям твердости сплава, которая составила 86 HB.

Результаты испытаний на одноосное растяжение образцов показали, что с увеличением скорости деформации с 0.001 $с^{-1}$ до 0.1 $с^{-1}$ произошло увеличение условного предела текучести со 133 до 212 МПа, предела прочности с 207 до 235 МПа и снижение пластичности с 0.011 до 0.007 у сплава без частиц после вибрационной обработки. Модифицирование сплава АК7 диборидом титана позволило увеличить предел текучести, предел прочности и пластичность сплава при скорости деформации 0.001 $с^{-1}$ с 133 до 150 МПа, с 207 до 265 МПа и с 0.011 до 0.016, соответственно.

Результаты исследования динамических свойств сплава АК7 при скоростях деформирования свыше 10^4 $с^{-1}$ продемонстрировали, что наибольшее значение динамического предела упругости (σ_{HEL}) ~391 МПа и откольной прочности (σ_{sp}) ~878 МПа достигалось в образцах сплава без частиц, обработанного только путем вибрационного воздействия. Эти значения практически в 7 раз больше по

сравнению с исходными литыми образцами, у которых σ_{HEL}~55 МПа и σ_{sp} ~129 МПа. Введение частиц в расплав и его вибрационная обработка привели к уменьшению динамического предела упругости до 279 МПа по сравнению со сплавом без частиц. Также необходимо отметить общее снижение откольной прочности, которая составила 570 МПа.

Заключение. Установлено, что обработка расплава вибрацией привела к снижению среднего размера зерна со 449 мкм до 180 мкм. Введение СВС-лигатур с частицами диборида титана в расплав совместно с вибрационной обработкой расплава привело к снижению зерна до 140 мкм. Установлено, что вибрационная обработка расплава привела к увеличению твердости сплава с 33 до 87 HB. Введение частиц диборида титана с последующей вибрационной обработкой расплава не приводит к изменениям твердости сплава. Наибольшие прочностные характеристики при плоском ударно-волновом деформировании получены на образцах сплава, обработанного с помощью вибрации: динамический предел упругости и откольная прочность достигали 878 и 391 МПа, соответственно. Введение частиц диборида титана в расплав совместно с вибрационной обработкой расплава привело к уменьшению динамического предела упругости до 279 МПа и откольной прочности до 570 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 19-38-50066/19 мол_нр с использованием оборудования Московского регионального взрывного центра коллективного пользования РАН. Матвеев А.Е. выражает благодарность за финансовую поддержку гранта Президента РФ (№ МК-506.2019.8) для изучения влияния TiB_2 на свойства сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greer A.L., Cooper P.S., Meredith M.W., Schneider W., Schumacher P., Spittle J.A., Tronche A. Grain refinement of aluminum alloys inoculation // Advanced Engineering Materials. – 2003. – Т. 5(1□2). – С. 81–91.
2. Fan Z. et al. Grain refining mechanism in the Al/Al–Ti–B system // Acta Materialia. – 2015. – Т. 84. – С. 292-304.
3. Zhukov I.A., Promakhov V.V., Matveev A.E., Platov V.V., Khrustalev A.P., Dubkova Y.A., Vorozhtsov S.A., Potekaev A.I. Principles of structure and phase composition formation in composite master alloys of the Al-Ti-B/B4C systems used for aluminum alloy modification // Russ. Phys. J. – 2018. – Т. 60. – С. 2025–2031.
4. Kotadia H.R., Qian M., Eskin D.G., Das A. On the microstructural refinement in commercial purity Al and Al-10 wt % Cu alloy under ultrasonication during solidification // Materials & Design. – 2017. Т. 132. – С. 266-274.
5. Vorozhtsov S., Kudryashova O., Promakhov V., Dammer V., Vorozhtsov A. Theoretical and Experimental Investigations of the Process of Vibration Treatment of Liquid Metals Containing Nanoparticles // JOM. – 2016. – Т. 68., № 12. – С. 3094–3100.
6. Sritharan T., Li H. Influence of titanium to boron ratio on the ability to grain refine aluminium-silicon alloys // Journal of Materials Processing Technology. – 1997. – Т. 63. – С. 585–589.
7. Casari D., Merlin M., Garagnani G.L. A comparative study on the effects of three commercial Ti–B-based grain refiners on the impact properties of A356 cast aluminium alloy // Journal of Materials Science. 2013. – Т. 48., № 12. – С. 4365–4377.
8. ASTM E10:2017 Standard Test Method for Brinell Hardness of Metallic Materials.
9. Barker L.M., Hollenbach R.E. Laser Interferometer for Measuring High Velocities of Any Reflecting Surface // J. Appl. Phys. – 1972. – Т. 43. – С. 4669.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИКРОКАПСУЛ, ОСАЖДЕННЫХ НА Ti6Al4V СКЭФФОЛДЫ, ПОДГОТОВЛЕННЫЕ ПО ТЕХНОЛОГИИ ТРЕХМЕРНОГО ПРОТОТИПИРОВАНИЯ

Е.А. Чудинова, А.П. Волкова, М.А. Сурменева
Научный руководитель: с. н. с., к.ф.-м.н. М.А. Сурменева
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050
E-mail: e_chudinova93@mail.ru

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF MICROCAPSULES DEPOSITED ON Ti6Al4V SCAFFOLDS PREPARED BY THREE-DIMENSIONAL PROTOTYPING TECHNOLOGY

E.A. Chudinova, A.P. Volkova, M.A. Surmeneva
Scientific Supervisor: Associate Professor, Dr. M.A. Surmeneva
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: e_chudinova93@mail.ru

Abstract. *The work studied the properties of capsules with dexamethasone by diameter 2.19±0.50 μm, deposited on titanium alloy Ti6Al4V scaffolds. Energy dispersive analysis confirmed the presence of substrate elements and microcapsules on the surface of the scaffolds. SEM micrographs showed a uniform distribution of capsules on the surface of the Ti6Al4V scaffolds in case with different concentrations. The wettability data demonstrates a decrease of the contact angle after deposition of 200 and 400 μl of capsules on the scaffold in two and eight times, respectively, in compare with scaffold without modification, which indicates surface hydrophilization.*

Введение. Несмотря на разнообразие материалов, используемых для замены утраченных костных тканей, применяемые в настоящее время монолитные имплантаты имеют ограниченный срок службы, выходя из строя до конца естественной продолжительности жизни пациента [1]. Например, современные ортопедические имплантаты обычно имеют недостаточный начальный рост кости на их поверхности и / или плохое поддержание здоровой соседней кости в течение длительных периодов времени. Такие проблемы, вызванные плохой остеоинтеграцией имплантированного устройства, могут привести к потере кости, ослаблению имплантата и, в итоге, к его повреждению [2]. Многочисленные исследования подтверждают увеличение продолжительности службы заменителя кости в случае функционализации его поверхности, направленную на придание биосовместимых свойств [3]. В данной работе предложено модифицирование скэффодов, пористых титановых матриц, кальций карбонатными капсулами, выполняющими двойную функцию – биоактивация поверхности и загрузка лекарственного препарата в капсулы. Проведен ряд экспериментов по оценке перспективности использования полученных материалов в биомедицинских целях, с использованием в качестве модельного терапевтического агента – противовоспалительного препарата дексаметазона.

Экспериментальная часть. Материалом исследования послужили скэффолды на основе титанового сплава Ti6Al4V, приготовленные методом трехмерного прототипирования с использованием плавки электронным пучком на установке ARCAM A2 EBM® (Швеция). Первая стадия заключалась в загрузке порошка, далее

осуществлялась откачка до давления 10^{-4} Па, плавление производилось при температуре 730º С в течение 8 часов, энергия пучка составляла 60 кВ, мощность – 2,5 кВт, диаметр электронного пучка – 0,1-0,2 мм.

В качестве ядер для капсул были синтезированы микрочастицы кальций карбоната (CaCO3), способствующего увеличению сорбционной способности загружаемого компонента - дексаметазона. Формирование оболочки ядер осуществлялось методом послойной адсорбции противоположно заряженных полимеров - полиалиламина гидрохлорида (PAH) и полистиролсульфоната натрия (PSS). Далее скэффолды погружались в суспензию с синтезированными микрокапсулами разной концентрации 200 и 400 мкл, в шейкер на полтора часа.

Результаты. СЭМ-изображения продемонстрировали сферическую форму синтезированных капсул диаметром 2,19±0,50 мкм (рис.1А). Согласно микрофотографиям, осажденные капсулы имеют однородное распределение по всей поверхности скэффолда (рис.1Б, В). Стоит отметить, что с увеличением концентрации капсул прослеживается более плотное распределение частиц, однако это не способствует образованию крупных агломераций (рис.1В).

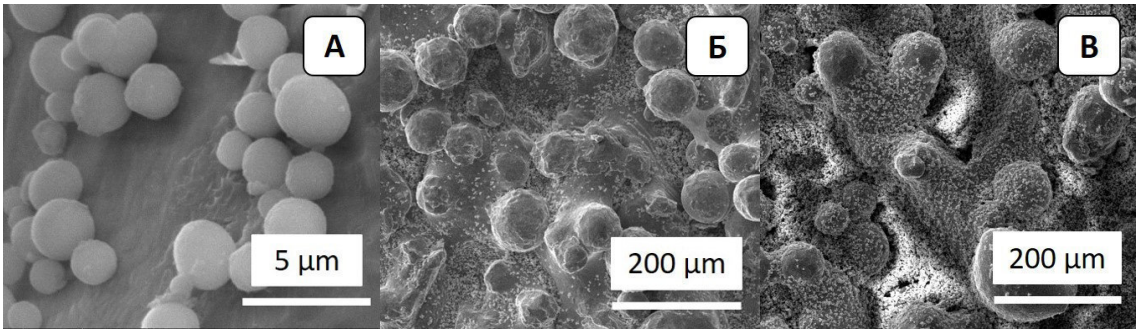


Рис. 1. Микрофотографии капсул с дексаметазоном (А), Ti6Al4V скэффолд, модифицированный микрокапсулами с дексаметазоном концентрациями 200 мкл (Б) и 400 мкл (В)

Химический анализ поверхности идентифицировал наличие элементов подложки и нанесенных микрокапсул на поверхности скэффолда.

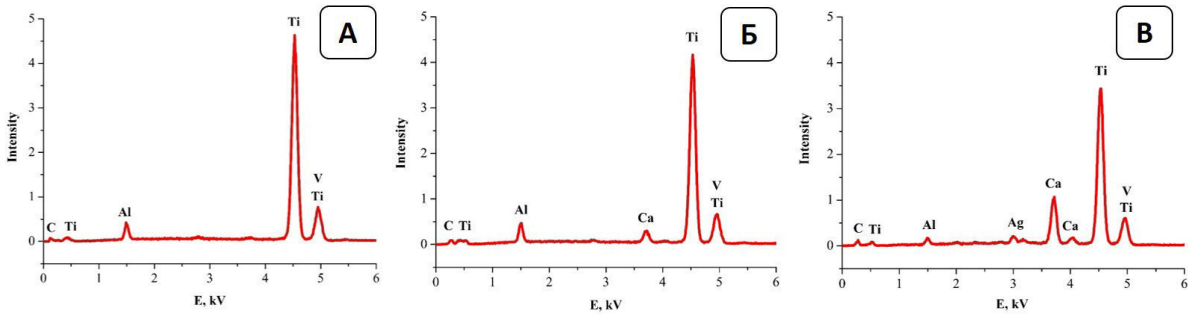


Рис. 2. Элементный состав Ti6Al4V скэффолда без обработки (А), Ti6Al4V скэффолда, модифицированного микрокапсулами с дексаметазоном концентрациями 200 мкл (Б) и 400 мкл (В)

Методом УФ спектроскопии была определена концентрация дексаметазона в эталонном растворе и в супернатанте после синтеза ядра, что позволило определить эффективную загрузку для препарата - 36%.

