

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА НОВЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИНЖЕНЕРНАЯ ШКОЛА ЯДЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ ШКОЛА ХИМИЧЕСКИХ И БИОМЕДИЦИНСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXI Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 110-летию со дня рождения
профессора А.Г. Стромберга

21–24 сентября 2020 г.

Томск 2020

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

Химия и химическая технология в XXI веке : материалы
Х46 XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых
ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга
(г. Томск, 21–24 сентября 2020 г.) / Томский политехнический университет. –
Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2020. – 690 с.

ISBN 978-5-4387-0949-7

В сборнике представлены материалы XXI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга. В материалах сборника обсуждаются проблемы химии и химической технологии, актуальные для современной экономики. Большое внимание уделено синтезу специальных органических соединений, исследованию их свойств. Многие работы студентов и молодых ученых посвящены региональным проблемам экологии и переработки углеводородного сырья. Также в сборнике затронуты проблемы исследований современных материалов. Значительное внимание уделено нанотехнологиям в химической науке.

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0

Оргкомитет
конференции:

634050, Томск, пр. Ленина, 43а, ТПУ, ауд. 136,
ОХИ ИШПР ТПУ
Тел. +7-913-809-91-17
e-mail: orgcomННТ@tpu.ru
hht.tpu.ru

ISBN 978-5-4387-0949-7

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2020

СОДЕРЖАНИЕ

СЕКЦИЯ 1 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....30

Discrete polynuclear manganese(II) complexes with thiacalixarene ligands: synthesis, structures and photophysical properties	30
<i>Desroches Cédric, Lecourt Constance, Jeanneau Erwann, Suffren Yan, Luneau Dominique</i>	
Nitronyl nitroxide radicals bind metals in molecular memory systems	31
<i>C. Lecourt, C. Desroches, V. Romanov, E. Tretyakov, D. Luneau</i>	
Условия поликонденсаций синтезирование силикофосфатов кальция	31
<i>А.Б. Абдулла</i>	
Синтез феррита гадолия, допированного хромом и висмутом	33
<i>Н.Б. Абишева, Ж.И. Турсинова, М.Р. Абдраймова</i>	
Микроволновой твердофазный синтез ферритов на поверхности оксида алюминия	34
<i>Г.Р. Азимова, З.Ф. Алескерова, С.М. Зульфугарова, Н.В. Шакунова, Ю.Н. Литвишков</i>	
Синтез и исследование алканоатов бария и кальция – прекурсоров для неводного синтеза сульфидов	35
<i>Т.Б. Акберова</i>	
Керамика на основе ортоостанната цинка	36
<i>И.И. Аксютин, А.В. Рассказин</i>	
Влияние ультрадисперсных алмазов на транспортные свойства системы (1-x)AgI-xC	38
<i>Д.В. Алексеев</i>	
Разработка технологии и основного оборудования для переработки копорского чая	39
<i>О.Н. Астафьев</i>	
Влияние добавок на свойства гипсовых смесей	40
<i>Аунг Тху Наинг</i>	
Исследование структурных свойств композитных материалов из сополимера ВДФ-ТеФЭ, модифицированных методом DC магнетронного напыления	42
<i>А.Д. Бадарев</i>	
Полупроводниковые материалы для прямого преобразования энергии	43
<i>Е.О. Белякова, Д.С. Трушина</i>	
Дисперсность продуктов гашения композиционного вяжущего	44
<i>Г.М. Бессонов</i>	
Силикатное покрытие повышенной химической стойкости для черных металлов	45
<i>В.Ю. Боровой</i>	
Влияние добавок оксидов некоторых переходных металлов на свойства керамического кирпича	47
<i>Н.А. Борова, К.В. Поликарпова</i>	
Синтез и электрические свойства композита $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x} \cdot MgO$	48
<i>А.Ф. Бузина, И.А. Анохина, И.Е. Анимица</i>	
Керамические изделия на основе минеральных отходов угледобычи	49
<i>Е.П. Василец, О.В. Арнт, Е.В. Кудрявцева, А.Н. Акжолтай</i>	
Плазмохимический электроразрядный синтез карбида молибдена	50
<i>Ю.З. Васильева, П.Н. Кононенко, А.Я. Пак</i>	

Влияние фракционного состава органического порообразователя на характеристики алюмоциркониевой керамики	52
<i>Е.В. Ватлина, Д.А. Быстрицкая, Тан Ян, К.С. Камышная</i>	
Синтез порошков в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ для получения низкотемпературной со-обжиговой керамики	53
<i>Д.И. Вершинин, Ю.А. Пономарева</i>	
Термическое восстановление феррита меди (II), синтезированного в присутствии полимерного стабилизатора	55
<i>Я.А. Висурханова</i>	
Координационные соединения 4-тиоксо[1, 3, 5]оксадиазоцинов и пиримидин-2-тионов с хлоридом палладия(II)	56
<i>Д.А. Волкова, И.В. Парфенова</i>	
Структура и свойства композиционных кальций-фосфатных материалов, сформированных комбинацией методов МДО и ВЧМР для биомедицинских применений	58
<i>А.О. Воробьев, А.Ю. Федоткин, А.И. Козельская</i>	
Исследование влияния частоты следования импульсов на структуру поверхности и химический состав покрытий, сформированных методом микродугового оксидирования	59
<i>Е.Д. Воронина, Е.А. Солдатова</i>	
Изучение комплексов Cu(II) , Ni(II) , Co(II) , Fe(III) и Cr(III) с производными 1-фенил-3-метил-4-азопиразолон-5	60
<i>Ву Тхи Нгок Ань</i>	
Белое стеклокристаллическое покрытие для чугуна	62
<i>Вьонг Монг Хунг, В.Ю. Боровой</i>	
Использование бурового шлама в качестве компонента строительной смеси	63
<i>В.Р. Галеев</i>	
Инъекционный карбонатгидроксипатитовый цемент для регенеративной медицины	64
<i>Т.Ф. Гамзаева, Ю.С. Лукина</i>	
Исследование влияния добавок на свойства оксинитрида алюминия	65
<i>В.В. Гетманская</i>	
Разработка высокоупорядоченного нитрида углерода для селективного окисления органических соединений	66
<i>М.С. Головин</i>	
Оптимизация условий отверждения щелочеактивированных композиций на основе отходов ТЭК	68
<i>А.С. Голосова, Л.М. Делицын</i>	
Перспективы применения атомарного водорода	69
<i>Е.К. Грачев, А.В. Самосудова</i>	
Влияние стадии гранулирования на синтез оксинитрида алюминия	70
<i>Е.Д. Гришаева</i>	
Влияние процесса термообработки на структуру и свойства керамики из нитрида алюминия	71
<i>Н.Е. Гришко, Е.С. Нерушкина, А.А. Дитц</i>	
Изучение процесса спекания MgAl_2O_4 и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, полученных из керамообразующих олигомеров	73
<i>Е.А. Гуменникова, М.О. Сенина, Д.Д. Титов, А.С. Лысенков, Г.И. Щербакова</i>	
Влияние карбоната кальция на процессы гидратации и твердения сульфоалюмината кальция	74
<i>А.Ю. Гуркин</i>	
Влияние способа нанесения оксидного покрытия на стойкость к окислению MoSi_2	75
<i>К.Д. Данилин, М.О. Сенина, Д.Д. Титов, А.С. Лысенков, Г.И. Щербакова</i>	
Керамоматричные композиты на основе системы оксид алюминия – диоксид циркония, армированные поликристаллическими волокнами из оксида алюминия	76
<i>Г.И. Дейнега, Н.А. Попова</i>	

Тепловыделение цементных паст с добавкой гидратированного цемента	78
<i>Е.С. Егоров</i>	
Разработка способа увеличения энергии поверхностного слоя реагента-металла в химическом реакторе за счёт электростатической активации	79
<i>Н.С. Зайцев, Ю.В. Бендре</i>	
Механизм отвердевания связки растворимого стекла на контакте «раствор-зерно»	80
<i>А.А. Зайцева</i>	
Взаимодействие металлов как нуклеофилов с донорами σ - и π -дырок	82
<i>Д.М. Иванов</i>	
Железосодержащие цеолиты MFI и MTT: синтез, характеристика и каталитические свойства в реакции изомеризации этиленоксида в ацетальдегид	83
<i>К.С. Иванов, С.В. Лазарева</i>	
Влияние способа получения оксинитрида алюминия на его свойства	84
<i>О.О. Ивахив</i>	
Квантово-размерные структуры «ядро / оболочка / оболочка» на основе сульфидов кадмия и цинка, послойно легированных ионами марганца, в (поли)акрилатной матрице	85
<i>А.А. Исаева</i>	
Получение газоплотной керамики на основе LaYbO_3	87
<i>А.В. Касьянова, А.О. Руденко, Ю.Г. Лягаева</i>	
Влияние силикатного модуля жидкого стекла на кинетику твердения щелочеактивированных композиций на основе гранулированного доменного шлака	88
<i>К.И. Киселева</i>	
Исследование поведения магний замещенных апатитов <i>in situ</i> в среде желудочного сока	89
<i>А.А. Кисельникова</i>	
Изучение кислородного транспорта резистивно нагретых кислородопроницаемых мембран с Ag-модифицированной поверхностью	91
<i>И.В. Ковалев, И.А. Мальбахова</i>	
Исследование факторов, влияющих на получение плотной керамики из алюмомагниевого шпинели	92
<i>Е.А. Козловская, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев</i>	
Синтез и электрокаталитические свойства композиционного материала CuI-PPy	93
<i>А.О. Конаков</i>	
Восстановление 2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)ацетата меди гидразингидратом в воде	94
<i>Н.Д. Кочнев</i>	
Спекающая добавка V_2O_3 как активатор спекания керамики на основе MgAl_2O_4	95
<i>Д.С. Ксенева, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев</i>	
Влияние дисперсности порошка вольфрама на процесс спекания	96
<i>А.С. Кутищев, А.А. Дитц</i>	
Функциональные свойства тонких пленок $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$, полученные при различных соотношениях концентраций солей свинца и кадмия	98
<i>А.Д. Кутявина, Л.А. Маскаева, В.Ф. Марков</i>	
Закономерности совместного электрохимического окисления титана и алюминия под действием переменного тока	99
<i>В.А. Лаптева, Н.В. Усольцева</i>	
Синтезирование оксофумарата висмута (III) из растворов, по реакции твёрдое-раствор и изучение его свойств	100
<i>Е.Е. Лунёва</i>	
Получение мембран для очистки водорода методом контролируемого окисления-восстановления никеля	101
<i>И.А. Мальбахова, И.В. Ковалев, А.М. Воробьев</i>	

Разработка новых ингибиторов коррозии металлов	102
<i>С.Н. Манапова, А.Т. Оспанова</i>	
Метод получения нового прекурсора для синтеза оловосодержащих оксидов	103
<i>А.М. Минеев</i>	
Термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов при получении пеностеклокристаллического материала по одностадийной технологии	104
<i>А.Ю. Мисковец</i>	
Особенности формирования нанокристаллических частиц кубической фазы карбида фольфрама WC_{1-x} в высокоскоростной плазменной струе	106
<i>А. Насырбаев, Н.С. Шаненкова, Д.С. Никитин</i>	
Роль структурно-вакансионной дефектности серебра в свойствах анодно формируемых оксидов	107
<i>М.Ю. Нестерова, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский</i>	
Барийсодержащая добавка для композиционного материала	108
<i>Н.В. Новиков</i>	
Разработка оборудования для проведения процесса экстракции чаги	110
<i>Р.Р. Нутфуллин</i>	
Влияние добавки $\alpha-Si_3N_4$ на свойства композиционного материала, получаемого в системе $AlN - \beta-Si_3N_4$	111
<i>А.С. Орехов, А.А. Дитц</i>	
Износостойкая керамика на основе оксида алюминия, модифицированная эвтектическими добавками	112
<i>С.С. Павлов</i>	
Координационные соединения 4-тиоксо[1, 3, 5]оксадиазоцинов и пиримидин-2-тионов с хлоридом меди(II)	114
<i>И.В. Парфенова, Д.А. Волкова</i>	
Исследование тампонажных растворов повышенной плотности	115
<i>А.Е. Попова, В.В. Кабанова</i>	
Влияние условий гетерофазной конверсии K_2ZrF_6 в гидроксид циркония и его термоэволюцию	116
<i>Пьяе Пью</i>	
Исследование коррозионной стойкости МДО-покрытий титановых сплавов в различных агрессивных средах	117
<i>Д.В. Раводина, В.А. Вершинников, М.О. Солодушкин</i>	
Исследование электрохимических характеристик областей питтингообразования стали 12Х18Н10Т	119
<i>Ш. Ражабов</i>	
Влияние концентрации хлорида натрия на потенциал восстановления никеля из раствора химического никелирования	120
<i>И.А. Рогова</i>	
Высокопреломляющие стекла в системе $La_2O_3-Nb_2O_5-B_2O_3$	121
<i>Н.А. Романов, Р.О. Алексеев, В.И. Савинков</i>	
Фазообразование при синтезе диопсида из природного сырья	122
<i>А.И. Сагун</i>	
Термическое исследование гексафторосиликатных координационных соединений меди(II), кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) с никотиномидом	123
<i>В.А. Санникова</i>	
Исследование зависимости теплоемкости от температуры фазы $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	125
<i>К.Ж. Сейтбекова, Ж.И. Турсинова, М.Р. Абдраймова</i>	
Определение коэффициента теплопроводности пористого стеклокристаллического материала	126
<i>В.И. Семенова</i>	