Данные смачивания поверхности, косвенно характеризующего биосовместимость, показали снижение контактного угла после модифицирования поверхности, как в случае осаждения микрокапсул концентрацией 200 мкл (с 95,94±0,85º до 62,58±0,64º), так и при увеличении концентрации капсул вдвое угол смачивания снизился до 12,82±0,53º. Таким образом, функционализация поверхности привела к гидрофилизации. Отмечается, что гидрофильная поверхность является оптимальной для адгезии, миграции и дифференцировки клеток на биоматериале [4].

Таблица 1

Контактный угол смачивания поверхности

Тип образцов	Контактный угол, º
Ti6Al4V	95,94±0,85
Ti6Al4V + 200 мкл дексаметазона	62,58±0,64
Ti6Al4V + 400 мкл дексаметазона	12,82±0,53

Заключение. Таким образом, в данной работе были определены свойства и эффективность загрузки полученных частиц лекарственным препаратом – дексаметазоном. Проведенные исследования показали, что модифицирование поверхности капсулами способствует однородному их распределению на скэффолде, а также приводит к гидрофилизации поверхности, что может продемонстрировать положительные результаты в ходе проведения клеточных экспериментов. Данное предположение станет предметом дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Р.А. Сурменеву и А.В. Коптюгу за помощь в подготовке и исследовании тестируемых образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balasundaram G., Webster T. J. An overview of nano□polymers for orthopedic applicationsMacromolecular bioscience. – 2007. – Т. 7., №. 5. – С. 635-642.
2. Bozic K. J., Kurtz S. M., Lau E., Ong K., Vail T. P., Berry D. J. The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States. JBJS, 91(1), 128-133.The epidemiology of revision total hip arthroplasty in the United States //JBJS. – 2009. – Т. 91., №. 1. – С. 128-133.
3. Janson O., Gururaj S., Pujari-Palmer S., Ott M. K., Strømme M., Engqvist H., Welch, K. Titanium surface modification to enhance antibacterial and bioactive properties while retaining biocompatibility //Materials Science and Engineering: C. – 2019. – Т. 96. – С. 272-279.
4. Kim M. S., Shin Y. N., Cho M. H., Kim S. H., Kim S. K., Cho Y. H., Lee, H. B. Adhesion behavior of human bone marrow stromal cells on differentially wettable polymer surfaces //Tissue engineering. – 2007. – Т. 13., №. 8. – С. 2095-2103.

ОЦЕНКА ПРИМЕНИМОСТИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КАПСУЛ НА ОСНОВЕ ВАТЕРИТА ДЛЯ ДОСТАВКИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА В КЛЕТКИ МЛЕКОПИТАЮЩИХ

Д.О. Шарко, М.Д. Лебедев, А.В. Захорольная
Научный руководитель: м.н.с., Я.В. Тараканчикова
Санкт-Петербургский Академический университет им. Ж.И. Алфёрова,
Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Хлопина, д. 8, 194021
E-mail: daryasharko29@gmail.com

APPLICABILITY ESTIMATION OF POLYELECTROLYTE CAPSULES BASED ON VATERITE FOR GENETIC MATERIAL DELIVERY IN MAMMAL CELLS

D.O. Sharko, M.D. Lebedev, A.V. Zahorolnaya
Scientific Supervisor: researcher, Y.V. Tarakanchikova
St. Petersburg Academic University, Russia, Saint Petersburg, Khlopina str. 8, 194021
E-mail: daryasharko29@gmail.com

Abstract. *Polyelectrolyte (PE) capsules are a promising way to deliver biologically active substances into cells. In this work, PE capsules with different properties were obtained. The possibility of various biologically active substances immobilization and further uptake of capsules by cells was revealed.*

Введение. В настоящее время контролируемая доставка биологически активных веществ (БАВ) в клетки *ex vivo* является серьезным препятствием на пути лечения различных типов заболеваний, в том числе генетических. Основными проблемами в этой области можно назвать трудность плотной упаковки активного вещества (упаковка без крупных пор, способная задерживать вещества с различными молекулярными массами), отсутствие специфического действия препарата и средств доставки на ткани и органы человека. Решением этих проблем может стать создание систем молекулярной доставки, позволяющих изолировать биологически активные вещества (БАВ) от окружающей среды с целью их доставки [1]. На данный момент существуют несколько вариантов подобных систем, например, липосомы, вирусы, неспособные к репликации. Существующие системы имеют ряд существенных недостатков: риск возникновения цитопатических эффектов и мутагенеза, малая емкость для доставки больших объемов БАВ, а также их неуниверсальность (трудоемкая оптимизация состава и структуры капсулы для каждого инкапсулируемого соединения). В нашей работе в качестве перспективного средства доставки были использованы полимерные мультислойные капсулы, дизайн которых учитывает перечисленные проблемы липосомальных систем доставки. Капсулы могут быть получены при помощи постадийного нанесения полимерных противоположно заряженных молекул (полиэлектролитов – полианионов и поликатионов) на поверхность частиц и последующего растворения ядра (темплата) [2]. Интерес представляет изучение поглощения различными клетками организма капсул данной структуры для определения граничных условий использования данной системы доставки и направлений её модификации. Целью данной работы является разработка полимерных мультислойных капсул различных размеров и упаковка в них БАВ для изучения возможности их дальнейшей доставки в клетки.

Материалы и методы. Частицы карбоната кальция $CaCO_3$ со структурой ватерита синтезировали методом соосаждения по двум различным методикам. Для синтеза микронных частиц использовали 1М

растворы $CaCl_2$ и Na_2CO_3 в воде, а затем проводили отмывку водой от непрореагировавших солей и фиксацию структуры ватерита нанесением первого слоя полиэлектролита. Для синтеза субмикронных частиц использовали 0,33М растворы $CaCl_2$ и Na_2CO_3 в смеси вода : этиленгликоль=1:5, проводили отмывку этанолом и водой. После синтеза темплатов поочередно наносили противоположно заряженные слои полиэлектролитов: ПСС (полистиролсульфонат натрия), в качестве полианиона, и ПАА (полиаллиламин гидрохлорид), в качестве поликатиона, или, БСА (бычий сывороточный альбумин) и дубильная кислота, соответственно. В результате были получены темплаты, покрытые полимерами (Core/Shell). Затем, растворяли ядра ватерита добавлением 0,2М ЭДТА и получали полые полимерные капсулы (Shell). Инкапсуляция БАВ была проведена двумя методами: либо на стадии синтеза частиц $CaCO_3$ (БАВ оказываются в порах ватерита), либо вместо одного из полиэлектролитных слоев. В качестве модели БАВ использовали конъюгат флуоресцеина с БСА (FITC/BSA), конъюгат родамина с БСА (Rh/BSA), деринат в качестве модельной молекулы ДНК, а также плазмиду, кодирующую желтый флуоресцентный белок. Измеряли размеры полученных частиц и проверяли качество нанесения слоев методом лазерной корреляционной спектросокпии. Микрофотографии частиц Core/Shell и Shell были получены на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ). Для оценки эффективности загрузки молекул дерината в капсулы использовали метод гель-электрофореза в агарозном геле.

Результаты и обсуждение. Получены два типа частиц на основе модельных полиэлектролитов ПСС/ПАА: с внедрением в них FITC/BSA, Rh/BSA – для изучения способности капсул удерживать БАВ во внутренней сфере и в оболочке. Получены два типа частиц на основе биоразлагаемых полиэлектролитов БСА/Дубильная кислота: с внедрением дерината в ядро – для изучения способности капсул удерживать более мелкие ДНК во внутренней сфере капсул, с внедрением плазмиды между слоями полиэлектролитов – для изучения способности клеток поглощать капсулы. На рисунке 1 (а) и рисунке 2 (а) представлены сферические пористые частицы $CaCO_3$, что говорит о получении ватерита, а не другой полиморфной модификации. Частицы получились заданных размеров. По СЭМ микрофотографиям частиц Shell (рисунок 1 (б) и рисунок 2 (б)), можно говорить о получении полых капсул. Карбонат кальция растворен, а капсулы слиплись из-за отсутствия воды между ними и внутри оболочек, но их размеры и форма сохранились.

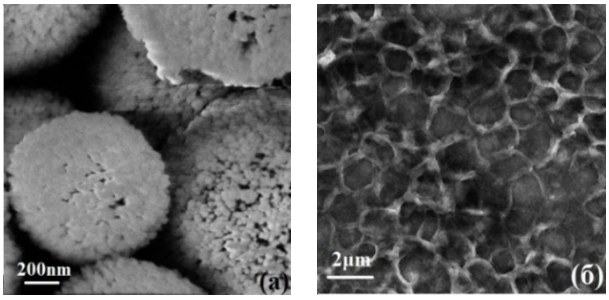


Рис. 1. СЭМ-изображение микронных частиц (а) с темплатом Core/Shell, (б) без темплата Shell

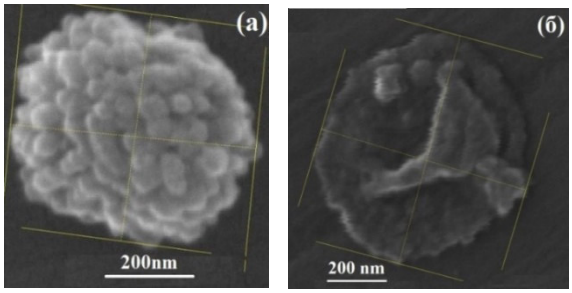


Рис. 2. СЭМ-изображение субмикронных частиц (а) с темплатом Core/Shell, (б) без темплата Shell

На рисунке 3 можно заметить изменение потенциала в зависимости от типа наносимого электролита (ПСС – при pH=7 имеет отрицательный заряд, ПАА – положительный).

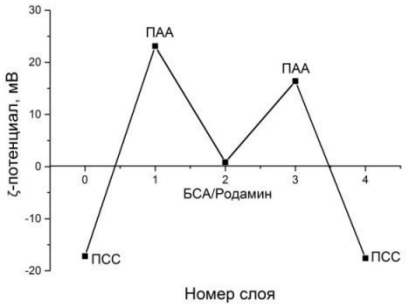


Рис. 3. Распределение ζ-потенциала слоев полиэлектролитов ПСС и ПАА, с внедрением конъюгата родамина с БСА

Частицы после нанесения БАВ имеют нейтральный заряд. Связывание между ПАА и БАВ происходит за счет адсорбции. Помимо этого, было проведено электрофоретическое исследование, из которого следует, что молекулы дерината задерживаются после нанесения второго слоя полиэлекролита в микронных частицах (получена концентрация дерината 31 нг/мкл от 40 нг/мкл в синтезе). Следов дерината не было обнаружено в субмикронных частицах, что говорит о том, что деринат не удерживается в порах субмикронных частиц при первой промывке. Это связано с малой растворимостью дерината в этиленгликоле, по причине которой, деринат не успел войти в поры частиц ватерита в процессе синтеза и вымылся при отмывке водой. При дальнейших экспериментах с клетками линии HER 239 и нашими капсулами, с внедренной плазмидой, выяснилось, что клетки поглощают субмикронные капсулы интенсивнее, чем наноразмерные, эксперименты с которыми проводились научной группой ранее.

Заключение. Получены полимерные мультислойные капсулы двух размеров (1–2 мкм и 400–600 нм). Показано, что слои полиэлектролитов наносятся равномерно (ζ-потенциал менялся в диапазоне от -18 до 23 мВ), а упаковка в них БАВ плотная (в случае упаковки БАВ в ядро микронных частиц удерживается около 80% молекул) и не позволяет им покидать капсулы до поглощения их клетками. В экспериментах с клетками подтвердилось, что степень захвата клетками субмикронных частиц выше, чем степень захвата наноразмерных частиц, полученных группой ранее.

Работа выполнена в рамках Алферовской Зимней школы, проведенной 27 января – 1 февраля 2020 г. в Академическом университете им. Ж.И. Алферова, г. Санкт-Петербург.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zyuzin M.V., Timin A.S., Sukhorukov G.B. Multilayer Capsules Inside Biological Systems: State-of-the-Art and Open Challenges // Langmuir. – 2019. – V. 35. – P. 4747−4762.
2. Bahrom H., Goncharenko A.A., Fatkhutdinova L.I., et.al. Controllable synthesis of calcium carbonate with different geometry: comprehensive analysis of particles formation, their cellular uptake and biocompatibility // ACS Sustainable Chem. Eng. – 2019. – V.7., N.23. – P.19142-19156.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова
Научный руководитель: н.с. К.Б. Кривцова
Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050
E-mail: ens14@tpu.tu

RESEARCH OF THE EFFECT OF PORPHYRINS ON THE STABILITY OF THE OIL DISPERSION SYSTEM

E.N. Shatova, K.B. Krivtsova
Scientific Supervisor: researcher K.B. Krivtsova
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ens14@tpu.tu

Abstract. *In this study, we allocated asphaltenes from the oil of Poselkovoy, Yasnoye and Snezhnoye fields using the "cold" Golde method. Metalloporphyrins were isolated with concentrated sulfuric acid, followed by demetallization of porphyrins. Porphyry extracts were analyzed. The spectra of porphyrin extracts were revealed.*

Введение. На протяжении длительного времени черное золото по ряду причин приковывает к себе особое внимание исследователей всего мира. Нефть содержит различные группы соединений: основу составляет смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, также присутствуют гетеропроизводные: кислород-, серо- и азотсодержащие соединения и некоторые другие вещества. Одной из наиболее важных групп являются азотистые соединения, которые в большей степени сосредотачиваются в тяжёлых остатках. Основными и главными представителями азотсодержащих соединений являются порфирины. Порфирины — это тетрапиррольные соединения, производные порфина, образованного четырьмя пиррольными ядрами. Они оказывают большое влияние на нефтяную дисперсную систему. Порфирины, обладая свойствами поверхностно-активных веществ, уменьшают поверхностное натяжение системы, тем самым уменьшая смачиваемость и повышая нефтеотдачу пласта. Таким образом, чем больше концентрация порфиринов в нефти, тем легче и менее затратно будет извлечение нефти из коллектора.

Природный источник металлпорфиринов – это тяжелая нефть, которая содержит большое количество асфальтенов и смол. Металлпорфирины можно экстрагировать из нефти, но в данном случае в экстракт попадет углеводородная и гетероатомная часть, которая в дальнейшем затруднит их исследование. По этой причине металлпорфирины выделяют из асфальтенов и смол, поскольку в них сконцентрирована основная масса порфиринов, что позволяет получить чистые экстракты порфиринов.

На сегодняшний день, порфирины – это единственные идентифицированные металлсодержащие нефтяные компоненты. Выделяют нефти ванадиевого типа (V > Ni) и никелевого типа (Ni > V). Ванадиевые порфирины в нефти содержатся в количестве 10^{-5}-10^{-2} масс.%, никелевые 10^{-4}-10^{-3} масс.%.

Наиболее интересным и актуальным является вопрос выделения металлпрофириновых компонентов. Так, концентрация металлов, содержащихся в порфириновых компонентах нефти отдельных месторождений, может быть настолько высока, что её сравнивают с содержанием этих же металлов в рудах [1].

Цель работы – исследовать влияние порфиринов на тяжёлое нефтяное сырьё.

Материалы и методы исследования. В качестве объекта исследования была выбрана нефть Поселкового, Ясного и Снежного месторождений. Физико-химические характеристики нефтей представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические характеристики объектов исследования

Показатели	**Объект**		
	Нефть Поселкового месторождения	Нефть Снежного месторождения	Нефть Ясного месторождения
Плотность, кг/м^3			
при 20 °С	917,60	922,70	929,40
при 50 °С	897,60	901,80	908,30
Кинематическая вязкость, мм^2/с:			
при 20 °С	326,27	331,94	339,76
при 50 °С	47,24	52,50	58,22
Массовая доля асфальтенов, % мас.	1,10	2,99	3,74
Массовая доля смол, % мас.	7,82	8,47	10,35
Массовая доля масел, % мас.	91,08	88,54	85,91

Для выделения порфиринов был выбран метод кислотного концентрирования (обработка сырья с помощью концентрированной серной кислоты).

При облучении ультрафиолетовым светом растворов порфиринов в органических растворителях они испускают интенсивное флуоресцентное свечение (рис. 1).

Рис. 1. Внешний вид порфиринов при облучении УФ-излучением

Полученные первичные бензольные экстракты порфиринов исследовали с помощью УФ – спектроскопии. Затем, бензольные экстракты порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии. Колонку 30×1,5 см заполняли силикагелем марки АСКГ и пропитывали бензолом. Разделение порфиринов на фракции по колонке хорошо заметно благодаря их разной окраске. На выходе из колонки отбирали аликвоты. Далее полученные фракции анализировали на спектрофотометре «Sprecord UV-VIS» от 420 до 650 нм.

Результаты. Для всех экстрактов нефтей зарегистрировано наличие двух полос поглощения разной степени интенсивности при 530 и 570 нм металлопорфиринов (рис. 2).

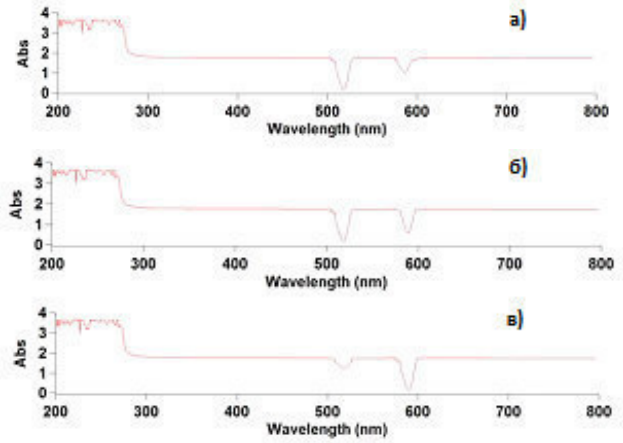


Рис. 2. УФ-спектры а) порфиринов Поселкового месторождения; б) порфиринов Снежного месторождения; в) порфиринов Ясного месторождения

Видно, что на каждом из спектров присутствуют характерные для никелевых и ванадиевых порфиринов полосы поглощения. Так, нефти Поселкового и Снежного месторождений являются нефтями никелевого типа, а нефть месторождения Ясного – ванадиевого.

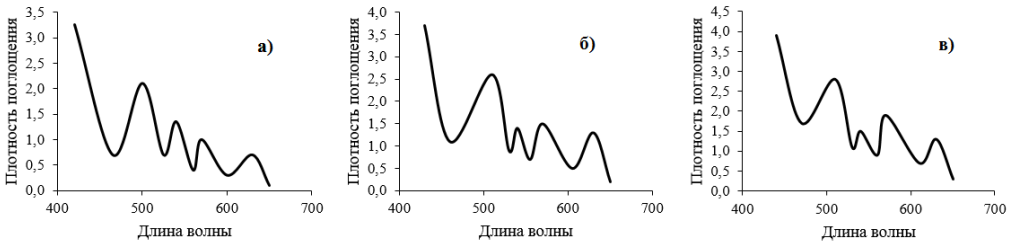


Рис. 3. Электронные спектры порфиринов: а) Поселкового месторождения, б) Снежного месторождения, в) Ясного месторождения

По результатам спектрального анализа видно, что присутствуют полосы, которые характерны для свободных порфириновых оснований (рис. 3). Таким образом, метод кислотного концентрирования является весьма эффективным и позволяет достичь практически полной деметаллизации сырья.

Заключение. Количество металлпорфиринов в тяжёлом нефтяном сырье и в их смолисто-асфальтовой части обычно выше по сравнению с лёгкой нефтью. Процесс выделения металлопорфиринов из тяжёлого сырья и нефтяных остатков позволит оптимизировать процессы переработки нефти, а также получать порфириновые концентраты, что в свою очередь делает этот этап не только эффективным, но и экономически выгодным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Симонян Г.С. Эндогенное образование ванадиевых руд и нафтидов // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – №5, ч.2 – С. 273–275.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ И КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТАЛИ

И.Н. Шевченко, М.Е. Егамкулов, Л. Цзя
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Лямина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 634050
E-mail: Yegamkulov@mail.ru

EVALUATION OF THE EFFECTIVENESS OF METAL NANOPARTICLES AS CORROSION INHIBITORS FOR NANOSTRUCTURED AND COARSE-GRAINED STEEL

I.N. Shevchenko, M.E. Egamkulov, L. Jia
Scientific Supervisor: PhD G.V. Lyamina
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: Yegamkulov@mail.ru

Abstract. *The article considers the evaluation of the effectiveness of metal nanoparticles such as zirconium oxide and alumina nanoparticles in organic compounds (polyethylene glycol) as corrosion inhibitors for coarse-grained and nanostructured steel in an aggressive environment.*

Введение. Коррозия является неотъемлемой проблемой, которая встречается во многих аспектах жизни. Коррозия может не только принести огромные убытки для промышленности, но и поставить под угрозу безопасность жизни и имущества людей.

Для повышения коррозионной стойкости металлов было разработано много способов, например, добавление пассивного элемента из сплава, нанесение ингибиторов, нанесение защитного покрытия и т.д. Среди различных методов, использование новых структур, таких как монокристаллический (МК), нанокристаллический (НК), микрокристаллический (МК) и аморфный материалы, для замены традиционных литых сплавов дает положительные результаты в увеличении коррозионной стойкости металлов и сплавов [1]. В настоящее время нанокристаллизация является полезным способом улучшения характеристик материалов. Согласно классическому закону Холла-Петча уменьшение зерна приводит к упрочнению материала, но также и к увеличению его активной поверхности, что в свою очередь во многих случаях сказывается на химической активности материала. В этом случае для предотвращения усиления протекаемых коррозионных процессов можно использовать специальные ингибиторы коррозий на основе наночастиц оксидов металлов в составе органических соединений.