Получение фильтровального материала для очистки воды от <i>Escherichia coli</i> и изучение его свойств127 <i>Е.С. Сыромотина, Д.В. Мартемьянов, А.П. Чернова, Е.В. Плотников</i>	127
Изучение влияния нанодисперсного компонента на фазовый состав и характеристики алюмоциркониевой керамики129 <i>Тан Ян, О.Ю. Задорожная, Е.В. Ватлина</i>	129
Получение сульфидных гетероструктур для фотоэлектрохимических материалов130 <i>М.Н. Титов</i>	130
Исследование физико-химических свойств композита гидроксиапатит-полилактид131 <i>Н.Е. Торопков</i>	131
Получение осадков и тонких пленок сульфида индия(III) методом химического осаждения из водных сред132 <i>С.С. Туленин, К.А. Баранова, Д.С. Шаманаева</i>	132
Самоорганизующиеся наноразмерные пленки на основе нанотрубок диоксида титана, допированного медью134 <i>Тхант Зин Пью, А.С. Васильев</i>	134
Свойства портландцемента с добавкой сульфоалюмоферритного клинкера135 <i>Тхет Наинг Мьинт</i>	135
Коррозионная стойкость цементного камня на основе сульфоалюмоферритного клинкера136 <i>Тхет Наинг Мьинт, Хтет Паинг Аунг</i>	136
Керамический материал на основе алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида галлия137 <i>А.В. Ульянова, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев</i>	137
Плазмохимический синтез биоактивных покрытий имплантатов для остеосинтеза139 <i>А.Ю. Федоткин, П.В. Марьин</i>	139
Влияние типа УНТ на уплотнение, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе ZrO_2 , полученных свободным спеканием140 <i>Хаоце Лю, Цзин Ли, А.А. Леонов</i>	140
Золь гель синтез порошка для тонкой керамики с использованием глиноземсодержащего отхода141 <i>Ф.Г. Хомидов, Х.Л. Усманов, Ш.М. Ниязова</i>	141
Армированная нановолокнами Al_2O_3 и углеродными нанотрубками циркониевая керамика с повышенной трещиностойкостью143 <i>Цзин Ли, Хаоце Лю, А.А. Леонов</i>	143
Извлечение плавающей алюмосиликатной микросферы из золошлаковой пульпы Северной ТЭЦ144 <i>А.В. Чернов</i>	144
Разработка процесса гранулирования золошлаковых материалов145 <i>Е.В. Чуклин</i>	145
Исследование процессов синтеза цирконовой керамики на основе природного циркона147 <i>Ш.М. Шарафеев</i>	147
Фазовый состав углесодержащего концентрата, полученного из золошлаковых отходов ТЭЦ148 <i>В.В. Шеховцов, Р.Е. Гафаров, М.А. Семеновых, О.Г. Волокитин</i>	148
Комплексы серебра(I) с производными 2-аминопиримидина: синтез, строение и фотолюминесцентные свойства149 <i>Н.А. Шеховцов</i>	149
Особенности сорбционного извлечения осмия волокнами ФИБАН151 <i>А.А. Широкая</i>	151
Комплексообразование ионов серебра (I) с 18-краун-6 эфиром в водно-тетрагидрофурановых растворителях при 298 К152 <i>О.А. Эпов, М.Ю. Пенин</i>	152

СЕКЦИЯ 2 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ.....	154
Новые азидопиразолы и их использование для получения конъюгатов с биспидинами	154
<i>А.И. Балалаева, А.И. Далингер, А.В. Медведько, С.З. Вацадзе</i>	
Магнитные материалы на молекулярной основе	155
<i>Е.В. Третьяков, П.А. Федюшин, В.Е. Романов, И.А. Заякин</i>	
Новые химиотерапевтические агенты, эффективные в отношении эмерджентных вирусов – синтез и изучение механизма действия	156
<i>О.И. Яровая, А.С. Соколова, Д.С. Баев, Д.Н. Щербаков</i>	
Перспективы использования производных нитрогуанидина для создания стартовых систем синтеза карбида кремния	157
<i>Д.В. Антишин, Д.В. Василишин, Д.Д. Губин</i>	
Новые циклические имидазол-содержащие иодониевые соли – кратчайший путь к полианнелированным гетероциклическим системам	159
<i>Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко, П.С. Постников</i>	
Синтез диарилиодониевых солей на основе органических пероксидов	160
<i>А.О. Артемова, Д.М. Носков, А.Е. Тулупов, Е.В. Подрезова</i>	
Получение энантиомерных бензгидриламинов в отсутствие растворителя	161
<i>Е.А. Бадмажапова, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова</i>	
Координационные полимеры на основе бис(пиразол-1-ил)метана, содержащего адамантильный фрагмент	162
<i>М.А. Белозерцева, А.С. Потапов, Д.И. Павлов</i>	
Изучение взаимодействия хиноксалилгидразина с функционализированными β-дикарбонильными соединениями	163
<i>П.С. Бобров, А.К. Закатова</i>	
Новые лиганды на основе пиразол-карбоновых кислот	165
<i>Н.П. Бурлуцкий</i>	
Фото-иницируемая реакция Миниши без использования фотокатализаторов	166
<i>Ю.А. Власенко</i>	
Каталитический синтез производных иминовых кислот с использованием трихлорида фосфора	167
<i>Т.Л.К. Во, Н.К. Соколов</i>	
Реакции бетулина с фенилиодозоацетатом в условиях сплавления	168
<i>Т.А. Войнова</i>	
Получение тиолактамных производных фенолов	169
<i>С.В. Воробьев</i>	
Алкилированные вердазильные радикалы как инициаторы контролируемой возобновляемой полимеризации	171
<i>Д.Е. Воткина, П.В. Петунин</i>	
Термическое поведение нитрата 4,4-динитропентанола-1	172
<i>Е.Ю. Галеева, Н.Н. Никитина, В.К. Мингазова, С.А. Балтачева, Д.Н. Тимофеев</i>	
Прямое превращение ароматических и гетероциклических аминов в эфиры фенолов и гексафторизпропанола	173
<i>Р.О. Гуляев, А.Н. Санжиев</i>	
Неожиданное получение солей арендиазония в 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанол в отсутствие кислот	174
<i>Р.О. Гуляев</i>	
Исследование механизма SuFEx реакций	175
<i>Н.В. Даниленко</i>	

Выделение бетулина из бересты березы киргизской <i>Betula Kirghisorum</i> под воздействием СВЧ-поля177 <i>О.В. Демец, К.О. Нуржанова, Д.А. Кургачев, М.Р. Алиева</i>	177
Синтез гетероциклов на основе ацетальсодержащих α -хлороксиранов и прогноз их биологической активности и токсичности178 <i>Н.Р. Диярова, А.Ю. Николаев, Т.С. Капралова</i>	178
Синтез дикарбоновых кислот – производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов179 <i>Л.А. Ерыгына</i>	179
Синтез, характеристика и исследование биологической активности комплексов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) с производными β -енаминдиона180 <i>Е.А. Ермакова, Ю.А. Еремина</i>	180
Комплекс кобальта с <i>n</i> -(2-((4-(диметиламино)бензилиден)амино) фенил)-4-метилбензенсульфамидом и прогнозирование его биологической активности и токсичности181 <i>А.А. Ермолаева, Е.В. Товкалева</i>	181
Синтез фосфониевых солей с участием соли иодония в присутствии воды183 <i>К.М. Изосимова</i>	183
Синтез новых донорно-акцепторных хромофоров с тиофеновым мостиком184 <i>А.В. Ищенко</i>	184
Декафтортрифенилпиразолин как основа донорного блока в синтезе дендроидных НЛО хромофоров185 <i>Р.И. Ищенко, Н.Д. Рязанов</i>	185
Взаимодействие фторированных по бензольному кольцу хинолин-2-онов с электрофилами186 <i>Е.Е. Калижникова</i>	186
Комплексные соединения фосфорной кислоты с высшими спиртами188 <i>М.Р. Каримова, М.К. Беляцкий, Н.Н. Томчук, Е.А. Шабаловская</i>	188
Внутримолекулярная каталитическая циклизация альдоксимов с участием поливалентного иода (III)189 <i>И.А. Карташов</i>	189
Флокулирующие свойства органического гибрида на основе комплекса хитозан-ПАВ190 <i>Е.С. Кашина, Д.В. Губочкина, С.С. Голдобина, Г.М. Миргалеев, В.Е. Проскурина, С.В. Шилова, Ю.Г. Галяметдинов</i>	190
pH-Метрия как метод контроля иммобилизации биологически активных азаетероциклов на пектин и пектовую кислоту191 <i>Ю.Ю. Ким, А.Д. Токсеитова, А.Е. Малмакова</i>	191
Синтез новых О-ацильных производных бетулина193 <i>К.М.-Ж. Кимбаев</i>	193
Металлорганические каркасы на <i>PET</i> в качестве катализатора в реакции Кнёвенагеля194 <i>Д.А. Коголев, О.В. Семёнов</i>	194
Гетероциклические аналоги противогрибковых субстанций класса аллиламинов195 <i>И.А. Колесник, С.К. Петкевич, А.В. Ханова, Д.В. Мерцалов</i>	195
Арирование перфторпропилбензола тетрафторбензолами в присутствии SbF_5196 <i>В.В. Комаров, Т.В. Меженкова</i>	196
Новые колориметрические сенсоры на основе производных 1-гидроксиантрахинона для обнаружения токсичных цианид- и фторид-ионов198 <i>А.А. Кудреватых, И.Р. Нигаметзянов, А.М. Проник</i>	198
Биспидины на основе 1-(3-аминопропил)имидазола как местноанестезирующие средства199 <i>А.Б. Қалдыбаева, А.Е. Малмакова</i>	199
Катион аминодиазония – активный электрофил в реакциях прямого аминирования аренов200 <i>А.К. Лавриненко, К.С. Станкевич</i>	200

Исследование фазового равновесия и прогноз разделения смеси ацетон–вода–метилизобутенкетон–диизобутилкетон	201
<i>М.А. Маевский, Д.Б. Плетнев</i>	
Синтез пирилдиазоний камфорасульфонов и исследование физико-химических свойств	203
<i>Д.С. Медиев, А.Н. Санжиев</i>	
Разработка метода синтеза новых аннелированных гетероциклов, содержащих поливалентный иод, на примере битиофенов	204
<i>И.А. Миронова</i>	
Производные 2,3-бис(арилтиенил)пиразина: синтез и люминесцентные свойства	205
<i>Т.Н. Мошкина, А.Е. Коптилова</i>	
Разработка метода синтеза каллерианина и его производных	207
<i>А.К. Мухамеджанова</i>	
Синтез новых производных нафталина, содержащих пространственно-затрудненный бензилфосфонатный фрагмент	208
<i>Г.Ф. Насирова, Т.Т. Нгуен</i>	
Синтез и исследование физико-химических свойств гетероароматических триазенов	210
<i>Ю.Н. Никитина, А.Н. Санжиев</i>	
Синтез арендиазоний тозилатов, содержащих тетраалкиламмонийные группы, для создания новых антибактериальных материалов	211
<i>К.А. Никифорова, Е.В. Свиридова</i>	
Получение конъюгатов галодифа с аминокислотами	213
<i>Е.С. Обернихина, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова</i>	
Ректификационное разделение сложной многокомпонентной смеси экстрактивной ректификацией	214
<i>Т.Е. Ососкова, С.С. Смирнов</i>	
Высоколюминесцентные аналоги металл-органических каркасов серии UiO на основе бензохалькогендиазолов	216
<i>Д.И. Павлов, А.С. Потапов</i>	
Тетраметилолгликолурил в реакциях с ароматическими аминами	217
<i>С.Ю. Паньшина, О.В. Пономаренко</i>	
Получение циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и 1,2-диаминоциклогексана в неавтоклавных условиях	218
<i>А.И. Петров, Е.Ю. Лекомцева</i>	
Область энергетического преимущества промежуточного заданного разделения	219
<i>М.Е. Пешехонцева, М.А. Маевский</i>	
Синтез и установления строения ранее неизвестных сульфонилованных аминов	221
<i>И.Г. Поваров</i>	
Новые реагенты поливалентного иода для окисления и энантиоселективного синтеза	222
<i>Е.В. Подрезова, Н.С. Солдатова, П.С. Постников, А. Kirschning</i>	
Синтез N-алкиламещенных нитрозопиразолов	223
<i>А.Д. Раджабов, А.В. Боброва, Е.В. Роот</i>	
Применение SuFEx реакций в модификации оксимов	224
<i>Л.Е. Садвакасова, Н.В. Даниленко</i>	
Синтез и исследование физико-химических свойств гетероароматических эфиров камфоросульфокислоты	226
<i>А.Н. Санжиев</i>	
Диариллиодоний тиоцианаты: твердофазная изомерия и реакционная способность	227
<i>Н.С. Солдатова, Т.Ю. Кисслер, В.В. Сулонов, Д.М. Иванов, М.С. Юсубов, П.С. Постников</i>	