Целью данной работы является оценка влияния ингибиторов на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ-200) с добавлением наночастиц металлов (ZrO_2, Al_2O_3) на коррозионные свойства крупнокристаллической (КК) и наноструктурированной (НС) стали на примере 12Х18Н10Т (рис.1).

Экспериментальная часть. Для приготовления ингибитора использовали нанопорошки ZrO_2 и Al_2O_3, которые получали на установке Nanospray Drying B-90, по методике, описанной в работе [2].

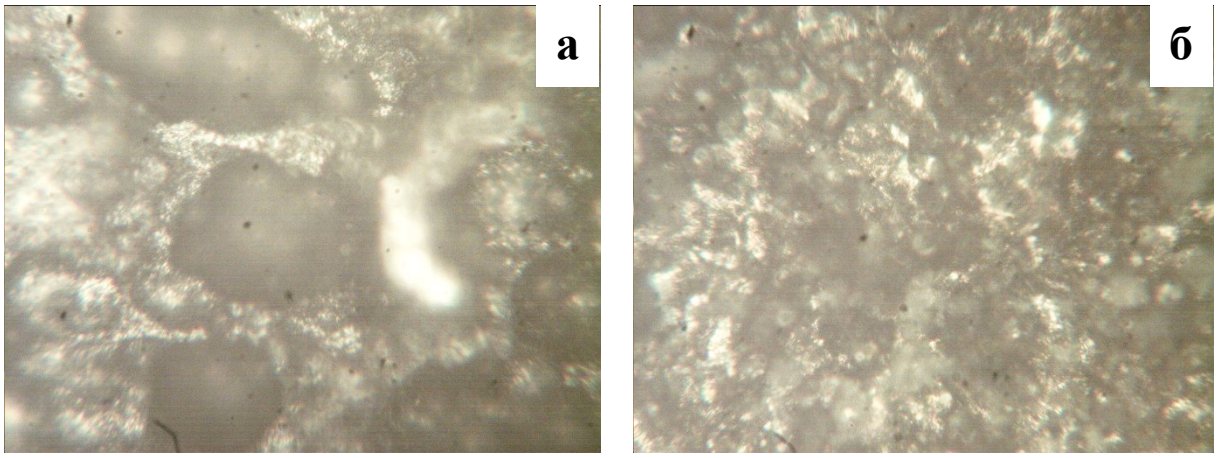


Рис. 1. Образцы стали марки 12Х18Н10Т: а – КК, б – НС

Перед испытанием образцы были выдержаны в 10% растворе полиэтиленгликоля (ПЭГ-200) и ПЭГ-200 с наночастицами ZrO_2 и Al_2O_3 (C = 0,1 % масс.) в течение 5 минут. Полученный раствор ингибитора предварительно обрабатывали в УЗ ванне на минимальной мощности.

Результаты. Было исследовано влияние агрессивной кислой (смеси азотной и соляной кислот) на потерю массы в ней образцов, обработанных и необработанных ингибитором на основе тиомочевины и ПЭГ-200 (рис.1, *а*). Такие же исследования были проведены при обработке металлов в растворах ингибиторов, после воздействия УЗ (рис. 1, *б*).

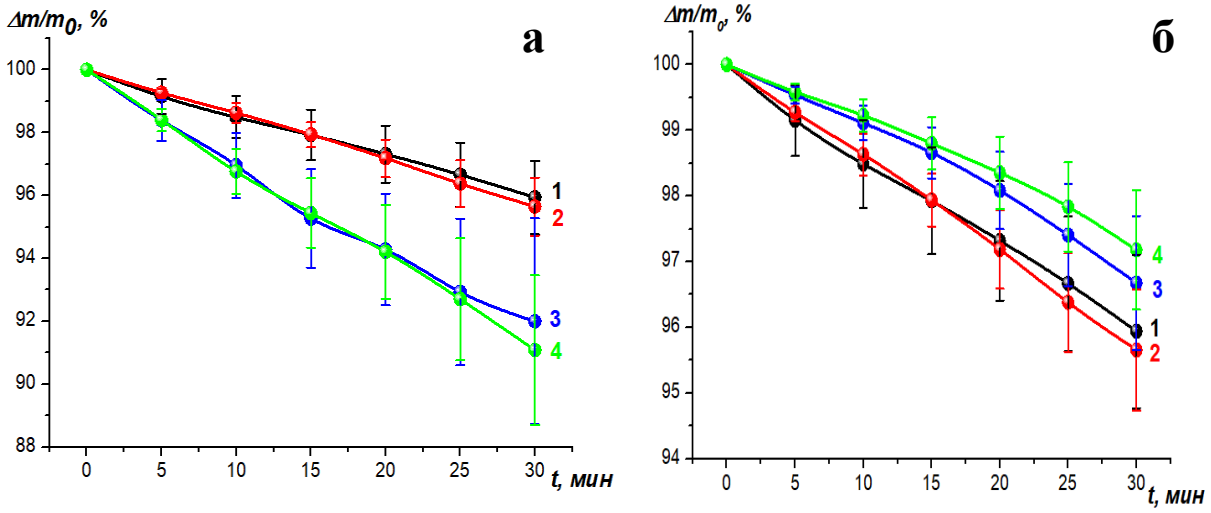


Рис. 2. Потеря массы КК стали 12Х18Н10Т в смеси кислот HCl и HNO_3 с УЗ-обработки (б) и без обработки (а): 1 – образец до обработки; 2 – образец после выдержки в ПЭГ-200; 3 – образец после выдержки в ПЭГ-200 с НЧ ZrO_2; 4 – образец после выдержки в ПЭГ-200 с НЧ Al_2O_3

График зависимости потери массы КК стали в смеси кислот не демонстрируют эффективность применяемых ингибиторов (рис.1, *а*). Возможно это связано со смыванием наночастиц с поверхности образцов в растворе, а не с потерей основного металла. Дополнительная УЗ-обработка ингибитора улучшает коррозионную устойчивость, о чем свидетельствует меньшая потеря массы стали на протяжении всего эксперимента (рис. 1б). Вероятней всего подобный эффект связан с увеличением дисперсности НЧ в растворе ингибитора и предотвращения агломерации, что способствует, во-первых,

увеличению адсорбционных свойств НЧ ZrO_2 и Al_2O_3, во-вторых, уменьшению эффекта диффузии частиц в раствор с поверхности металла.

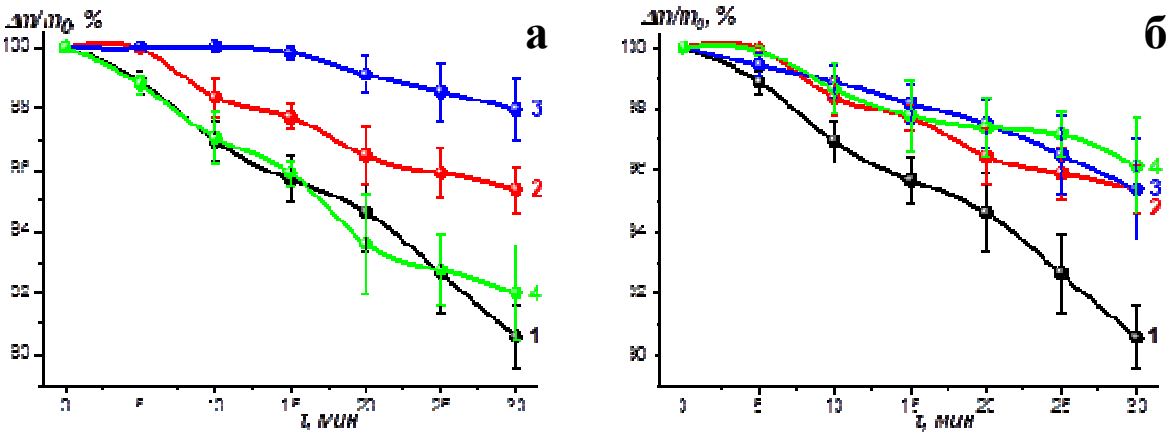


Рис. 3. Потеря массы НС в смеси кислот HCl и HNO_3 с УЗ-обработкой (б) и без (а): 1 – образец до обработки; 2 – образец после выдержки в ПЭГ-200; 3 – образец после выдержки в ПЭГ-200 с НЧ ZrO_2; 4 – образец после выдержки в ПЭГ-200 с НЧ Al_2O_3

На рис. 2, *а* представлены результаты такого же, как и для крупнокристаллического материала эксперимента, полученные для наноструктурированной стали. Следует отметить, что необработанный образец НС металла имеет значительно меньшую коррозионную устойчивость, по сравнению с крупнокристаллическим состоянием, так как потеря массы за 30 минут достигает 10 %. Сталь, обработанная ингибитором, содержащим, НЧ ZrO_2 (рис. 3, *а*, кривая *3*) демонстрирует лучшую коррозионную стойкость, по сравнению с образцом, обработанным в растворе с НЧ Al_2O_3 (рис. 3, *а*, кривая *4*). Также следует отметить, что ингибитор эффективнее срабатывает для наноструктурированного состояния. Видимо мелкий размер зерна способствует лучшей адгезии наночастиц ингибитора. Использование предварительной обработки ингибитора ультразвуком обуславливает эффективность использования НЧ оксида алюминия в качестве ингибитора.

Заключение. Использование УЗ-обработки ингибитора коррозии КК стали в 2,5 раза повышает его эффективность в случае НЧ ZrO_2 и в 3 раза НЧ для Al_2O_3. Для НС использование УЗ обработки ингибитора менее эффективно и проявляется, в основном для раствора ПЭГ – НЧ Al_2O_3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu L., Li Y., Wang F. Electrochemical Corrosion Behavior of Nanocrystalline Materials—a Review // Journal of Materials Science and Technology. – 2010. – Vol. 26(1) – P. 1-14.
2. Lyamina G., Ilela A., Khasanov O., Petyukevich M., Vaitulevich E. Synthesis of Al_2O_3-ZrO_2 powders from differently concentrated suspensions with a spray drying technique AIP Conference Proceedings. — 2016. — Vol. 1772: Prospects of Fundamental Sciences Development (PFSD-2016). — [020011, 6 p.]. http://dx.doi.org/10.1063/1.4964533 http://earchive.tpu.ru/handle/11683/35022

ТЕХНОЛОГИЯ СОЗДАНИЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ХРОМА (VI)

А.Ю. Шибаев, К.Ю. Новолоков
Научный руководитель: доцент, к.х.н. В.В. Шелковников
Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36, 634050
E-mail: alex941g@gmail.com

TECHNOLOGY OF CREATION OF A POTENTIOMETRIC SENSOR FOR DETERMINING THE CONTENT OF CHROMIUM (VI)

A.Yu. Shibaev, K.Yu. Novolokov
Scientific Supervisor: Ph.D. V.V. Shelkovnikov
Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin str., 36, 634050
E-mail: alex941g@gmail.com

Abstract. *In this article, we propose a method for creating an ion-selective electrode for determining the content of chromium (VI) in various objects. The process of sensor formation is based on layered assembly technology. It is proposed to use a chromium compound with chromotropic acid specific for chromium (VI) as an ionic active layer. The optimal conditions for the determination of chromium in the concentration range of* $10^{-6} \div 10^{-1}$ *mol / dm*^{3} *were selected. A possible mechanism for generating an analytical signal is proposed.*

Введение. Ионометрия – один из самых экспрессных и экономичных методов анализа. Благодаря использованию в качестве активных веществ ионофоров – нейтральных или ионогенных веществ, селективно связывающих ионы, возможности данного метода в последнее десятилетие значительно возросли: повысилась чувствительность, расширились линейные диапазоны определяемых концентраций [1]. Однако процессы создания новых потенциометрических сенсоров для определения содержания различных ионов и веществ является актуальной задачей современной аналитической химии. Для формирования ионоселективных электродов в качестве активных компонентов используют вещества, способные образовывать малодиссоциирующие соединения с определяемым ионом. В качестве специфичного реагента для определения хрома (VI) мы предлагаем использовать хромотроповую кислоту. Известно, что при взаимодействии реагентов раствор окрашивается в красный цвет, однако структура образующегося соединения и механизм реакции в литературе не описан.

Экспериментальная часть. Формирование рабочего электрода проводили методом послойной электрохимической сборки [2]. В качестве первого слоя на поверхность графитосодержащего электрода методом электрохимической полимеризации в условиях циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов –1.0 ÷ +0,8 В наносили слой полианилина. Второй слой получали в аналогичный условия из 0,001 М хромотровой кислоты. Третий слой формировали при поляризации электрода в растворе хромата калия при потенциале +0,8 В или также методом циклической вольтамперометрии. Затем на поверхность наносили композит тетраэтоксисилана с поливиниловым спиртом. Полученный электрод высушивали

при комнатной температуре в течение 48 часов. Перед использованием электрод на 15 минут замачивали в дистиллированной воде.

Вольтамперометрические исследования проводили на вольтамперометрическом анализаторе TA-Lab, ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре Agilent Cary 600 Series FTIR Spectrometer, УФ-спектры на спектрофлуориметре RF-5301PC. В качестве регистрирующего прибора использовали иономер «Анион-4100».

Результаты. Хромотроповая кислота – специфический реагент, используемый для качественного и спектрофотометрического определения хрома (VI) [3]. В азотнокислой среде в присутствии хромат-ионов и хромотроповой кислоты раствор приобретает ярко красную окраску. Исчезновение полос в УФ спектре при 360 нм и появление новых полос при 330 и 345 нм (рис. 1) может свидетельствовать об образовании новых связей при взаимодействии реагентов.

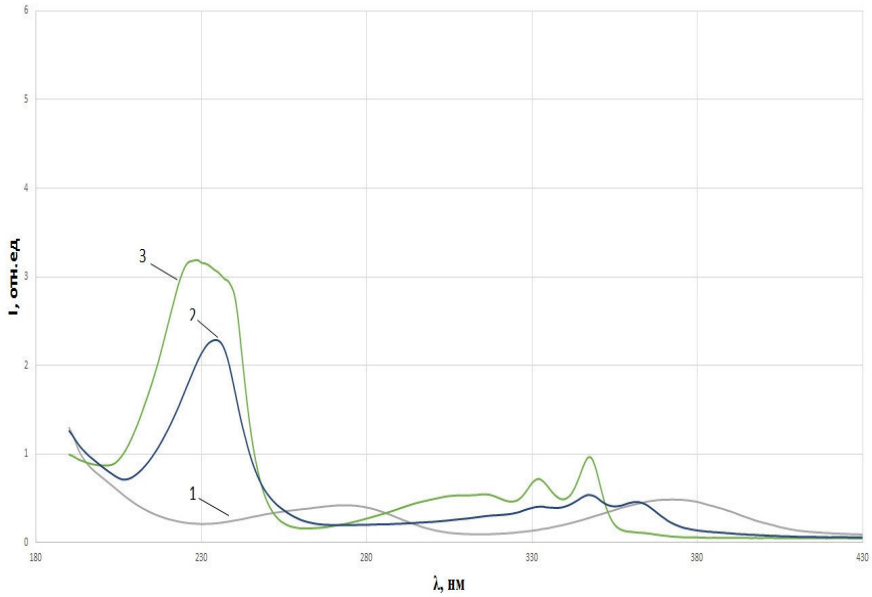


Рис. 1. УФ спектры компонентов, используемых для модификации электрода: 1 – CrO_4^{2-}; 2 – хромотроповая кислота; 3 – CrO_4^{2-} + хромотроповая кислота

Характерные изменения зарегистрированы и в ИК спектрах. В присутствии азотной кислоты окраска хромотроповой кислоты меняется на красную, что обусловлено скорее всего её димеризацией. В спектре появляется интенсивная полоса при 1042 нм, характерная для кумулированных двойных связей. Появление новых интенсивных полос в области 736 и 944,8 нм в присутствии хрома может свидетельствовать о его вхождении в структуру полихромотроповой кислоты.

Процесс послойного формирования электроактивного покрытия электрода представлен на рис. 2. При циклировании потенциала в диапазоне –1.0 ÷ +0,8 В на вольтамперной кривой появляется анодный пик при потенциале +0,2 В и катодный при потенциале 0 В. Увеличение токов в каждом следующем цикле свидетельствует о росте толщины пленки полианилина (рис. 2а). При последующем циклическом изменении потенциала в растворе хромотроповой кислоты (рис 2б) наблюдается уменьшение анодного пика окисления полианилина, что может быть связано с формированием нового слоя. В растворе хромата калия (рис. 2в) на катодной ветви появляется пик при потенциале -0,4 В, обусловленный

восстановлением хрома (Cr(VI)→Cr(III)). Значительное раздвижение катодной и анодной ветвей циклической вольтамперной кривой связано с увеличением емкости двойного электрического слоя.

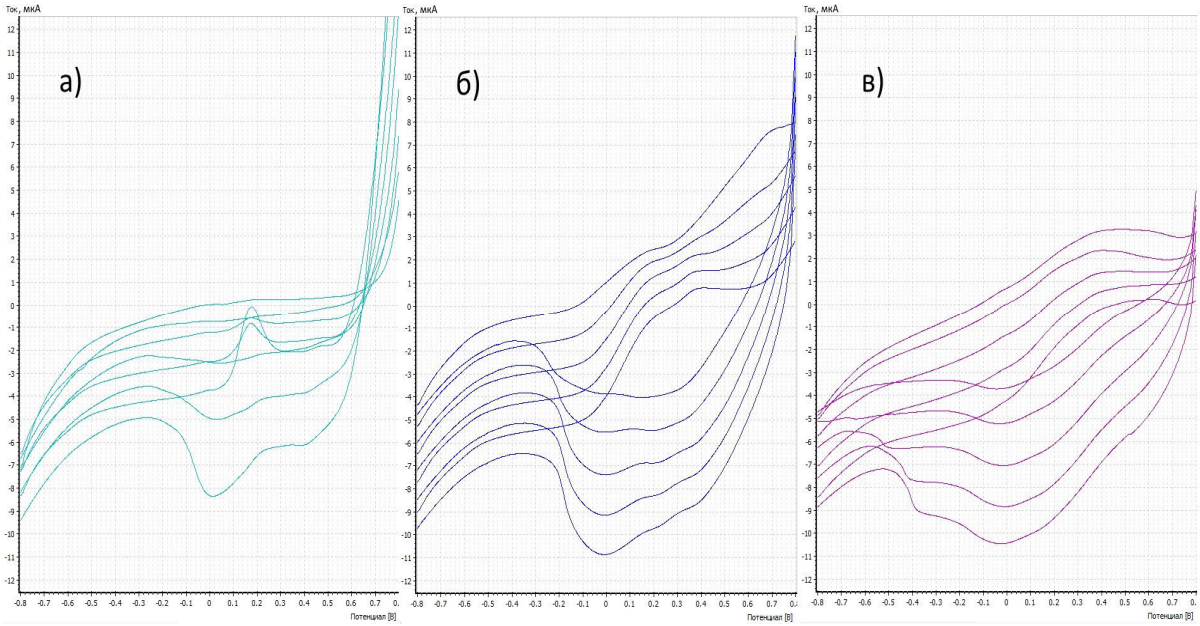


Рис. 2. Послойное нанесение модификаторов на поверхность графитового электрода методом циклической вольтамперометрии: а)электрохимическая полимеризация анилина; б) формирование слоя хромотроповой кислоты на полианилине; в) образование комплекса хрома (VI) с хромотроповой кислотой

Зависимость потенциала электрода от логарифма концентрации хромат-ионов в растворе линейна и описывается уравнением Y=253.9 – 49.1X (R^2=0.9997).

Заключение. Выбраны оптимальные условия формирования модифицированного электрода по многослойной технологии для определения хрома (VI). В основу процесса формирования сенсора положена технология послойной сборки. В качестве ионоактивного слоя предложено использовать соединение хрома с хромотроповой кислотой, специфичное по отношению к хрому (VI). Выбраны оптимальные условия для определения хрома в диапазоне концентраций $10^{-6} \div 10^{-1}$ моль/дм^3. Предложен возможный механизм формирования аналитического сигнала.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Михельсон К.Н., Пешкова М.А. Химические сенсоры на основе ионофоров: достижения и перспективы. // Успехи химии. – 2015. – Т. 84, № 6. – С. 555 – 578.
2. Ермаков С.С., Николаев К.Г., Толстой В.П. Новые электрохимические сенсоры с электродами на основе мультислоев, синтезированных методом послойной химической сборки, и их аналитические возможности // Успехи химии. – 2016. – Т. 85, № 8. – С. 880 – 900.
3. Themelis D.G., Kika F.S., Economou A. Flow injection direct spectrophotometric assay for the speciation of trace chromium(III) and chromium(VI) using chromotropic acid as chromogenic reagent // Talanta. – 2006. – V. 69. pp. 615–620.

РЯД БИОЛОГИЧЕКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ГОРНОМ ТОРФЕ

О.А. Ялбачева
Научный руководитель: доцент, к.х.н. Г.В. Ларина
Горно-Алтайский государственный университет,
Россия, г. Горно-Алтайск, ул. Ленкина, 1, 649000
E-mail: yalbacheva_oksana@mail.ru

A NUMBER OF BIOLOGICALLY ACTIVE COMPONENTS IN MOUNTAIN PEAT

O.A.Yalbacheva
Scientific Supervisor: PhD, G.V. Larina
Gorno-Altai state University, Russia, Republic of Altai, St. Lenkina, 1, 649000
E-mail: yalbacheva_oksana@mail.ru

Abstract. *As a result of the research, the range of tannin content in the peat of the Altai Mountains was established, the reduced content of bitumens was revealed, and the structure of humic acids of mountain peats was identified and characterized.*

Введение. Приоритетные направления развития Республики Алтай – это рекреация и туризм. Торфяные ресурсы Горного Алтая привлекают внимание как сырьевой потенциал туристско-рекреационной территории. Территория Горного Алтая обладает значительным разнообразием растительных ресурсов, однако является практически не изученной относительно запасов регионального торфа. Обширная область использования гуминовых препаратов на основе торфа определяет исходные исследования торфа горной территории на биологически активные компоненты.