Сравнительный анализ схем разделения смесей вода – уксусная кислота и вода – 1-метокси-2-пропанол	228
<i>А.А. Сотников</i>	
Оптимизация метода получения иодониевых солей с использованием циклопропилмалоноилпероксида	230
<i>А.Е. Тулупов, Д.М. Носков, А.О. Артемова, Е.В. Подрезова</i>	
Очитка хлороформа от близкокипящих хлорорганических примесей	231
<i>В.Г. Фертикова</i>	
N-модификация карбамоилглицина	233
<i>Е.В. Худякова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок</i>	
Исследование взаимодействия солей диазония с органоцинковыми реагентами	234
<i>А.В. Чернявская, К.А. Никифорова</i>	
Поиск универсального региоселективного метода иодирования гетероциклических систем на примере битиофенов	235
<i>М.К. Шуриков</i>	
Реакция Ульмана в синтезе новых 4,7-бисазолил производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов	236
<i>А.В. Якуненок, А.С. Потапов</i>	
Гидропероксидный метод синтеза пара-трет-бутилфенола	237
<i>Е.М. Яркина, А.А. Камнева, А.В. Дмитриевская, А.С. Фролов</i>	
СЕКЦИЯ 3 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИЧЕСКОЙ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	239
Роль хроматографии и масс-спектрометрии в разработке инновационного противовирусного лекарственного препарата	239
<i>К.А. Леонов, Д.А. Вишенкова</i>	
Trialkylborohydride-Catalyzed Hydrosilylation of Alkenes – a Quantum Chemical Study of the Mechanism and Its Consequences	240
<i>M. Nowicki</i>	
Закономерности сорбции синтетических пищевых красителей аминированными кремнеземами	241
<i>К.А. Аленичева</i>	
Разделение меди (I,II) с использованием сорбентов на основе кремнезема	243
<i>Ю.О. Антонова</i>	
Совместное вольтамперометрическое определение глицина и метионина на модифицированных углеродсодержащих электродах	244
<i>А.Ж. Ауелбекова</i>	
Исследование сорбционных свойств модифицированного сорбента на основе трепела	245
<i>В.Т. Бадретдинова, Т.А. Серых</i>	
Моделирование процесса совместной интеркаляции ионов Na ⁺ /Li ⁺ в Na ₄ Fe ₃ (PO ₄) ₂ P ₂ O ₇ при циклировании в гибридной (Na/Li) ячейке	246
<i>В.А. Белоцерковский, И.И. Гайнутдинов</i>	
Получение и исследование наночастиц золота для разработки электрохимических иммуноферментных тест-систем	247
<i>К.Е. Бочарова, А.О. Гусар</i>	
Антиоксидантная активности фенотиазина и его производных	248
<i>В.С. Валькинина, А.С. Гуменюк</i>	
Твердофазный сенсор для определения железа (III) в подземных водах Томской области методом спектроскопии диффузионного отражения	250
<i>А.В. Гераскевич</i>	

Влияние модификации поверхности носителя на активность палладиевых катализаторов жидкофазного гидрирования фурфурола	251
<i>Д.Ю. Герман, Е.Н. Колобова, S.A.C. Carabineiro, S. Alijani, A. Villa, L. Prati</i>	
Влияние реакционных условий и размера наночастиц золота на каталитическое поведение золотосодержащих катализаторов в жидкофазном окислении бетулина	252
<i>А.Р. Григорьева, Е.Н. Колобова, S.A.C. Carabineiro, P. Mäki-Arvela, D.Yu. Murzin</i>	
Определение синтетических красителей в кисломолочных продуктах методом твердофазной спектрофотометрии	253
<i>А.А. Дудкина, А.А. Дамзина, Н.С. Трифонова</i>	
Твердофазно-спектрофотометрическое определение тетрациклина	255
<i>Дуонг Сан Ван</i>	
Определение содержания платины и родия методом калибровочной прямой	256
<i>А.В. Егошина¹</i>	
Изучение возможности использования углеродного композитного индикаторного электрода для потенциометрического определения никеля (II) в водных растворах	257
<i>А.М. Захаркива</i>	
Разработка вольтамперометрической методики определения аденина для оценки безопасности систем	259
<i>А.Б. Идришева</i>	
Разработка и апробация эргономичного углеграфитового электрода для вольтамперометрического анализа	260
<i>Д.Т. Исакова, Г.З. Нармаева, Э.Х. Исмаилов, С.Д. Аронбаев</i>	
Оценка влияния люминофоров на микрофлору кишечника	261
<i>Р.С. Казачек</i>	
Влияние иммобилизации на фотоактивацию пероксидазы	262
<i>К.В. Конарчук, С.Р. Измайлова, О.В. Вяткина</i>	
Исследование электрохимических свойств эналаприла малеата вольтамперометрическим методом	264
<i>Е.А. Крайнюкова</i>	
Разработка способа вольтамперометрического определения мельдония в биологических объектах	265
<i>В.П. Крюковский</i>	
Определение истинной поверхности наноразмерных осадков родия методом инверсионной вольтамперометрии	266
<i>Е.А. Курцевич</i>	
Исследование электрохимических свойств тиоловых соединений для разработки ферментного биосенсора для определения карбарила	267
<i>М.А. Малова, А.С. Гашевская</i>	
Исследование антиоксидантной активности экстрактов растений флоры Сибири методом вольтамперометрии	268
<i>Е.И. Михневич, А.С. Гуменюк</i>	
Подготовка проб молока для исследований методом капиллярного электрофореза	269
<i>А.В. Моисеева</i>	
Экспрессное определение амоксициллина в фармацевтических препаратах с применением планарных потенциометрических сенсоров	271
<i>Р.К. Мурсалов, А.И. Воеводина, Е.Г. Кулапина</i>	
Получение сокристаллов активных фармацевтических ингредиентов методом осаждения из паровой фазы	272
<i>Е. Наумкина</i>	
Физико-химические характеристики сорбционного процесса на поверхности песков	273
<i>Ч.Т. Нгуен</i>	

Измерительная ячейка для регистрации ИК-спектров жидкостей в паровой фазе и ее применение для анализа водных растворов спиртов <i>Д.С. Нехорошева</i>	275
Изучение вольтамперометрического поведения бетулина на стеклоуглеродном электроде, модифицированный золотом <i>Нурпейис Енлик</i>	276
Сорбция летучих органических соединений из газовой фазы оксидом кремния, модифицированным полигексаметиленгуанидин хлоридом и поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлоридом <i>А.В. Оберенко</i>	277
Применение вольтамперометрического сенсора на стабилизированной границе двух несмешивающихся жидкостей для контроля рабочих растворов дезинфицирующих средств <i>Я.И. Павельева, Л.Ю. Мартынов, С.В. Андреев</i>	278
Сорбционно-фотометрическое и тест-определение синтетических пищевых красителей с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином <i>А.Р. Панкова</i>	280
Флюориметрическая методика оценки влияния систем таргетированной терапии онкозаболеваний на нормальную флору человека <i>С.Е. Патласова</i>	281
Изучение импедансных свойств соляного раствора жидкости в температурном диапазоне от плюс 20 до минус 18 градусов Цельсия <i>Д.А. Петровых, Е.С. Королук</i>	282
Исследование биоимпедансных характеристик яблока в температурном диапазоне от плюс 10 до минус 10 градусов Цельсия <i>Д.А. Петровых, Е.С. Королук</i>	284
Синтез и исследование стабильности <i>in vitro</i> новых соединений на основе каркасных монотерпенов, обладающих антифиловирусной активностью <i>В.П. Путилова, А.Д. Розачев, О.И. Яровая, Н.Ф. Салахутдинов</i>	285
Определение констант диссоциации некоторых двухосновных органических кислот методом потенциометрии <i>Т.В. Рожникова, Н.Н. Камардинова</i>	286
Наноразмерные пленки Pd–Pb как модификаторы поверхности мембран из Pd–Cu сплавов, используемых для очистки водорода <i>А.А. Скрынников, А.И. Федосеева, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский</i>	287
Стабильность измерений проточного анализатора состава технологических водных сред <i>В.А. Тейл</i>	288
Вольтамперометрическое определение индометила <i>Т.В. Токмина, О.И. Липских, К.А. Леонов</i>	290
Сорбция хлоридных комплексов иридия (IV) на кремнеземах, модифицированных различными полиаминами <i>В.А. Турченко</i>	291
Исследование кислотно-основных свойств природных глин для очистки пищевого масла <i>М.А. Уляхина, А.П. Чернова</i>	292
Формирование нековалентной системы 5,10,15,20-тетрагидроксифенилпорфирин-β-циклодекстрин в водной среде <i>В.А. Фомичев, Е.Б. Борунова, А.В. Лобанов</i>	293
Возможности вольтамперометрического определения патулина <i>А.Ф. Хусаинова</i>	294

Исследование структуры растворов бис-(два-этилгексил)сульфосукцината натрия в смесях н-гексадекан – хлороформ	296
<i>Н.О. Шапаренко, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова</i>	
Определение антигена вируса клещевого энцефалита методом вольтамперометрии	297
<i>П.Г. Шевелева</i>	
ПОДСЕКЦИЯ 3.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ ФАРМАЦИИ И БИОТЕХНОЛОГИИ.....	299
Таргетный анализ аминокислот и ацилкарнитинов плазмы крови методом ВЭЖХ-МС/МС для ранней диагностики рассеянного склероза	299
<i>М.Ф. Касакин, А.Д. Розачев, Е.В. Предтеченская, В.Ю. Заиграев, В.В. Коваль, А.Г. Покровский</i>	
Получение каллусной культуры <i>Alfredia cernua</i> методом <i>in vitro</i>	300
<i>Д.Г. Андрюкова, А.П. Чернова</i>	
Определение некоторых производных хинона методом вольтамперометрии	301
<i>Н.В. Асеева, Е.И. Короткова, О.И. Липских, А.И. Хлебников, Н.В. Даниленко</i>	
Увеличение водорастворимости препарата «Галодиф» при помощи создания комплексов включения с бета-циклодекстрином	302
<i>Г.В. Беккер, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова</i>	
Исследование токсичности солей лития на жизнеспособность бактерий <i>Rhodococcus ruber</i>	303
<i>А.В. Боломатова, А.П. Чернова</i>	
Изучение цитотоксических свойств гуминовых кислот торфа <i>in vitro</i> на модели культуры клеток 3Т3-L1	305
<i>К.А. Братишко, Е.Е. Буйко, Л.А. Логвинова</i>	
Гиполипидемическая активность полисахаридов березы (<i>Betula pendula Roth</i>) на модели хронической дислипидемии у хомяков	306
<i>Е.Е. Буйко, О.А. Кайдаш</i>	
Биоразлагаемые поверхностно-активные вещества: синтез, свойства и применение	307
<i>А.С. Бурлаченко</i>	
Определение флавоноидов в экстракте лабазника вязолистного с использованием МВО	309
<i>М.С. Винницкая</i>	
Структурные и оптические свойства молекулярных кристаллов холина	310
<i>К.А. Гордиенко</i>	
Анализ генетической экспрессии генов при сокультивировании нейробластомы с кишечной микробиотой пациентов с болезнью Паркинсона	311
<i>М.В. Гридина, О.П. Иккерт, В.А. Петров</i>	
Влияние климатических условий интродукции на химический состав мяты перечной (<i>Mentha piperita L.</i>)	313
<i>В.А. Дубровина, К.И. Ровкина</i>	
Измерение параметров комплексообразования Нимесулида с β -циклодекстрином методом ядерного магнитного резонанса	314
<i>К.С. Иванов</i>	
Мониторинг функционирования системы водоподготовки на фармацевтическом предприятии	315
<i>И.Ю. Ильющенко</i>	
Синтез многофункциональных наночастиц Au–Au ₂ S фотохимическим методом	316
<i>А.А. Кузнецова</i>	
Эффективность экстракции пиоционина хлороформом и хлористым метилом	318
<i>Д.Е. Кулкенбаева, И.Ю. Хохлова</i>	
Определение антиагреганта нового поколения в плазме крови человека методом ВЭЖХ/МС	319
<i>Л.Н. Лоскутова, К.А. Леонов, Д.А. Вишенкова</i>	

Сорбционно-хроматографическое определение гроссгемина и цинаропикрина в надземной части василька шероховатого	320
<i>В.Э. Мамедова, К.И. Ровкина</i>	
Получение гроссгемина и цинаропикрина методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии из надземной части василька шероховатого	321
<i>А.И. Петраков, К.И. Ровкина</i>	
Динамическое светорассеяние для оценки подлинности лекарственных средств	323
<i>Г.В. Петров, К.Г. Никитина, Е.Г. Широкова, В.В. Лукашевич, Д. Дзейтова, И.В. Тарабрина</i>	
Исследование влияния солей лития на жизнеспособность <i>Escherichia coli</i>	324
<i>Д.С. Пухнярская, А.П. Чернова</i>	
Разработка режима градиентного элюирования сесквитерпеновых лактонов в условиях обращенно-фазовой хроматографии	325
<i>К.И. Ровкина, Д.А. Исаков</i>	
Изучение кинетики кислотного гидролиза салицина	326
<i>А.Б. Сабутова</i>	
Выделение основных фракций полисахаридов каллусных культур василька шероховатого (<i>Centaurea scabiosa L.</i>) методом ионообменной хроматографии	327
<i>А.Н. Савельева, К.И. Ровкина</i>	
Влияние аминокислоты на самоорганизацию обратных микроэмульсий по данным ЯМР	328
<i>Н.В. Саутина, А.И. Рыбакова, Н.С. Малацон, Д.С. Блохин, В.В. Клочков, Ю.Г. Галяметдинов</i>	
Определение влияния состава питательной среды на стимулирование продукции пиоцианина бактерией <i>P. aeruginosa</i>	330
<i>А.А. Степанова, И.Ю. Хохлова</i>	
Методика выращивания тумороидов на модели опухолевой культуры MCF-7	331
<i>М.С. Третьякова, Е.В. Плотников</i>	
Исследование цитопротекторных свойств солей лития на модели опухолевой культуры	332
<i>М.С. Третьякова, Е.В. Плотников</i>	
Оценка биосовместимости скэффолдов с использованием эмбриональных фибробластов	333
<i>Е.А. Хан</i>	
Влияние температурного шока на продукцию пиоцианина <i>Pseudomonas aeruginosa</i>	334
<i>Д.Р. Хузина, И.Ю. Хохлова</i>	
СЕКЦИЯ 4 ТЕХНОЛОГИЯ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ	
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ337	
Современные каталитические технологии для решения природоохранных задач	337
<i>А.Н. Загоруйко</i>	
Определение термокинетических параметров разложения высоковязкой нефти	337
<i>Д.Е. Айтбекова, Н.Ж. Балпанова, А. Тусипхан</i>	
Направления превращений стабильных газовых конденсатов различного состава на цеолитном катализаторе	339
<i>А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина</i>	
Закономерности и изменения физико-химических свойств вакуумного газойля из казахстанской и западно-сибирской нефтей в процессах гидропереработки	340
<i>С.Б. Аркенова, А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Т. Калиев, Г.Ю. Назарова</i>	
Исследование действия антиокислительных присадок на стабильность тяжёлых дистиллятов, как компонентов топлива маловязкого судового	341
<i>Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова</i>	

Термодинамический анализ реакций серосодержащих соединений в процессе гидроочистки вакуумного дистиллята	343
<i>А.Д. Афанасьева, Н.И. Кривцова, Т.А. Калиев</i>	
Исследование процесса растворения асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) в различных углеводородных системах	344
<i>А.А. Аязбекова</i>	
Разработка формализованной схемы превращения веществ в процессе цеоформинга н-пентана	345
<i>Н.С. Багдасарян, А.А. Алтынов, М.В. Киргина</i>	
Исследование гетерогенных каталитических процессов окислительного обессеривания дизельной фракции	347
<i>К.А. Баклашкина</i>	
Выбор оптимальных параметров синтеза биодизельных топлив	348
<i>А.Т. Бальжанова, Н.Е. Белозерцева</i>	
Исследование ингибирующих свойств раствора гуминовых кислот в зависимости от глубины залегания торфа	349
<i>В.Н. Бархатова</i>	
Исследование действия магнитной обработки на нефти Западной Сибири	351
<i>В.Н. Бархатова, В.М. Гаврилюк, Е.А. Галышева, В.Р. Мишхожева, Н.Н. Петрова</i>	
Разработка подхода к моделированию гидрогенизационных процессов переработки нефтяных дистиллятов	352
<i>Н.С. Белинская</i>	
Исследование изменения поверхностного натяжения при добавлении гуминовых кислот в высокопарафинистую нефть	353
<i>А.А. Бердникова, Е.В. Бешагина, Е.В. Францина</i>	
Модель расчета прироста цетанового числа дизельных фракций при введении промотора воспламенения с учетом межмолекулярных взаимодействий	355
<i>А.А. Бердникова, М.В. Майлин, Е.В. Францина</i>	
Исследование влияния температуры на характеристики продуктов облагораживания прямогонного дизельного топлива на цеолите	356
<i>И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина</i>	
Компьютерное моделирование пиролиза бензиновой фракции	357
<i>А.А. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов, Н.А. Чиркина, М.Н. Чернышов, М.Ю. Межова</i>	
Разработка формализованной схемы превращения веществ в процессе цеоформинга стабильного газового конденсата	358
<i>Р.А. Быков, А.А. Алтынов</i>	
Исследование конверсии попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе в ароматические углеводороды	360
<i>В.В. Быкова</i>	
Интеграция нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств за счёт вовлечения основных и побочных продуктов в товарные топлива	361
<i>А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова</i>	
Обобщенное детерминистическое моделирование для оптимизации реакционно-ректификационных колонн	362
<i>К.Э. Гарсия Серпас</i>	
Калориметрическое исследование процессов образования и разложения вторичных гидратов природного газа в водонефтяных эмульсиях обратного типа	363
<i>Н.С. Горохова</i>	

Влияние расхода линейного алкилбензола в пленочном реакторе сульфирования на скорость образования побочных продуктов	365
<i>И.М. Долганов, А.А. Солопова, М.А. Пасюкова, И.О. Долганова</i>	
Исследование пиролиза углеводородного сырья с учетом процесса коксообразования	366
<i>И.М. Долганов, Н.А. Чиркина</i>	
Конверсия тяжелых нефтяных остатков методом быстрого коксования в установке окислительного пиролиза	367
<i>А.А. Егоровский, К.В. Орлова</i>	
Исследования превращений компонентов тяжелого нефтяного сырья в условиях сверхкритического флюида	369
<i>А.Д. Ешмуханова, П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова</i>	
Исследование термического превращения мазута тяжелой нефти в присутствии ферросфер энергетических зол	370
<i>А.Э. Забанова</i>	
Неокислительное превращение метана с C ₅ -углеводородами на алюмоплатиновом катализаторе	372
<i>О.А. Казакова, Д.В. Голинский, О.В. Кроль, А.Е. Федоров, Н.В. Виниченко, А.С. Белый</i>	
Влияние положения метильного радикала в молекуле индола на его гидрирование в процессе гидроочистки	373
<i>Е.Р. Кислицкая</i>	
Сравнительный анализ физико-химических и эксплуатационных свойств дизельных фракций	374
<i>С.А. Коробер, В.В. Машнич, А.А. Павлова</i>	
Влияние добавки бензина при гидроочистке легкого атмосферного газойля	375
<i>Е.П. Коткова, Н.И. Кривцова, Е.В. Францина</i>	
Экономико-математическое моделирование промышленного производства процесса пиролиза углеводородного сырья	376
<i>М.К. Кунц</i>	
Моделирование реактора регенератора в процессе цеоформинг	378
<i>А.В. Лещик</i>	
Исследование совместной конверсии тяжелого нефтяного сырья и растительных масел	378
<i>Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова</i>	
Моделирование процесса компаундирования с применением генетического метода	379
<i>Е.А. Лось</i>	
Влияние синергетических и антагонистических эффектов на воспламеняемость дизельных фракций при введении цетаноповышающей присадки	381
<i>М.В. Майлин, Е.В. Францина</i>	
Математическое моделирование процессов алкилирования и сульфирования при производстве алкилбензолсульфокислоты	382
<i>В.Ю. Малецкий, И.М. Долганов, А.А. Солопова</i>	
Оценка термодинамической вероятности протекания реакций образования ароматических углеводородов в условиях проведения цеоформинга n-гексана	383
<i>К.Э. Марданов, И.А. Богданов</i>	
Оценка термодинамической вероятности протекания реакций крекинга n-парафинов в условиях проведения цеоформинга стабильного газового конденсата	385
<i>К.Э. Марданов, И.А. Богданов</i>	
Облагораживание на цеолите – эффективный способ получения низкозастывающих дизельных топлив	387
<i>Е.И. Мартыанова, И.А. Богданов</i>	
Оценка реакционной способности и вероятности разрыва связей в молекулах n-парафинов в целевых реакциях гидрокрекинга, протекающих в промышленном процессе гидродепарафинизации	388
<i>Е.Н. Маужигунова, Н.С. Белинская</i>	

Моделирование процесса пиролиза бензиновой фракции	390
<i>М.Ю. Межова, М.Н. Чернышов</i>	
Оценка влияния узких дизельных фракций на низкотемпературные свойства композиций прямогонное дизельное топливо – низкотемпературная присадка	391
<i>Я.П. Морозова, И.А. Богданов</i>	
Превращение смеси метан-пропан в присутствии воды в барьерном разряде	392
<i>Г. Мукушева</i>	
Групповой состав дизельного топлива, как фактор определяющий эффективность действия депрессорных присадок	393
<i>Н.П. Никонова, И.А. Богданов, М.В. Киргина</i>	
Исследование группового состава сырья и продуктов каталитического крекинга	394
<i>А.А. Орешина, Е.К. Вымятнин, Г.Ю. Назарова</i>	
Добавление тяжелых n-парафинов, как способ повышения эффективности действия депрессорных присадок	396
<i>А.М. Орлова</i>	
Переработка тяжелых нефтяных остатков в установке гидрогенизации	397
<i>К.В. Орлова, А.А. Егоровский</i>	
Оценка термодинамических характеристик углеводородов, входящих в состав дизельных фракций, при изменении температуры	398
<i>А.А. Павлова, А.С. Мамец</i>	
Исследование времени контакта синтез-газа с площадью поверхности Fe–Co сплава, полученного методом электрического взрыва проводника	400
<i>В.А. Пивовар, Е.В. Попок</i>	
Изменение молекулярно-массовых характеристик тяжелых нефтяных фракций в ходе гидрогенизационных процессов	401
<i>Е.В. Прудникова, С.Г. Дьячкова</i>	
Влияние параметров конденсации нефтяного сырья на физико-химические свойства пека	402
<i>К.О. Пучкарева, Д.Е. Баранов</i>	
Математическое моделирование процесса гидроочистки атмосферного газойля	404
<i>А.А. Пучкова</i>	
Моделирование процесса сепарации ПНГ в центробежном поле	405
<i>Б.В. Пушнов, И.М. Долганов</i>	
Исследование и моделирование влияния добавок и присадок на эксплуатационные свойства бензинов	406
<i>Н.Д. Радченко, Д.М. Нелюбова</i>	
Каталитическая активность иерархической структуры на основе Ni–Al слоистого двойного гидроксида	407
<i>И.И. Салахов, А.Б. Амансарыев, А. Алиев, А. Попков</i>	
Изучение процесса образования кокса на внутренних поверхностях из Fe–Cr–Ni сплавов	408
<i>Д.В. Светенков</i>	
Анализ характеристик композиций биодизель – нефтяной дизель – керосин	409
<i>Д.В. Соснина, Н.Е. Белозерцева</i>	
Исследование механизма ингибирования коагуляции высокомолекулярных компонентов тяжёлого нефтяного сырья с помощью природного ингибитора осаждения	411
<i>А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова</i>	
Выбор оптимальных параметров переработки стабильного газового конденсата в компоненты автомобильных бензинов на цеолите	412
<i>А.М. Темирболат, А.А. Алтынов</i>	
Исследование характеристик и состава прямогонного дизельного топлива	413
<i>К.М. Титаев, Д.М. Лукьянов</i>	