Экспериментальная часть. Содержание битумов и количество гуминовых кислот в торфе определяли методом Инсторфа [1]. Количество дубильных веществ в торфе определяли перманганатометрическим титрованием в пересчете на танин, содержание аскорбиновой кислоты в окрашенных экстрактах образцов торфа определяли колориметрическим методом с 2,6-дихлорфенолиндофенолятом натрия.

Результаты. Торф является возобновляемым источник разнообразных органических соединений растительного происхождения. Органическая часть торфа частично наследуется от растений-торфообразователей, в которых она выполняет разнообразные жизненные функции и также образуется за счет деструкции и конденсации растительных веществ при их разложении. Диапазон содержания гуминовых кислот в торфе Горного Алтая определяется влиянием геоклиматических факторов физико-географических провинций горного региона. Так, в низинных торфах Северо-Восточной провинции Алтая среднее содержание гуминовых кислот составляет 45,0 % при диапазоне их содержания в пределах 37,4 -55,5 % [2].

Элементный состав фактически всех изучаемых образцов гуминовых кислот Горного Алтая характеризуется более высоким содержанием С и Н относительно ГК торфов Западной Сибири. Закономерности изменения этой характеристики косвенно позволяют предположить снижение степени конденсированности ароматических фрагментов ГК, увеличение в их составе доли гидроароматических

структур [1]. В ГК горных торфов, независимо от типа торфа и его ботанической принадлежности в составе функциональных групп преобладают СООН группы, содержание которых находится в пределах 2,7-3,2 мг-экв/г.

Таблица 1

Содержание кислых функциональных групп в торфяных гуминовых кислотах, мг-экв/г

Вид торфа; тип торфа; глубина залегания, см	СООН	ОН	∑	R, %	A, %
Кутюшская торфяная экосистема					
Ангустифолиум-торф ; В; (25-50)	3,1	1,5	4,6	15	17,9
Балтикум-торф; В; (125-150)	2,7	2,0	4,7	10	5,3
Балтикум-торф; В; (100-150)	3,2	1,1	4,3	5-10	
Айгулакская торфяная экосистема					
Осоковый торф, П (125-150)	3,0	2,1	5,1	35	
Турочакская торфяная экосистема					
Древесно-осоковый торф; Н; (0-100)	3,2	0,1	3,3	20	13,7

Примечание: ∑ - сумма карбоксильных и фенольных групп; В – верховой; П – переходный; Н – низинный; R – степень разложения торфа; А – зольность торфа.

В результате ряда комплексных исследований, проведенных в Горном Алтае, было выявлено, что промышленные запасы торфа сосредоточены в Северо-Восточной Алтайской провинции [2]. Исследования торфов различных физико-географических провинций горного региона выявили в них пониженное содержание битумов (липидов) при достаточной вариабельности их содержания (0,6 – 6.1 %), в среднем по горному региону - 2,7 % (таблица 2). Битумы торфа (его липидная часть) включают каротины, токоферолы, фосфолипиды, жирные кислоты и другие группы соединений с ярко выраженной биологической активностью. Эти соединения способны оказывать на живые системы стимулирующее действие, защитное: антиоксидантное , антимикробное и фунгицидное. Региональные особенности горного торфа проявляются в пониженном содержании битумной (липидной составляющей).

Таблица 2

Процентное содержание битумов в разных регионах

Регион	Тип торфа	Битумы, %, на органическую массу торфа	Лит источник
Юго-Восточный Алтай	n = 5, верховой и переходный	1,9 – 4,3 / 2,7	[2]
Центральный и Северо-Восточный Алтай	n=20, верховой и переходный	0,6 – 6,1 / 2,4	
Северо-Восточный Алтай	n=23, низинный	0,9 – 5,8 / 2,9	
Западная Сибирь	Верховой, n=44	2,0 – 14,8 / 5,4	[2]
Европейская часть России	Переходный n=126	2,2 – 13,7 / 6,6	[2]
	Верховой, n=376	1,2-17,7 / 7,0	[2]

Биологически активные соединения торфа органической природы представлены веществами растительного происхождения, которые после их отмирания способны сохраняться в торфяной залежи. Уровень их содержания в зависимости от микробиологической и биохимической устойчивости может

изменяться за счет интенсивного разложения неустойчивых органических компонентов, разрушения органоминеральных комплексов и других подобных процессов. Проведенные нами исследования показали, что содержание дубильных веществ в горных торфах составляет 1,58% , разброс указанных величин составляет 0,62 – 2,34 % (таблица 3).

Содержание аскорбиновой кислоты в региональном торфе находится в незначительном количестве: 0,62 – 6,00 %. Возможно, указанное связано с низкой устойчивостью аскорбиновой кислоты, которая быстро разрушается в процессе торфообразования.

Таблица 3

Процентное содержание дубильных веществ в торфах Горного Алтая

Образцы торфа	Минимальное содержание, %	Максимальное содержание, %	Среднее количество, %
Верховой, переходный, низинный; n = 20	0,62	2,34	1,58

Заключение. Основным биологически активным компонентом горного торфа являются гуминовые кислоты, среднее содержание которых в торфах Северо-Восточной Алтайской провинции составляет 45 %. Отличительной региональной особенностью гуминовых кислот является наличие развитой алифатической части макромолекул и пониженная степень ароматизации. Выявленные особенности элементного и фрагментного состава ГК исследуемых торфов имеют непосредственную взаимосвязь с ботаническим составом растений-торфообразователей, а также со степенью разложения торфа.

Горный торф характеризуется пониженным содержанием битумной (липидной) фракции по сравнению с равнинными аналогами европейской части России и Западной Сибири. Среднее содержание битумов в торфе Горного Алтая составляет 2,7 % при разбросе единичных определений 0,6 – 6.1 %.

Содержание дубильных веществ в опробованных образцах горного торфа находится в диапазоне 0,62 – 2,34 % при среднем содержании 1,58 %. Среднее количество аскорбиновой кислоты в исследованных образцах торфа составляет 4,05 %, диапазон содержания: 0,62 – 6,00 %.

Торф Алтайской горной области торф можно рассматривать как перспективное сырье для медицинских, бальнеологических и косметических препаратов, биологически активных кормовых добавок, для ветеринарных препаратов и консервантов кормов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ялбачева О.А. Особенности строения гуминовых кислот горных торфов. Сборник трудов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск 23-26 апреля 2019 г.). в 7 томах. Том 2. Химия / под ред. И.А. Курзиной, Г.А. Вороновой. – Томск: Издательство Томского политехнического университета, 2019. – С. 252-254.
2. Ларина Г.В., Кайзер М.И., Кузнецова О.В., Самбуу С.И. Характеристика группового состава органического вещества торфа Алтайской горной области. Вестник ТГПУ (TSPU Bulletin). – 2015. - № 2(155). – С. 171-176.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЛАКТИДА

Ч. Ян, О.А. Лапуть, У.В. Горошкина

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

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

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

E-mail: 1076671786@qq.com

EFFECT OF BARRIER DISCHARGE OF LOW-TEMPERATURE PLASMA ON SURFACE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYLACTIC ACID

Ch. Yang, O.A. Laput, U.V. Goroshkina

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

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

E-mail: 1076671786@qq.com

Abstract. *In the present work we investigated the effect of oxygen and argon low-temperature plasma with exposure time 120 s and plasma gas flow rate 60 cm^3/s on surface physicochemical properties of polylactic acid obtained by electrospinning. Physical-chemical properties were obtained by investigation of chemical state of the modified surface layer by infrared spectroscopy, as well as contact angle by lying drop method and surface structure by using optical microscopy.*

Введение. Полимерные материалы на основе полилактида (ПЛ) обладают биосовместимостью и способностью к биодеградации, что определяет интерес к их применению для производства биодеградируемых изделий с коротким сроком службы, например, для изготовления хирургических нитей, имплантатов и т.д. [1, 2]. К недостаткам полилактида, ограничивающим его применение в медицине в чистом виде, можно отнести не пористость и “инертность” поверхности – гидрофобность и отсутствие специфических функциональных групп для прикрепления и роста клеток. Данная проблема может быть решена путем получения ПЛ методом электроформования (ЭФ) и обработки поверхности данного материала потоками низкотемпературной плазмы, а также прививания, на предварительно обработанную поверхность ПЛ, соединений другой химической природы, в том числе акриловой кислоты. При воздействии потоков плазмы, на поверхности ПЛ образуются кислородсодержащие функциональные группы, которые улучшают смачиваемость его поверхности. Целью

настоящей работы является изучение влияния потоков низкотемпературной плазмы барьерного разряда кислорода и аргона при времени экспозиции 120 с на физико-химические свойства полилактида.

Материалы и методы исследования. Экспериментальные образцы полилактида получены методом электроформования научным коллективом Лаборатории плазменных гибридных систем НИ ТПУ под руководством Твердохлебова С.И. При обработке ПЛ в плазме барьерного разряда, в качестве плазмообразующего газа использовались – кислород и аргон, расход газов составлял – 60 см^3/с и время экспозиции – 120 с. После активации поверхности ПЛ аргоновой и кислородной плазмой, образцы помещали в водный раствор предварительно очищенной акриловой кислоты (АК) (5 мас.%) и выдерживали в течение 20 часов. Образец ПЛ с привитой акриловой кислотой погружали в воду на 12 часов и затем несколько раз промывали обильным количеством воды для удаления любого непрореагировавшего мономера акриловой кислоты. Модифицированный образец ПЛ затем сушили в вакууме при комнатной температуре.

Результаты. Химический состав образцов ПЛ до и после плазменного воздействия исследовали с помощью метода инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопии). Результаты показывают (рис. 1 а, б), что после воздействия плазмой смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей при взаимодействии плазмы с поверхностью экспериментальных образцов. Согласно расчетам, интенсивность полос поглощения после воздействия кислородной и аргоновой плазмой увеличивается на 10 и 30% соответственно, а для образцов с прививкой акриловой кислоты, интенсивность увеличивается на 20 и 40% соответственно.

(а) (б)

Рис. 1. ИК-спектры образцов до и после плазменного воздействия (а) и с прививкой акриловой кислотой (б)

Краевой угол смачивания измеряли при помощи метода лежащей капли при контакте с тремя жидкостями: воды, глицерина и этиленгликоля. Из результатов видно, что только поверхность образца, обработанного аргоновой плазмой без прививки акриловой кислоты при контакте с водой, становится

гидрофильной – 41° (табл.1). Значения краевого угла смачивания для остальных образцов не претерпевают заметных изменений. Из таблицы 1 видно, что вследствие обработки поверхности образцов плазмой, резко уменьшается краевой угол смачивания при контакте с этиленгликолем, т. к. происходит мгновенное впитывание жидкости.