Моделирование статических режимов функционирования реактора производства метил-трет-бутилового эфира	415
<i>Л.А. Торгашова</i>	
Исследование влияния присадок на низкотемпературные свойства биодизельного топлива	416
<i>О.М. Торчакова, Н.Е. Белозерцева</i>	
Влияние ультразвуковой обработки нефти на её физико-химические свойства	417
<i>Я.И. Чайкина</i>	
Гидроочистка легкого атмосферного газойля в смеси с бензином	418
<i>Н.В. Чиблис</i>	
Исследование влияния порфиринов на устойчивость нефтяной дисперсной системы	419
<i>Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова</i>	
СЕКЦИЯ 5 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ	421
Исследование процесса получения плавящихся материалов на основе твердых оксидных растворов $ZrO_2-Al_2O_3$	421
<i>А.Д. Киселёв, Л.Н. Малютин</i>	
Получение тонкодисперсного железо-кобальтового порошка методом электроискрового диспергирования	422
<i>Г.С. Багдасарян, С.П. Журавков</i>	
Фракционирование радионуклидов бериллия, облученного в ядерно-энергетических установках	423
<i>Ю.Ю. Бакланова</i>	
Определение кинетических параметров оксалатов РЗЭ по данным термогравиметрии	424
<i>Е.Ю. Греченок</i>	
Термогравиметрические исследования взаимодействия солей аммония с соединениями, содержащими драгоценные металлы	426
<i>Д.В. Гусева</i>	
Исследование технологических процессов осаждения урана	427
<i>А.С. Дюндик</i>	
Гидрофторирование титансодержащего сырья в аппарате кипящего слоя	428
<i>Д.В. Евсеев</i>	
Особенности применения нитрата алюминия при переработке ОЯТ	429
<i>Н.А. Журавлев, В.А. Карелин, И.В. Распутин</i>	
Получение гетероструктур Ag_2S/Ag фотохимическим методом	430
<i>Д.Р. Итыгина</i>	
Влияние механоактивации смеси компонентов на характеристики $Li_4Ti_5O_{12}$ синтезированного твердофазным методом	431
<i>Йе Ко Ко Хтун, А.Ю. Демина</i>	
Сернокислородное извлечение оксида магния из хромсодержащего сырья	432
<i>В.А. Казанцова, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Исследование процесса фторирования ильменитовых шлаков	433
<i>Н.В. Карелина, Шон Хай Ле, В.А. Карелин</i>	
Получение медного порошка	435
<i>Д.О. Кравцов</i>	
Термодинамическая модель поведения соединений редких металлов при карботермическом восстановлении железа из бокситового сырья	436
<i>Л.Н. Малютин, А.Д. Киселев</i>	
Исследование взаимодействия палладия с тетрафторброматом калия	437
<i>А.М. Маматова</i>	

Переработка шлифотходов с содержанием редкоземельных металлов	438
<i>К.И. Меркель</i>	
Исследование синтеза наночастиц, содержащих сульфиды редких и цветных металлов	439
<i>Ю.С. Минина</i>	
Выделение алюминия из продуктивного раствора при получении сульфата магния	441
<i>Н.К. Михайлов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Гравиметрический метод анализа титанового покрытия	442
<i>А.С. Молчанова, Е.Л. Бойцова</i>	
Получение серебро-замещенного гидроксиапатита	443
<i>Ю.А. Новиченко</i>	
Сернокислотное концентрирование оксида хрома из хромсодержащей руды	444
<i>Ю.Л. Орешкина, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Синтез композитного сорбента на основе двойного ферроцианида калия-меди для извлечения Cs-137	445
<i>И.А. Пивоваров</i>	
Исследование свойств нанопорошка оксида лантана (+3)	446
<i>А.А. Прач</i>	
Переработка облученного ядерного топлива с применением флокулянтов	448
<i>И.В. Распутин, Н.А. Журавлев, В.А. Карелин</i>	
Получение бескислородных фторидов редкоземельных элементов	449
<i>И.И. Рудых</i>	
Получение медной фольги	450
<i>С.А. Свиридов</i>	
Выделение железа из продуктивного раствора при получении сульфата магния	451
<i>С.А. Синчинов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева</i>	
Использование смеси фторида и гидродифторида аммония в переработке лейкоксенового концентрата Ярегского месторождения	452
<i>А.А. Смороков</i>	
Мультиферроики на основе висмута	453
<i>Т.В. Токарева, К.Т. Врона, Р.А. Сурменев, Б.Т. Киеу</i>	
Переработка шлама металлургического производства для получения хромового концентрата	454
<i>А.А. Чеботарева, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин</i>	
Термогравиметрический анализ взаимодействия палладия с тетрафторброматом калия	455
<i>А.М. Шакимова</i>	
Особенности обогащения ильменитовых концентратов из Вьетнама	457
<i>Шон Хай Ле, Н.В. Карелина, В.А. Карелин</i>	
СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.....	459
Исследование возможности применения результатов химического анализа волос в криминалистике, медицине и экологии с учетом особенностей биогеохимических провинций	459
<i>А.Т. Абдырахманова, А.В. Обухова, И.С. Кускова</i>	
Способ переработки нефтешламов с использованием поликомплексонов	460
<i>Е.С. Бурыхина</i>	
Оценка уровня загрязнения нефтепродуктами территорий различных производственных объектов и способ их очистки	461
<i>М.В. Быкова</i>	
Растительные сорбенты для очистки подтоварной воды от ионов хрома	463
<i>Д.А. Ваняшин</i>	

Особенности химического состава почв на территории нефтеперерабатывающего предприятия	464
<i>Н.А. Волкова, И.В. Русских, И.С. Король</i>	
Снижение выбросов парникового газа за счёт частичной замены портландцементного клинкера термоактивированными глинами	465
<i>Е.А. Дмитриева</i>	
Адсорбция углеводородов модифицированными растительными сорбентами	466
<i>Я.С. Драморецкая</i>	
Получение композиционных материалов на основе вторичного ПЭТФ методом экструзии	468
<i>А.А. Елисеев</i>	
Последовательное определение водорастворимых витаминов в корнях <i>Xanthium strumarium</i> по методу капиллярного электрофореза	469
<i>М.С. Әбдікерім, Г.Е. Азимбаева, А.А. Бакибаев</i>	
Исследование возможности использования экзометаболитов цианобактерии <i>Fischerella muscicola</i> для предотвращения контаминации растительных объектов токсинами микромицетов <i>Fusarium</i>	470
<i>М.А. Загоскин, Я.Ю. Благодатских</i>	
Сравнительные экспериментальные данные содержания некоторых элементов в почвах, побегах и древесной зелени в разных районах Красноярского края за 2010–2017 гг.	471
<i>Е.Е. Змановская</i>	
Исследование возможности получения этилового спирта из инулинсодержащего сырья	473
<i>А.К. Камысбаева, Г.Е. Азимбаева</i>	
Сорбционные свойства скорлупы кедрового ореха по очистке воды от ионов меди	474
<i>Р.Е. Кожамкулов, В.Е. Тарасов</i>	
Обработка вольфрамового концентрата руды в плазме дугового разряда постоянного тока	475
<i>А.И. Кокорина, А.Я. Пак</i>	
Изучение особенностей трансформации нефтезагрязнения в почве в процессе биологической очистки	476
<i>В.А. Легантьева, Н.И. Попова</i>	
Органические комплексы металлов в природных водах ЯНАО	477
<i>М.В. Лим</i>	
Сорбция ионов тяжелых металлов на основе цеолитов	479
<i>И.А. Ляшко</i>	
Переработка полиэтилентерефталата химическим способом с выделением терефталевой кислоты	480
<i>К.Р. Марупова</i>	
Отделение осадка после третичного осаждения фосфора мембранной фильтрацией	481
<i>Л. Микликова</i>	
Испарение капель водо-метанольного раствора в области высокой температуры	482
<i>А.С. Наумкин, Д.Ю. Малышев</i>	
Изучение природного минерала Шунгита как сорбента для очистки сточных вод	484
<i>А.Л. Новикова</i>	
Изучение кинетического разделения смеси органических и неорганических ионов электродиализом с бислойными мембранами	485
<i>Е.Н. Носова, С.С. Мельников</i>	
Техногенный галогенез аллювиальных почв пойменных экосистем Западной Сибири в условиях гумидного почвообразования	487
<i>М.В. Носова</i>	
Переработка некондиционного полилактида	488
<i>М.Д. Панкратов, Н.Л. Килин</i>	

Оценка современного состояния вод реки Кама в районе воздействия ФКП «Пермский пороховой завод»	489
<i>Д.А. Патокин</i>	
Оценка и снижение техногенного воздействия хвостового хозяйства медно-колчеданного месторождения на поверхностные воды	490
<i>А.С. Плохов</i>	
Нефтезагрязнение почвогрунтов на территории объекта по хранению нефти и нефтепродуктов	491
<i>Н.И. Попова, С.И. Сивцев</i>	
Расчет средств защиты для испарителя аммиака	492
<i>К.А. Рахимбеков</i>	
Повышение эффективности извлечения циклопентадиена и дициклопентадиена с целью глубокой переработки жидких продуктов пиролиза	494
<i>А.И. Савоськин</i>	
Перспективы создания нефтесорбентов на основе вспененных стекольных материалов	495
<i>К.В. Скирдин</i>	
Выделение полифенольных соединений из растений <i>Taraxacum koksaghyz Rodin</i>	496
<i>К.С. Смаилова</i>	
Утилизация фенола конденсатных вод сорбционным методом	497
<i>Н.О. Толмачева, И.А. Клепалова</i>	
Влияние УФ-излучения на фотодеградацию 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты в присутствии гуминовых веществ	499
<i>Т.Р. Умаралиева, А.А. Солоха</i>	
Оценка деградации почв нефтегазовых месторождений с применением метода экспертных оценок	500
<i>А.С. Финаев</i>	
Изучение воздействия медно-колчеданных месторождений на химический и минералогический состав донных отложений малых рек	501
<i>П.А. Харько</i>	
Ликвидация нефтяных разливов на поверхности вод с помощью пенополиуретана, наполненного хитином	502
<i>И.Д.Ч. Чанг</i>	
Исследование сорбционных свойств песчано-гравийной смеси на основе отходов строительства по отношению к ионам тяжелых металлов	504
<i>В.М. Юрк</i>	
СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ	506
Thermodynamic analysis of sulphur-containing compounds' reactions in the vacuum distillate hydrotreating	506
<i>D.A. Afanasyeva, N.I. Krivtsova, T.A. Kaliev</i>	
Biodegradation of a phosphorus compounds by the <i>Aspergillus niger</i> culture	507
<i>Y.A. Akosah, A.Z. Mindubaev</i>	
Directions of transformations of stable gas condensates with various composition on a zeolite catalyst	508
<i>A.A. Altynov, I.A. Bogdanov</i>	
Study of physicochemical properties dynamics of Kazakhstan and West Siberian oil vacuum gas during hydroprocessing	509
<i>S.B. Arkenova, A.A. Oreshina, E.K. Vimyatnin, T. Kaliev, G.Y. Nazarova</i>	
Developing of Aryl Glycosides Acylation Methods	510
<i>D.L. Avetian</i>	
Reactor design optimization in the process of oxidation desulfurization	512
<i>К. Baklashkina</i>	

Properties of tantalum powders in argon and helium atmospheres	513
<i>A.A. Baryshnikov, A.V. Pustovalov</i>	
The choice of optimal parameters for the biodiesel synthesis	514
<i>N.E. Belozertseva, A.T. Balzhanova</i>	
The effect of hydrocarbon composition on the flammability of diesel fuels with taking into account intermolecular interactions	516
<i>A.A. Berdnikova, M.V. Maylin, E.V. Frantsina</i>	
The study of inhibitory and dissolving ability of humic acids	517
<i>A.A. Berdnikova, E.V. Beshagina, E.V. Frantsina</i>	
Investigation of the temperature effect on characteristics of the products, obtained by upgrading straight-run diesel fuel on zeolite	518
<i>I.A. Bogdanov, A.A. Altynov</i>	
Mathematical modelling of pyrolysis of gasolene fraction	520
<i>A.A. Bunaev, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, N.A. Chirkina, M.N. Chernyshov, M.Yu. Mezhova</i>	
Development a formalized scheme of substances conversion in the zeoforming process of stable gas condensate	521
<i>R.A. Bykov, A.A. Altynov</i>	
Research of the associated petroleum gas conversion into aromatic hydrocarbons on a zeolite catalyst	522
<i>V.V. Bykova</i>	
Investigation of the interaction of diazonium salts with organozinc reagents	523
<i>A.S. Cherniavskaya, K.A. Nikiforova</i>	
Efficiency of linear alkylbenzenes sulfonation depending on the reactor construction	524
<i>I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, M.A. Pasyukova, A.A. Solopova, A.A. Bunaev</i>	
Influence of Gramicidin S and β -cyclodextrin complexation techniques on the drug release	525
<i>A.A. Drannikov</i>	
A study of the graphene oxide influence on the morphology and crystalline structure of piezoelectric biodegradable electrospun poly (l-lactic acid)-based scaffolds	526
<i>A.M.S. Jekhan, R.V. Chernozem, Yu.R. Mukhortova, M.A. Surmeneva</i>	
Preparation and characterization of porous PTFE membranes prepared by electrospinning method	527
<i>I.M. Kolesnik</i>	
Doping PCL scaffolds with novel JNK inhibitors to impart anti-inflammatory properties	529
<i>A.K. Lavrinenko, K.S. Stankevich, S.I. Goreninskii, A.R. Kovrizhina</i>	
Diazonium-functionalized laser-irradiated graphene as a material for flexible and wearable electronics	530
<i>A. Lipovka, A. Khalelov, P. Postnikov, E. Dorozhko, E. Sheremet</i>	
Assessment the thermodynamic probability of aromatic hydrocarbon formation reactions occurrence under the conditions of n-hexane zeoforming	531
<i>K.E. Mardanov, I.A. Bogdanov</i>	
Upgrading on zeolite – effective way to obtain low cold-test diesel fuels	533
<i>E.I. Martyanova, I.A. Bogdanov</i>	
Hypervalent iodine compounds: synthesis, structure and its applications in aqueous media	535
<i>I.A. Mironova, K.M. Izosimova, I.A. Kartashov, M.K. Shurikov, D.S. Chumerin</i>	
Assessment the influence of close-cut diesel fractions on the low temperature properties of straight-run diesel fuel – depressant additive blends	536
<i>Y.P. Morozova, I.A. Bogdanov</i>	
Synthesis of arenediazonium tosylates containing tetraalkylammonium groups to create new antibacterial materials	537
<i>K.A. Nikiforova, E.V. Sviridova</i>	