Таблица 1

Значения краевого угла смачивания поверхности исходного ПЛ и после плазменной модификации

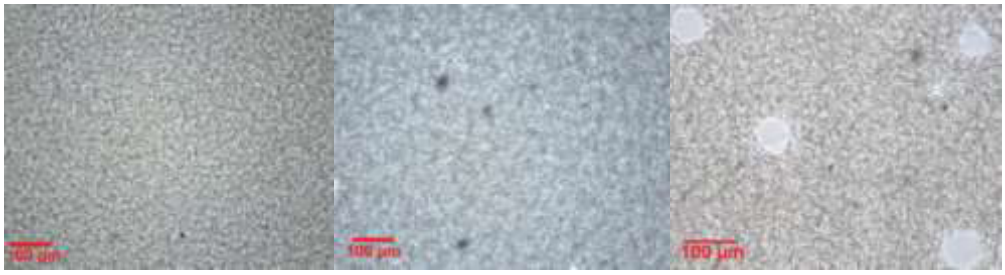
	Краевой угол смачивания, Θ		
Образец	Вода	Глицерин	Этиленгликоль
ПЛ исходный	118,1±1,59	122,7±1,33	111,3±0,86
ПЛ + O_2	108,5±2,08	128,5±0,38	0
ПЛ + Ar	41,0±11,31	128,3±1,95	0
ПЛ + O_2 + АК	116±0,78	126,3±1,14	0
ПЛ + Ar + АК	113,5±1,69	129,7±1,10	0

Воздействие плазмой приводит к увеличению поверхностной энергии материалов. Из рисунка 2, а видно, что для образцов ПЛ наблюдается увеличение поверхностной энергии с 6,44 до 26,68 при обработке плазмой O_2 и 201,44 мН/м (плазма Ar). Также, наблюдается значительное повышение общей поверхностной энергии образца ПЛ после прививания АК – до 204,74 мН/м (плазма кислорода) и до 601,85 мН/м при воздействии плазмы аргона (рис. 2, б).

Микроструктуру образцов полилактида исследовали при помощи оптической микроскопии. На микрофотографиях видно, что после воздействия кислородной и аргоновой плазмы барьерного разряда, наблюдается волокнистая структура, как и для исходного образца (рис. 3, а). При этом, после обработки материалов аргоновой плазмой образуются сквозные объемные дефекты размером ~ 50 мкм (рис. 3, в), а после модификации поверхности ПЛ плазмой O_2 не наблюдается значительных изменений (рис. 3, б). Прививка акриловой кислоты не влияет на изменение морфологии поверхности образцов ПЛ.

(а) (б)

Рис. 2. Поверхностная энергия образцов ПЛ до и после обработки плазмой кислорода и аргона (а) и с прививкой акриловой кислотой на предварительно обработанную плазмой поверхность ПЛ (б)



(а) (б) (в)

Рис. 3. Микрофографии поверхности исходного ПЛ (а), после воздействия кислородной плазмы (б) и аргоновой плазмы (в)

Заключение. Таким образом, изучено влияние потоков низкотемпературной плазмы барьерного разряда кислорода и аргона при времени экспозиции 120 с на физико-химические свойства полилактида. Установлено, что после воздействия плазмой смещений или новых полос не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей при взаимодействии плазмы с поверхностью ПЛ. Показано, что на изменение смачиваемости полимерных материалов после обработки низкотемпературной плазмой оказывает влияние не только изменение химического состава, но и морфология материала. После модификации ПЛ плазмой аргона, наблюдается существенное увеличение поверхностной энергии материалов вследствие образования объемных дефектов размером ~50 мкм.

Работа выполнена в рамках научного проекта при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект номер 0721-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Demina T.S., Gilman A.B., Zelenetskii A.N. Application of High-Energy Chemistry Methods to the Modification of the Structure and Properties of Polylactide // High Energy Chemistry. – 2017. – V. 51. – P. 302-314.
2. Lovald S.T. Khraishi T., Wagner J., Baack B. Mechanical design optimization of bioabsorbable fixation devices for bone fractures // Journal of Craniofacial Surgery. – 2009. – V. 20(2). – P. 389-398.

CHLORAMPHENICOL LOADED PCL/CALCIUM PHOSPHATE COMPOSITE COATINGS FOR BONE REPLACEMENT APPLICATIONS

A.A. Volokhova[1]
Scientific Supervisor: Assoc. Prof. Ph.D. S.I. Tverdokhlebov[2]
[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

КОМПОЗИТНЫЕ ПКЛ/КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫЕ ПОКРЫТИЯ С ВВЕДЕННЫМ ХЛОРАМФЕНИКОЛОМ ДЛЯ НУЖД ЗАМЕЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТЕЙ

А.А. Волохова[1]
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов[2]
[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 рассмотрены вопросы высвобождения антибактериального лекарственного средства из композитных полимер/кальций-фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования на поверхности образцов титановых имплантатов. Получены образцы кальций-фосфатных покрытий, пропитанных раствором поли (ε-капролактона) с сорастворенным хлорамфениколом в концентрациях 5, 15 и 25 масс.% соответственно. Исследована смачиваемость поверхности покрытий и произведено моделирование процесса высвобождения хлорамфеникола в биологическую среду. Показано, что пропитка раствором полимера снижает смачиваемость поверхности покрытий, как в присутствии сорастворенной лекарственной субстанции, так и без нее. Увеличение содержания хлорамфеникола приводит к повышению смачиваемости и, как следствие, к увеличению скорости высвобождения лекарственного средства.*

Introduction. Finding solutions to further improve bone tissue regeneration and eliminate infections that can possibly occur during the procces of implantation are key tasks in modern traumatology and orthopedics. One of the most promising ways is to modify the implant surface with the bioactive coatings containing an antibacterial agent. To obtain those coatings plasma electrolytic oxidation (PEO) is commonly used. Similarity of the physico-mechanical properties of obtained calcium phosphate coatings with the main component of bones - hydroxyapatite leads to high biological compatibility stimulating tissue repair, while the antibiotic suppresses the causative agents of infection. Meanwhile, the problem of poor mechanical characteristics of the coating remains actual. In our previous work [1], we have already demonstrated the effectiveness of coating impregnation with a polymeric solution based on poly (ε-caprolactone) in order to improve coating elasticity. The aim of this work was to investigate the effectiveness of chloramphenicol incorporation into the resulting coatings, as well as the process of antibiotic release into the buffer medium simulating biological fluids.

Research methods. Samples fabrication is described in our previous publication [1]. The samples obtained were titanium disks with a calcium phosphate coating deposited by the PEO method, which was impregnated with a solution of polycaprolactone (PCL) in hexafluoroisopropanol with concentrations of chloramphenicol of 5, 15, and 25 wt.%, respectively.

The wettability of samples was characterized by deposing of 3 µl drops of polar (water and glycerin) liquids using Krüss Easy Drop contact angle measurement system. Droplets were placed at different position on samples and images were captured after the 1 min and 2 min disposition of each drop. All the data were obtained from an average made from the measurements taken at five different spots on the surface of the respective sample, with the standard deviations all shown.

Drug release study. Samples were immersed in Phosphate Buffer Saline (PBS, pH 7.4) at 25 ºC with three replicates for each group of samples. At predetermined time points, a 1 mL aliquot was withdrawn for further analysis and replaced with an identical volume of the fresh medium. The amount of released chloramphenicol was determined using high performance liquid chromatography (HPLC). Chloramphenicol concentration was determined by HPLC (Milichrom A-02, Russia), using a C18 column (2×75 mm, 3.5 µm, Milichrom, Russia) with Water/Acetonitrile 7:3 v/v as the mobile phase. The retention time of chloramphenicol was found to be 3.0 min, at a flow rate of 0.2 µL/min at 35 °C. The drug was detected at λ=278 nm using an injection volume of 20 µL. The amount of the released chloramphenicol was converted to the weight using a calibration curve and then plotted as a cumulative amount of the drug released against time.

Results. Wettability is one of the key parameters of medical devices intended for implantation into the human body. Measurement results are presented in Table 1. The most hydrophilic coating was the one obtained using the PEO method, whereas after impregnation with polycaprolactone, the surface wettability of the samples significantly (more than 2 times) worsens due to the hydrophobicity of polycaprolactone. However, with an increase in the chloramphenicol content in the coatings, a tendency to the contact angle decrease is observed.

Table 1

Water contact angles after 1 minute of exposure

	Ti PEO	Ti PEO PCL	Ti PEO PCL Chl 5%	Ti PEO PCL Chl 15%	Ti PEO PCL Chl 25%
Q, deg	22,6±10,3	67,5±1,1	68,5±1,6	63,8±2,6	50,05±1,75

To check the preservation of bacteriostatic properties of titanium samples with antibacterial coating for 7 days, the drug release profiles were studied. The obtained profiles are presented in Figure 1. The highest total value of released drug corresponded to the sample with the highest initial concentration of chloramphenicol (25 wt.%), and the lowest, similarly, to the sample with the lowest concentration (5 wt.%).

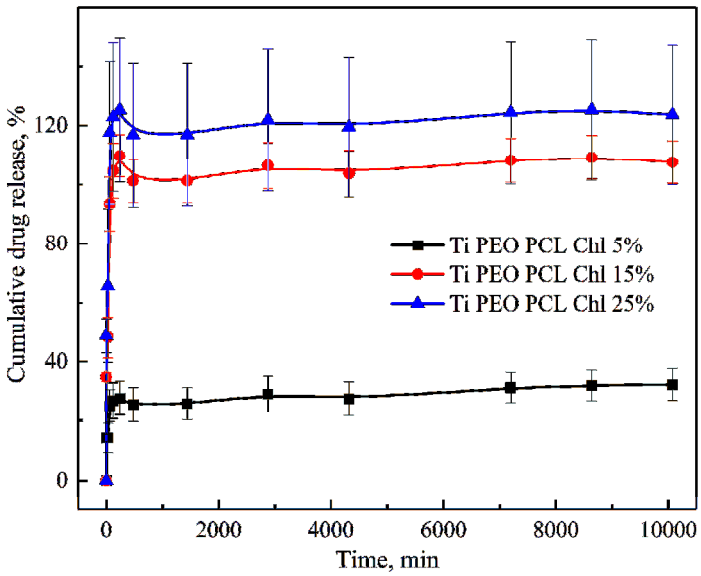


Fig. 1. Chloramphenicol release profiles. Seven days of exposure in PBS at 25 ºC

The bulk of released chloramphenicol took only 2 hours to be burst released from all samples. The hydrophobicity of the PCL surface impedes the release medium permeation into the coatings. Therefore, a relatively slow drug release during next 7 days of the experiment is hypothesized to be due to the gradual wetting of the surface, the ensuing permeation of the medium into the fibers and the consequent release of the drug from them. In contrast, a three times higher amount of released drug from 15wt.% and 25 wt.% samples is directly related to an increased surface wettability of the coatings surface, which is demonstrated above in Table 1.

With the measurement error given, it can be assumed that the amount of drug released from the samples with 15wt.% and 25 wt.% is approximately equal. This may be due to the poor solubility of chloramphenicol in aqueous solutions, as a result of which more than a certain limiting concentration of the drug cannot be released into the buffer solution.

Conclusion. Thus, it was shown that the drug release of the from the coatings continues during the entire considered period of time (7 days). The drug release profiles and results of the surface wettability study of the obtained materials allow us to conclude that the concentration of chloramphenicol equal to 15 wt.% is the most suitable for further research and development of osteo-substituting materials.

This work was performed in National Research Tomsk Polytechnic University and financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation, Federal Target Program (agreement № 14.575.21.0140, unique identifier RFMEFI57517X0140).