The use of heavy n-paraffins for increasing the effectiveness of cold flow improvers	539
<i>A.M. Orlova, I.A. Bogdanov</i>	
Low-temperature properties of gasoil and diesel oil fractions in comparison	540
<i>A.A. Pavlova, I.K. Zabrodina</i>	
Catalytic synthesis of lactide	541
<i>A.O. Piven, A.A. Noskova, K.V. Lazarev</i>	
Silver (I) complexes with a pyrimidine ligand: smart fluorophores	542
<i>N.A. Shekhovtsov</i>	
Biodiesel – petroleum diesel – kerosene blends characteristics analysis	544
<i>D.V. Sosnina, N.E. Belozertseva</i>	
Selection the optimal technological parameters for the processing of stable gas condensate into gasoline components on zeolite	546
<i>A.M. Temirbolat, A.A. Altynov</i>	
Synthesis of complex oxides for nuclear fuel in low-temperature plasma	547
<i>A.E. Tikhonov</i>	
Alkylated verdazyls as initiators for controlled/living polymerization	548
<i>D.E. Votkina, P.V. Petunin</i>	
The study of feedstock and products of catalytic cracking and hydrocracking	549
<i>E.K. Vymyatnin, A.A. Oreshina</i>	
Study of the thermal conversion of heavy paraffinic oil in the presence of an additive based on ferrospheres of energy ashes	551
<i>A.E. Zabanova</i>	
СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	553
Полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата методом ROMP	553
<i>A.C. Акимов, Д.А. Федотова</i>	
Композит на основе поликапролактона и гидроксиапатита как материал для 3D печати персонализированных костных имплантатов	554
<i>И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко, А.Л. Зиновьев</i>	
Влияние условий синтеза на морфологию нового производного полианилина	555
<i>А.Н. Андриянова, Л.Р. Латыпова, А.А. Мубаряков</i>	
Исследование полимер-битумных композиций на основе нефтяных битумов и модифицированного атактического полипропилена	557
<i>Д. Бейсенов</i>	
Получение мономера для ROMP полимеризации с использованием фракции жидких продуктов пиролиза бензина	558
<i>А.Г. Бобков</i>	
Сравнение механических и триботехнических свойств полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ с различным исходным размером порошков, полученных 3D-печатью и горячим прессованием	559
<i>Д.Г. Буслович, Л.А. Корниенко, Ю.В. Донцов</i>	
Исследование реакции взаимодействия дициклопентадиена с перфторированными соединениями	560
<i>К.А. Васильева</i>	
Разработка антикоррозионных битумных композиций с добавками атактического полипропилена	561
<i>Д.С. Гицеско</i>	
Модификация битумных покрытий темной нефтеполимерной смолой с нитро- и аминогруппами	563
<i>А.Д. Горюнов, К.С. Прокопчук</i>	

Влияние размера частиц и температуры получения золы рисовой шелухи на свойства наполненных ею эпоксидных полимеров	564
<i>Е.М. Готлиб, Е.С. Ямалеева, А.Р. Валеева, Р.Ш. Нцуму, В.А. Шабалов</i>	
Исследование влияния волластонита на функциональные свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена	566
<i>С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, Е.Г. Игнатьева</i>	
Синтез сополимеров на основе молочной кислоты	567
<i>Б.М. Доржиева, А.Л. Зиновьев</i>	
Влияние окислительно-восстановительных реакций на спектрофотометрические характеристики полиметилметакрилатной матрицы	568
<i>Я.Е. Ермолаев, Д.В. Мырзахметова</i>	
Синтез диперфторгептилового эфира эндиковой кислоты по реакции Дильса-Альдера	570
<i>А.Г. Зайкова, А.А. Мананкова</i>	
Олигомеризация тетра- и гексадецинов в присутствии мезопористого алюмосиликата	571
<i>И.И. Зайнуллин, В.С. Байтеряков</i>	
Изменения целлюлозы в процессах химической отделки	572
<i>Г.А. Касимова, К.И. Баданов</i>	
Разработка методов получения эфиров молочной кислоты из некондиционного полилактида	574
<i>Н.Л. Килин, В.В. Кревсун</i>	
Влияние синдиотактического 1,2-полибутадиена и нано серы на теплостойкость битума	575
<i>Д.Р. Кинзибаев</i>	
Влияние состава полимерных отходов на основе полилактида на выход и чистоту мономера – лактида	576
<i>В.В. Кревсун, К.В. Лазарев</i>	
Синтез три-функционального мономера и использование его в реакции сополимеризации	578
<i>М.С. Кузнецов, А.А. Редикульцев</i>	
Проведение реакции сополимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-этилацетата с экзо,экзо-N,N'-гексилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксиимидом)	579
<i>А.В. Курило, И.Н. Опейкин, М.А. Помешалкина</i>	
Разработка поли-ПАВ на основе производных акриламида с целью получения флокулянтов для улучшения нефтеотдачи пластов	580
<i>Г.К. Кусаинова</i>	
Синтез полимеров на основе 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентилацетата методом ROMP	581
<i>А.В. Марченко</i>	
Характеристики битумных покрытий с добавками модифицированного атактического полипропилена	583
<i>Л.А. Михеева</i>	
Особенности глубокой печати на ПЭТФ/AlOx пленке с защитным покрытием	584
<i>И.И. Муратов, Р.М. Гарипов, А.А. Ефремова</i>	
Получение лактида из молочной кислоты на силикагелевом катализаторе	585
<i>А.А. Носкова, А.О. Пивень</i>	
Синтез эфиров молочной кислоты	586
<i>Е.Я. Полетыкина, А. Зиновьев</i>	
Физико-механические свойства битумно-смоляных покрытий на основе темной пиролизной смолы	588
<i>К.С. Прокопчук, А.Д. Горюнов</i>	
Синтез олигомеров молочной кислоты	589
<i>Д.С. Репкин, А.Л. Зиновьев</i>	
Синтез и свойства дибутилового эфира норборнендикарбоновой кислоты и полимера на его основе	590
<i>А.В. Сальникова</i>	

Свойства ацилированного атактического полипропилена	592
<i>И.Н. Сбитнев</i>	
Олигомеризация пентена в присутствии мезопористого цеолитного катализатора H-Beta	593
<i>Д.В. Серебрянников, Г.М. Баширова</i>	
Изоляция высокопроницаемых каналов фильтрации с помощью модифицированных сшитых полимерных составов	594
<i>А.А. Серебрянников</i>	
Физико-механические свойства битумных покрытий, модифицированных атактическим полипропиленом	596
<i>Д.А. Серёгина, С.Ю. Федецов</i>	
Поликомплексы сополимеров на основе производных акриламида: приготовление, свойства, применение	597
<i>А.Б. Сырлыбай, К.Ж. Абдиев, Э.К. Багадилов</i>	
Влияние концентрации триоксида сурьмы на физико-механические характеристики композиции полидидецклопентадиена с хлорированным парафином	599
<i>Та Куанг Кыонг</i>	
Синтез и свойства дизамещенных производных норборнена и полимеров на его основе	600
<i>Ю.А. Тренина</i>	
Модификация атактического полипропилена малеиновым ангидридом	601
<i>Я.В. Третьяков, С.О. Савичева</i>	
Свойства армированных композитов на основе политетрафторэтилена	602
<i>А.А. Ушканов</i>	
Цветометрические характеристики полиметилметакрилатной матрицы при модифицировании индикаторами хлорорганических веществ	603
<i>А.В. Хачковский, А.М. Ильина</i>	
Исследование влияния предварительного контакта компонентов каталитической системы на свойства полипропилена при полимеризации в жидком мономере	605
<i>В.М. Штекляйн, Ю.А. Иртегов</i>	
СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ).....	607
Риски воздействия сжигания попутного нефтяного газа на состояние окружающей природной среды с использованием спутниковых данных	607
<i>А.С. Алексеева, М.Н. Алексеева, И.Г. Яценко</i>	
Моделирование и разработка технологии производства винилбутилового эфира из доступного сырья	608
<i>Мурат Анель, Айжан Токсеитова</i>	
Гидрогели как средство доставки лекарственных препаратов через кожу	609
<i>А.О. Бутько</i>	
Исследование свойств и состава слизи улитки Ахатины	611
<i>А.И. Власкина</i>	
Программный комплекс учета химических реагентов	612
<i>И.А. Волгин</i>	
Съедобная батарейка	613
<i>Р.И. Ганиев</i>	
Создание коллекции кристаллов для школьного кабинета химии	615
<i>К.А. Дорохова</i>	
Разработка методики культивирования фибробластов для оценки биосовместимости покрытий	616
<i>Е.Е. Завьялова</i>	

Влияние обводненности Томской нефти на содержание в ней хлористых солей	617
<i>Е.С. Змеева</i>	
Роль глиногипса в процессе схватывания цемента	618
<i>Дж.С. Мазманян, А.А. Саргсян, С.В. Мазманян, Г.Б. Папян</i>	
Цементы нового поколения для газобетонов	619
<i>Дж.С. Мазманян, С.В. Мазманян, Г.Б. Папян</i>	
Синтез производных хитозана для очистки разливов нефти	621
<i>А.А. Миних</i>	
Рациональная химическая утилизация железосодержащих отходов, образующихся на установках обезжелезивания природной воды	622
<i>А.С. Нехорошев</i>	
Вторичная переработка полимерных отходов	623
<i>А.В. Орехова, А.С. Алексеев, Н.Ю. Ильина, К.В. Лазарев</i>	
Набор «Юный химик» из подручных средств	624
<i>М.В. Паутова, М.А. Петрунина</i>	
Кристаллогидраты	625
<i>С.К. Серов</i>	
Минеральные удобрения из золы растений	627
<i>М.В. Суслова</i>	
Исследование состава эфирных масел чабреца	628
<i>Д.М. Щербаков</i>	
СЕКЦИЯ 10 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	630
Полибензимидазол как основа новых функциональных материалов – фундаментальные аспекты и прикладной потенциал	630
<i>В.А. Кузнецов</i>	
Биоразрушаемая упаковка: потенциал полиэфиров гидроксикарбоновых кислот	630
<i>А.А. Шуилова, Н.Л. Ертилецкая, А.Н. Бояндин</i>	
Исследование процесса фотокатализа отдельных плазмонных наночастиц	632
<i>А.А. Аверкиев, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет</i>	
Синтез и исследование наночастиц Al_2O_3/Ag	633
<i>А.Ж. Айтмагамбетова, Чжоу Линь</i>	
Модификация поверхности аддитивно полученных скэффолдов на основе титанового сплава Ti_6Al_4V металлоорганическими каркасами для улучшения биосовместимости	634
<i>У.Р. Алашева, Е.В. Свиридова, Е.А. Чудинова, Е.А. Хан</i>	
Гибкая электроника на основе графеносодержащих материалов с применением технологии 3D печати	636
<i>В.М. Богословский, А.А. Липовка</i>	
Биметаллические наночастицы $Cu-Fe$ со структурой «янус»-наночастиц и высокой антимикробной активностью	637
<i>Е.А. Ворнакова, О.В. Бакина, Л.Б. Наумова</i>	
Влияние величины подведённой энергии на синтез нанокристаллического диоксида титана, полученного плазмодинамическим методом	638
<i>Ю.Н. Вымпина</i>	
<i>Ab initio</i> методы расчета влияния взаимодействий Ван-дер-Ваальса на адгезию на границе раздела титан-керамика на основе фосфатов кальция	640
<i>И.Ю. Грубова, Р.А. Сурменев, М.А. Сурменова, Э. Нейтс</i>	

Оценка эффективности ингибитора коррозии на основе наночастиц оксида циркония методом потенциометрии	641
<i>М.Е. Егамкулов, И.Н. Шевченко, Цзя Лицзе</i>	
Влияние УЗ-обработки на свойства ингибитора коррозии на основе наночастиц ZrO_2	642
<i>М.Е. Егамкулов, И.Н. Шевченко</i>	
Исследование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных оксидных композиций для плутоний-ториевого дисперсионного ядерного топлива	644
<i>И.Ю. Загузин, И.Ю. Новоселов, А.С. Тихонов</i>	
Моделирование и исследование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных оксидных композиций для уранового дисперсионного ядерного топлива	645
<i>Е.Э. Зотов, К.С. Иванов, А.А. Каренгин</i>	
Особенности окисления водой биметаллических наночастиц Al/Ag	646
<i>С.О. Казанцев</i>	
Теплоизоляционные материалы на основе ксонотлита	647
<i>Д.А. Кайгородов</i>	
Моделирование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных оксидных композиций для уран-плутониевого дисперсионного ядерного топлива	649
<i>А.А. Каренгин, А.С. Пшеничников, В.И. Расторгуев</i>	
Исследование влияния пластификаторов на конечные свойства графитовых таблеток	650
<i>Е.В. Колесников</i>	
Синтез карбида молибдена для возобновляемой энергетики	651
<i>П.Н. Кононенко, Ю.З. Васильева, А.Я. Пак</i>	
Перспективная система доставки IQ-1 на основе полимерных частиц, полученных методом электрораспыления	652
<i>А.К. Лавриненко, Э.В. Киблер, И.М. Колесник, К.С. Станкевич, В.Л. Кудрявцева</i>	
Графен, функционализированный ароматическими соединениями: модификация с помощью лазерного излучения и применение в сенсорике	653
<i>А.А. Липовка, А. Халелов, П.С. Постников, Е.В. Дорожко, Е.С. Шеремет</i>	
Влияние условий получения Ni,Zn-покрытия на никеле на его электрохимические свойства в 0,1 М NaOH	655
<i>Ю.И. Марыгина, А.А. Бурмицкий</i>	
Термодинамические характеристики синтеза и роста кристаллов VSe_2 и $ZrSe_2$ методом химических транспортных реакций	656
<i>К.С. Никонов, А.С. Ильясов</i>	
Биологическая активность наноконпозиций серебра и меди в водных растворах полигексаметиленгуанидин гидрохлорида	657
<i>Е.А. Радионова, Н.А. Жевнова, А.В. Беспалов</i>	
Особенности окисления биметаллических частиц Al/Ag в растворах высокомолекулярного полиакрилата натрия	659
<i>К.В. Рубцов</i>	
Модификация углеродного материала с использованием иодониевых солей для создания суперконденсаторов	660
<i>Е.В. Свиридова</i>	
Использование отходов PET, одновременно в качестве источника и подложки, для получения MOFs на PET	661
<i>О.В. Семёнов</i>	
Влияние углеродных наполнителей на электрофизические свойства эластомеров	663
<i>О.В. Семенуха, Т.А. Шалыгина</i>	

Исследование процесса плазмохимического синтеза наноразмерных оксидных композиций для уран-ториевого дисперсионного ядерного топлива	664
<i>В.В. Сопыряев, Н.С. Хоцеловский, А.А. Каренгин</i>	
Высокотемпературный двухступенчатый синтез окси-гидроксида Ni-Co как активного вещества гибридного суперконденсатора	665
<i>А.С. Сыкчин, В.А. Коток</i>	
Использование фторполимерных пьезоэлектрических композитов для регенерации гнойных ран	666
<i>Т.С. Твердохлебова, Л.С. Мамонтова</i>	
Функционализация материалов на основе альгината натрия для восстановления кожных покровов	668
<i>А.Ю. Тетерина, В.Э. Фетисова, В.С. Комлев</i>	
Фотокатализаторы для безреагентной (фотокаталитической) очистки воды от трудноокисляемых загрязнений	669
<i>А.В. Уржумова</i>	
Получение и физико-химические свойства высокодисперсных оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($M = Mg, La$)	670
<i>А.И. Хайруллина, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова</i>	
Контролируемое высвобождение биологически активных веществ с использованием гидрогелей и наночастиц золота	671
<i>Е.А. Хан</i>	
Синтез и применение биметаллических наночастиц Ag-Fe	673
<i>В.Р. Чжоу, О.В. Бакина, Л.Б. Наумова</i>	
Продукты сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия в воздухе	674
<i>А.О. Чудинова</i>	
Определение эффективной загрузки микрочастиц дексаметазоном и БСА-ФИТЦ для адресной доставки лекарств	675
<i>Е.А. Чудинова, М.А. Сурменева, А.С. Прядко</i>	
Получение сульфида цинка в среде n-алканов	676
<i>М.И. Чуркин, Л.В. Затонская</i>	
Ионообменная трансформация как метод синтеза тонкопленочных твердых растворов на примере системы CdS-PbS	678
<i>Н.А. Чуфарова, О.А. Гинтер, Л.Н. Маскаева</i>	
Реализация управляемой ионной селективности в нанопористых мембранах с углеродным покрытием	679
<i>М.А. Щуркина, А.С. Вяткин, Е.В. Михлина</i>	
Синтез и фотолюминесценция композиций полиметилметакрилат/(Zn, Cu)S : Eu^{3+}	680
<i>О.В. Юношева</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	682

Секция 1

Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов

DISCRETE POLYNUCLEAR MANGANESE(II) COMPLEXES WITH THIALCALIXARENE LIGANDS: SYNTHESIS, STRUCTURES AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Desroches Cédric¹, Lecourt Constance¹, Jeanneau Erwann¹, Suffren Yan², Luneau Dominique¹

¹Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces
(UMR 5615) Université Claude Bernard Lyon-1, Campus de La Doua, 69622
Villeurbanne Cedex, France, cedric.desroches@univ-lyon1.fr

²Institut des Sciences Chimiques de Rennes
ISCR, Univ Rennes, INSA Rennes, CNRS, F 35000 Rennes, France.

The objective of our work is to synthesize polymetallic aggregates by coordination chemistry methods and to study their optical and/or magnetic properties. To synthesize such aggregates, we will use various organic ligands to assemble a finite number of metal ions. The chemical approach should lead to nano-sized molecular entities consisting of a polymetallic core and an organic peripheral shell. The main perspective is to try to control the size of the metallic shell in order to obtain molecules of size between the molecule and the nanoparticles.

Our present work concerns the use of a macrocycle called Thiacalix[4] ((a) H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama and S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, 1997, 38, 3971-3972; (b) T. Kajiwara, N. Iki and M. Yamashita, *Coord. Chem. Rev.*, 2007, 251, 1734-1746) arene and the transition metals of the first series of group VIIb and group VIII. Thiacalix[4]arene is a molecule widely developed in the laboratory with regard to synthesis and functional-

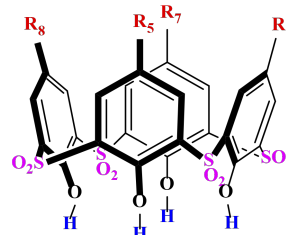
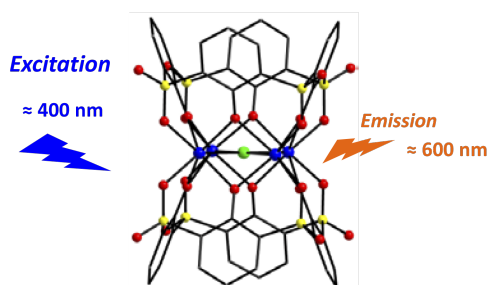
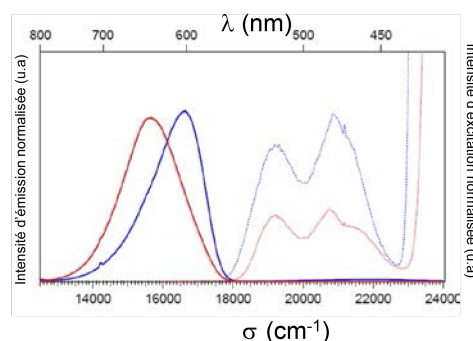


Fig. 1.

ization methods. It is a macrocycle formed of four phenolic units linked together by sulphur atoms (fig. 1). This ligand with phenolic oxygens adjacent to the sulfur atoms has a strong chelating power.

During the presentation, the synthesis and physico-chemical characterizations of a family of polymetallic complexes obtained from sulfonyl-calix[4] arenes and Mn²⁺ ions will be presented ((a) M. Lamouchi, E. Jeanneau, A. Pillonnet, A. Brioude, M. Martini, O. Stephan, F. Meganem, G. Novitchi, D. Luneau and C. Desroches, *Dalton Trans.*,

Fig. 2. Structure of Mn²⁺ sulfonycalixarene complexe and luminescence properties

2012, 41, 2707–2713. (b) Y. Suffren; N. O'Toole; A. Hauser. E. Jeanneau; A. Brioude; C. Desroches, Dalton Trans. 2015, 44, 7991. (c) N. O'Toole; C. Lecourt; Y. Suffren; A. Hauser; L. Khrouz; E. Jean-

neau; A. Brioude; D. Luneau; C. Desroches, Eur. J. Inorg. Chem. 2019, 73). Their original structures and unexpected luminescence properties will be developed (fig. 2).

NITRONYL NITROXIDE RADICALS BIND METALS IN MOLECULAR MEMORY SYSTEMS

C. Lecourt¹, C. Desroches¹, V. Romanov², E. Tretyakov², D. Luneau¹

¹Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces (UMR 5615) Université Claude Bernard Lyon-1, Campus de La Doua, 69622 Villeurbanne Cedex, France

²N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry Novosibirsk, 630090, Russia

By playing with inorganic and organic spin carriers, the coordination chemistry of nitronyl nitroxide free radicals has brought a singular but major contribution to the development of molecular-based magnetic materials [1–2]. Even today, the metal-nitroxide bond continues to be amazing by providing original bistable magnetic systems of great diversity that lead off the beaten track and enrich our fundamental knowledge, in particular on magnetic or electronic structure-property relationships, with the prospect of multifunctional molecular materials [3].

To illustrate this, and after having introduced the field of molecular-based magnetic materials, I will present several bistable metal-radical bonded systems resulting from our research [3–5].

Acknowledgements:

The author thank financial supports through France-Russia collaborative research programs (PRC) CNRS/RFBR (2017-2019) and Kolmogorov (2019-2021).

References:

1. D. Luneau and P. Rey *Coord.– Chem. Rev.*, 2005.– 249.– 2591–2611.
2. E.V. Tretyakov and V.I. Ovcharenko *Russ.– Chem. Rev.*, 2009.– 78.– 971–1012.
3. D. Luneau *Eur. J. Inorg.– Chem.*, 2020.– 2020.– 597–604.
4. C. Lecourt, W. Madanamoothoo, V. Ferreol, N. Belanger-Desmarais, L. Khrouz, J.B. Tommasino, C. Reber; C. Desroches and D. Luneau *Dalton Trans.*, 2019.– 48.– 13378–13387.
5. V. Romanov, I. Bagryanskaya, N. Gritsan, D. Gorbunov, Y. Vlasenko, M. Yusubov, E. Zaytseva, D. Luneau and E. Tretyakov *Crystals*, 2019.– 9.

УСЛОВИЯ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЙ СИНТЕЗИРОВАНИЕ СИЛИКОФOSФАТОВ КАЛЬЦИЯ

А.Б. Абдулла

Научный руководитель – к.т.н. Л.А.Жусупова

Кызылординский государственный университет имени Коркыт Ата
Казахстан, laila.zhusupova@mail.ru

Полимерные фосфаты находят широкое применение в самых различных отраслях науки и техники. В процессе конденсаций исходных мономерных фосфатов различной степени замещенности образуются разветвленные структуры, в которых при определенных условиях синтеза могут быть организованы поры с различными

размерами частиц. В результате полимерные, в том числе модифицированные оксидами различных металлов фосфаты, являются весьма перспективными соединениями для получения синтетических сорбентов с регулируемым соотношением нано-, микро- и мезопор, а также се-

лективностью к различными загрязнителям органического и неорганического происхождения.

Как следует из анализа научно – технической литературы в состав большинства неорганических сорбентов входят фосфаты, гидроксиды, силикаты либо силикофосфаты алюминия, а также кальция. В работах [1–2] было показано, что в системе на основе силикополифосфатов натрия кальция могут быть получены пористые материалы, которые обладают как ингибирующими, так и сорбиционными свойствами. Однако данные продукты обладают достаточно высокой растворимостью в воде, что давало возможность применять их в качестве сорбентов. Для снижения растворимости силикофосфатных соединений, очевидно, необходимо ввести в состав синтезируемых силикополифосфатов соединения, способствующие образованию труднорастворимых продуктов. Наиболее перспективными и доступными в этом плане являются соли алюминия. Силикополифосфатные материалы можно получать различными методами, в том числе и термической поликонденсацией гидратированных монофосфатов.

Термическая поликонденсация дигидрофосфата алюминия $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ носит ступенчатый характер и приводит к смеси продуктов, состав которых определяться температурой процесса обезвоживания. Так, в интервале температур 200–225 °С образуется смесь продуктов, состоящая из кислых ди- и трифосфатов: $\text{Al}_8\text{H}_{12}(\text{P}_2\text{O}_7)_9$ и $\text{H}_2(\text{AlP}_3\text{O}_{10})$. Повышение температуры до 450 °С приводит к образованию полифосфата алюминия $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, который в температурном интервале 450–500 °С переходит в циклогексафосфат $\text{Al}_2\text{P}_4\text{O}_6$. При 600 °С $\text{Al}_2\text{P}_6\text{O}_{12}$ переходит в циклотетрафосфат алюминия $\text{Al}_4(\text{P}_4\text{O}_{12})_3$. Таким обра-

зом, известны конечные продукты дегидратации исходных индивидуальных дигидрофосфатов кальция и алюминия. Однако молекулярный состав и свойства продуктов термической поликонденсации в сложных многокомпонентных системах, содержащих фосфаты кальция, алюминия, а также водорастворимые силикаты, в литературе не описаны. В этой связи были синтезированы продукты в системах « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ » и « $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{--Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3\text{--Na}_2\text{O}\cdot 2,7\text{SiO}_2$ » в диапазоне температур 400–600 °С.