REFERENCES

1. Kovtunov M.A., Rakina A.A. Studying the physical-chemical properties of composite antibacterial calcium phosphate coatings created by PEO method // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 23-26 апреля 2019 г. Т. 2: Химия. – Томск, 2018. – Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. – Т. 2. – С. 111-113.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СКАФФОЛДОВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ВЫСВОБОЖДЕНИЕ ИНКОРПОРИРОВАННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

А.О. Файт[1], А.А. Волохова[1]
Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. С.И. Твердохлебов[2]
[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: arinafayt@gmail.com

SURFACE MODIFICATION OF POLYMER SCAFFOLDS BY REACTIVE MAGNETRON SPUTTERING CONTROLS THE RELEASE OF AN INCORPORATED DRUG

A.O. Fayt[1], A.A. Volokhova[1]
Scientific supervisor: Assoc. Prof. Ph.D. S.I. Tverdokhlebov[2]
[1]Tomsk State University, Russia, Tomsk, Lenin Avenue, 36, 634050
[2]Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: arinafayt@gmail.com

Abstract. *This paper demonstrates the effect of the electrospun poly(L-lactic acid) scaffolds under reactive magnetron sputtering treatment on the release of the incorporated chloramphenicol. Scaffolds with 50 wt.% chloramphenicol loading were obtained. Sputtering was performed using pure titanium target. It was shown that treatment does not lead to destruction of the fibers and does not change morphology, crystallinity and wettability of both control and drug-loaded materials. Treatment affects drug release profile: maximum quantity of the released drug decreases from 56% to 45% with burst release compared to steady release from untreated samples.*

Введение. Перспективными материалами для современной регенеративной медицины являются скаффолды на основе поли(L-лактида), полученные методом электроспиннинга [1]. Электроспиннинг представляет собой получение полимерных волокон из жидкой среды в результате действия электростатических сил на электрически заряженную струю. В результате процесса получается материал с высоким отношением площади поверхности к объему и высокой пористостью. Между тем, параметры процесса высвобождения лекарственных средств ограничены физико-химическими свойствами скаффолдов. Для изменения профиля высвобождения веществ (в частности, скорости высвобождения) исследователями предлагаются разнообразные способы поверхностного модифицирования [2], в частности с помощью магнетронного распыления [3]. Целью данного исследования было изучение влияния модифицирования поверхности скаффолдов на основе поли(L-лактида) методом магнетронного распыления титана на профиль высвобождения инкорпорированного хлорамфеникола.

Экспериментальная часть. Для приготовления прядильных растворов были использованы поли(L-лактид) (L-PLA) ММ ~ 38000 г/моль (Corbion Purac, Нидерланды) и гексафторизопропанол (ГФИП) (Экос-1, Россия), хлорамфеникол (ХФ) (Фармстандарт, Россия) в качестве модельного

лекарственного средства (ЛС). Фосфатно-солевой буферный (ФСБ) раствор (pH = 7,4) (Биолот, Россия) в качестве среды для моделирования процесса высвобождения в организме. Были приготовлены два типа растворов: L-PLA - ГФИП 3 масс.%, (L-PLA - ХФ (2:1)) - ГФИП 3 масс.%.

Формование волокон выполняли на установке для электроспиннинга NANON-01 (MECC CO., Япония). Были использованы следующие параметры процесса: напряжение 20 кВ, скорость подачи 3 мл/ч, диаметр иглы 12G, расстояние между иглой и коллектором 130 мм.

Модификация магнетронной плазмой. Для удаления остаточных растворителей скаффолды загружали в вакуумную камеру с давлением 10^{-2} Па. Для магнетронного распыления использовалась система с вакуумной камерой, мишень – титан. Модифицирование поверхности проводилось при следующих технологических режимах: рабочее давление 99,99% N_2 – 0,7 Па, ток – 0,2 А.

Исследования морфологии поверхности скаффолдов до и после облучения электронным пучком проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе VEGA 3 (TESCAN, Чехия). Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 (CuKα- излучение) (Россия). Диапазон углов: 10º – 30º, λ = 1.5405 Å. Измерение контактного угла смачивания проводили на установке Kruss Easy Drop DSA15 (Kruss Optronic GmbH, Германия) методом сидячей капли. Изучение темпов высвобождения ЛС из полученных образцов производилось с помощью УФ-спектроскопии на спектрометре Shimadzu UV-1800 (Shimadzu, Япония).

Результаты и обсуждение. Средний диаметр нановолокон определялся с помощью СЭМ (Quanta 200 3D Dual Beam, FEI Company, США). Средний диаметр волокон указан на рис. 1. Обработка магнетронной плазмой не повлияла на морфологию поверхности полученных скаффолдов.

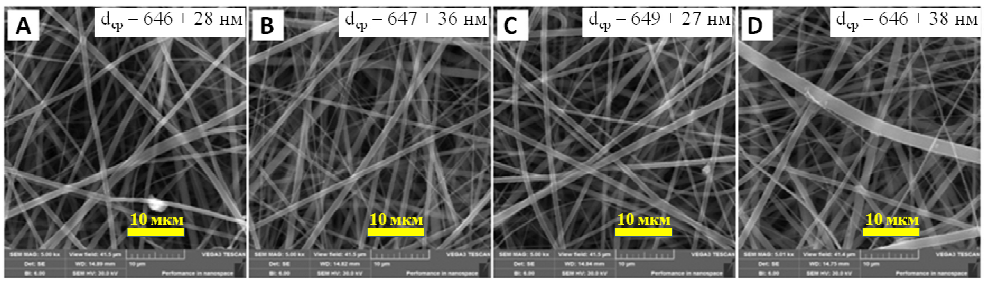


Рис. 1. СЭМ-изображения волокон L-PLA, полученных из раствора с концентрацией 3 масс.%: контрольный образец (A), 50 масс.% хлорамфеникола (B) (от массы сухого полимера) и обработанные магнетронной плазмой (C – без ЛС, D – с ЛС)

Измерение контактного угла смачивания и поверхностной энергии проводили методом сидячей капли. По результатам измерений можно судить о том, что поверхность полученных скаффолдов является гидрофобной и значения контактного угла смачивания не изменяются в пределах погрешности ни при введении в полимерный раствор хлорамфеникола, ни при последующей обработке магнетронной плазмой. Результаты РСА не показали изменения степени кристалличности скаффолда: во всех полученных образцах преобладает аморфная фаза.

Изучение темпов высвобождения ЛС из полученных образцов производилось следующим образом. Четыре индивидуальных образца из каждой группы образцов помещались в раствор фосфатно-солевого буфера (ФСБ) и выдерживались в нем в течение 24 часов. Через заранее определенные промежутки времени дозатором отбиралась проба объемом 1 мл, в реактор возвращался аналогичный объем чистого

ФСБ. Пробы анализировались методом УФ-спектросопии, концентрация хлорамфеникола определялась по построенной заранее калибровочной зависимости пика интенсивности сигнала от концентрации калибровочных растворов. Длина волны детектирования – 278 нм. По результатам анализов строились кинетические зависимости изменения концентрации ЛС в растворе ФСБ от времени эксперимента (рис. 2).

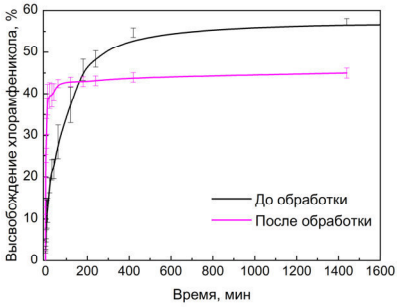


Рис. 2. Высвобождение лекарственного средства из полимерной матрицы до и после обработки магнетронной плазмой

Из представленных графиков видно, что в первые 500 минут высвобождение ЛС из скаффолдов, не подвергнутых модифицированию магнетронным распылением, является более плавным. Модифицирование позволяет увеличить объем высвобождаемого ЛС в первые 200 минут вещества, однако дальнейшее высвобождение, очевидно, затруднено. Оба графика выходят на плато по достижении времени эксперимента значения 1000 минут, а максимальные значения высвободившегося вещества составляют 45 и 56 % от массы загруженного количества.

Выводы. В результате процесса электроспиннинга были успешно получены полимерные скаффолды на основе поли (L-лактида) с хлорамфениколом в качестве инкорпорированного лекарственного средства. Показано, что обработка полученных материалов магнетронной плазмой не приводит к разрушению волокон и изменению их морфологии и смачиваемости поверхности, также не меняется кристалличность материала скаффолдов. Обработка магнетронной плазмой меняет профиль высвобождения хлорамфеникола: увеличивается скорость достижения плато высвобождения, однако максимальная концентрация в растворе снижается.

Исследование было проведено в Национальном исследовательском Томском политехническом университете и финансово поддержано Министерством образования и науки Российской Федерации, Федеральная целевая программа (соглашение № 14.578.21.0031, уникальный идентификатор RFMEFI57814X0031).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Martinez, E. J. T. et al. A Summary of Electrospun Nanofibers as Drug Delivery System: Drugs Loaded and Biopolymers Used as Matrices // Current Drug Delivery. – 2018. – Vol. 15, No. 10. – P. 1360–1374.
2. Yoshida S. et al. Surface modification of polymers by plasma treatments for the enhancement of biocompatibility and controlled drug release // Surface and Coatings Technology. – 2013. – T. 233. – P. 99-107.
3. Tverdokhlebov S. I., Bolbasov E. N., Shesterikov E. V. Scaffold materials based on fluorocarbon composites modified with RF magnetron sputtering // Osteogenesis/ed. Y. Lin. Rijeka: InTech. – 2012. – P. 83–116.

ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ

САЕ «Институт «Умные материалы и технологии» Национального исследовательского Томского государственного университета приглашает дипломированных специалистов пройти программу повышения квалификации

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ПОЛУЧЕНИИ И ИССЛЕДОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Направление 04.00.00 «Химия», 72 ч.

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

Профессиональные компетенции, формируемые в результате обучения:
– способность проводить научные исследования по сформулированной тематике, самостоятельно составлять план исследования и получать новые научные и прикладные результаты (ПК-1);
– владение теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2);
– готовность использовать современную аппаратуру при проведении научных исследований (ПК-3);
– способность участвовать в научных дискуссиях и представлять полученные в исследованиях результаты в виде отчетов и научных публикаций (стендовые доклады, рефераты и статьи в периодической научной печати) (ПК-4).

Обучение в рамках образовательной программы реализуют ученые с высокой научной квалификацией из ведущих научных организаций РФ и зарубежья. Практическая часть курса проводится с использованием современного аналитического и исследовательского оборудования Томского регионального центра коллективного пользования и на базе структурных подразделений САЕ «Институт «Умные материалы и технологии».

КОНТАКТЫ

Руководитель программы: Курзина Ирина Александровна, д.ф-м.н., профессор кафедры физической и коллоидной химии ХФ, директор САЕ «Институт «Умные материалы и технологии», e-mail kurzina99@mail.ru.

Координатор программы: Анищенко Юлия, менеджер учебного офиса САЕ «Институт «Умные материалы и технологии», e-mail j.anishch@gmail.com.

АДРЕС

Россия, Томская обл., 634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 49 (химический факультет ТГУ). Запись по ссылке.