В процессе проведения экспериментов была определена потеря массы исходных образцов и их смесей при синтезе. Как следует из приведенных данных, потеря воды при синтезе пористых кальцийалюмополифосфатных сорбентов в основном носит аддитивный характер что свидетельствует об отсутствии заметных изменений скорости процесса дегидратации при изменении состава смеси, то есть экспериментальные данные по потере массы образцов практически совпадают с теоретически рассчитанными результатами. Это свидетельствует о взаимодействии компонентов при синтезе и в дальнейшем может отразиться на свойствах продуктов дегидратации. Следует также отметить, что продукты термообработки смеси более аморфны. С ростом температуры термообработки кислые фосфаты теряют свою структурно-связанную воду и переходят в средние. При замене же одного из фосфатных компонентов системы на жидкое стекло с увеличением содержания в них силиката натрия и с повышением температуры синтеза было установлено, что увеличивается степень кристалличности продуктов поликонденсации в исследуемых системах.

Список литературы

1. Жусупова Л.А., Тапалова А.С., Джусипбеков У.Ж., Фишбеин О.Ю. Синтез и свойства кристаллических силикополифосфатов кальция // Проблемы химической технологии неорганических, органических, силикатных и строительных материалов и подготовки инженерных кадров: сб. тр. Междунар. Научно-практ. конф. Шымкент, 2002.– Т.2.– С.35–39.
2. Жусупова Л.А., Жакитова Г.У., Джусипбеков У.Ж. Переработка фосфорных шлаков на сорбенты для очистки производственных вод от нефтепродуктов // Сб. тез. докл. Научно-практ. конф. По актуальным вопросам химизации сельского хозяйства.– Ташкент, 2002.– С.109.

СИНТЕЗ ФЕРРИТА ГАДОЛИНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ХРОМОМ И ВИСМУТОМ

Н.Б. Абишева, Ж.И. Турсинова, М.Р. Абдраймова
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.М. Матаев

Казахский национальный женский педагогический университет
050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Айтеке би 99, abyshevanailya19@gmail.com

В современном технологическом мире магнитная керамика привлекает большое внимание из-за ее применения во всем мире. В настоящее время керамика, такая как шпинелевые ферриты (MFe_2O_4 , где $M=Co, Ni, Zn, Mn$ и т.д.), привлекает значительное внимание из-за ее использования в различных технологических применениях, таких как доставка лекарств и гипертермия [1, 2], многослойный чип-индуктор [3], магнитно-резонансная томография (МРТ) [4], катализ [5] и т.д. Поликристаллические ферриты Ni-Zn имеют низкий вихревой ток и высокое удельное электрическое сопротивление. Поэтому эти материалы представляют огромный интерес для микроволнового поглощения и высокочастотных применений. Основным направлением нанотехнологии является повышение производительности этих материалов для расширения сферы их применения [6]. Свойства наноматериалов очень чувствительны к микроструктуре и химическому составу, а эти параметры чувствительны к технике приготовления [7].

В данной работе нами рассматривается синтез и приводятся результаты исследования феррита гадолия, допированного хромом и висмутом с помощью методов рентгенофазового анализа и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ).

Поликристаллический феррит гадолия был синтезирован допированием хромом и висмутом $Gd_{0,7}Bi_{0,3}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ цитратно-нитратным методом.

Методом рентгенофазового анализа был исследован фазовый состав и параметры элементарных ячеек соединения $Gd_{0,7}Bi_{0,3}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$ на дифрактометре Miniflex 600 (Rigaku) с использованием $CuK\alpha$ -излучения, отфильтрованного – фильтром ($U=30$ кВ, $J=10$ мА, скорость вращения 1000 импульсов в секунду, постоянная

времени = 5 сек., интервал углов 2θ от 5 до 900). По данным рентгеновской дифракции установлено, что полученный хромито-феррит кристаллизуются в ромбоэдрической сингонии. Для проверки правильности результатов рентгенофазового анализа рассчитана пикнометрическая плотность.

Согласно данным рентгенофазового исследования полученный феррит является орторомбическим с пространственной группой Pbnm (62) со следующими параметрами ячеек: $a=5,4206$, $b=5,6329$, $c=7,7889$ Å, $V_{эл.яч.}=237,824$ Å³, $Z=4$, $\rho_{рент.}=8,303$ г/см³, $\rho_{пикн.}=8,041$ г/см³. Правильность результатов подтверждаются удовлетворительным совпадением опытных и расчетных значений рентгеновской и пикнометрической плотностей исследуемого соединения (таблица 1).

По результатам СЭМ синтезированные хромито-ферриты состоят из кристаллов от 318,2 нм до 759,7 мкм.

Таблица 1. Тип сингонии и параметры элементарных ячеек ферритов состава $Gd_{0,7}Bi_{0,3}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$

Соединение	$Gd_{0,7}Bi_{0,3}Cr_{0,5}Fe_{0,5}O_3$
Пространственная группа	Pbnm(62)
Параметры решетки (Å)	
a=	5,4206
b=	5,6329
c=	7,7889
V=	237,824
Средний размер кристаллита по формуле Шеррера	411,63 nm
Средний размер от измерения SEM	429,45 nm
ρ_{X-ray}	8,303
$\rho_{пикн.}$	8,041

Список литературы

1. Liu T.Y., Hu S.H., Liu et al. // *Langmuir*, 2008.– V.24.– P.13306–13311.
2. Dennis C.L., Jackson A.J., Borchers J.A., Hoopes P.J., et al. // *Nanotechnology*, 2009.– V.20.– P.395103.
3. Nam J.H., Joo Y.H., Lee J.H., Chang J.H., Cho J.H., et al. // *J Magn Magn Mater*, 2009.– V.321.– P.1389–1392.
4. Wu H Liu G Wang X Zhang J Chen Y et al. // *Acta Biomater*, 2011.– V.7.– P.3496–3504.

5. Kim J.H., Kim S.S. // *J Alloys Compd.*, 2011.– V.509.– P.4399–4403.
6. Chow G.M., Kurihara L.K. // *Nanostructured Materials*, 2002.– V.50.– P.31–46.
7. Verma V. Chatterjee R. // *J Magn Magn Mater.*, 2006.– V.306.– P.313–320.

МИКРОВОЛНОВОЙ ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ ФЕРРИТОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Г.Р. Азимова, З.Ф. Алескерова, С.М. Зульфугарова, Н.В. Шакунова, Ю.Н. Литвишков
Научный руководитель – к.х.н. С.М. Зульфугарова

Институт катализа и неорганической химии
им. академика М. Нагиева Национальной АН Азербайджана
1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, 113, ezimova2015@gmail

Микроволновой обработкой магнетита с оксидами металлов нами ранее были синтезированы ферриты никеля, кобальта, меди [1]. Ввиду того, что массивные образцы ферритов не обладают развитой поверхностью, что отрицательно сказывается на их каталитической активности, нами была предпринята попытка микроволнового синтеза ферритов этих металлов в матрице оксида алюминия. Для этого исходную смесь магнетита и соответствующего оксида металла, взятых в определенном стехиометрическом отношении смешивали с мелкодисперсным оксидом алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), тщательно перетирали в среде этилового спирта до достижения однородной смеси и затем высушенную смесь подвергали термической обработке в поле СВЧ. Термическую обработку образцов проводили на установке, сконструированной на базе микроволновой печи EM-G5593V (Panasonic) при варьировании мощности магнетрона 200-800 Вт с рабочей частотой 2450 МГц. Рентгенофазовый анализ полученных ферритов был проведен

на автоматическом дифрактометре «D2 Phaser» фирмы Bruker.

Результаты дериватографического анализа образцов, приготовленных смешением порошков магнетита и оксидов металлов (в количестве 20% от массы носителя) с оксидом алюминия свидетельствуют об отсутствии на дериватограммах при их термической обработке заметных экзотермических эффектов (рис. 1). Это говорит об отсутствии заметного превращения исходных веществ в ферриты, как это наблюдалось нами при термической обработке массивных образцов (рис. 2). По-видимому, это связано с пространственным разделением исходных оксидов при разбавлении в матрице алюмооксидного носителя, препятствующим их поверхностной миграции и взаимной диффузии, являющейся лимитирующей стадией. Помимо этого, образование ферритов переходных металлов, вероятно, тормозится в результате конкурирующей реакции образования алюминатов по реакции: $\text{MeO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MeAl}_2\text{O}_4$, о чем сви-

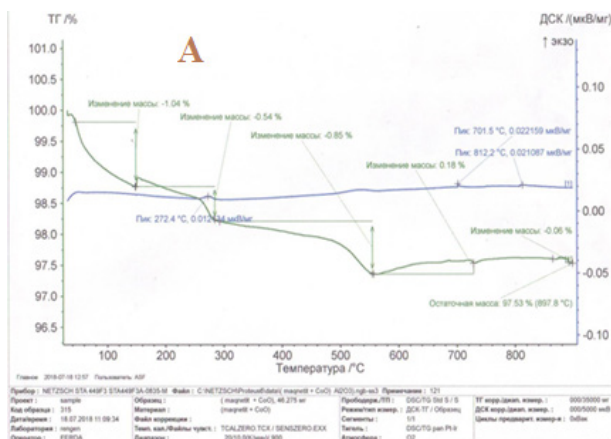


Рис. 1. Кривые ТГА анализа ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$)

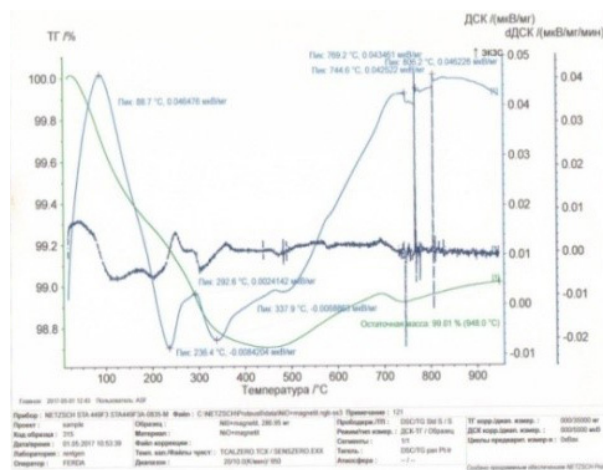


Рис. 2. Кривые ТГА анализа (80% масс.) + Al_2O_3 (20% масс.) ($\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO}$)

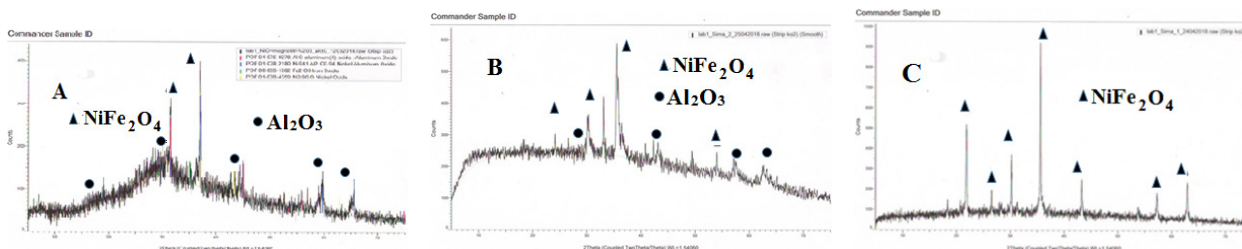


Рис. 3. Дифрактограммы смеси оксида никеля и магнетита после обработки в поле СВЧ: А – $(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO})$ (20% масс.) + Al_2O_3 (80% масс.); $(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO})$ (80% масс.) + Al_2O_3 (20% масс.); $(\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{NiO})$ (60% масс.) + SiO_2 (40% масс.)

детельствуют данные рентгенофазового анализа (рис. 3, А).

Лишь увеличение концентрации смеси магнетита и оксида никеля до 70–80% приводит к росту относительной интенсивности кристаллической фазы феррита никеля (рис. 3, В), что указывает на увеличение при термической обработке в поле СВЧ скорости взаимной диффузии ингредиентов при образовании ферритов, пропорциональной их концентрации. Еще одним

доказательством диффузионного механизма образования ферритов при совмещении с материалом инертного носителя является рост скорости миграции и взаимного проникновения ингредиентов реакции ферритизации, в случае использования в качестве разбавителя исходной шихты мелкодисперсного кварца, обладающего значительно меньшей поверхностью и пористостью, чем оксид алюминия.

Список литературы

1. Литвишков Ю.Н., Зульфугарова С.М., Алескерова З.Ф. // Журнал прикладной химии, 2018. – Т.91. – №5. – С.679–687.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛКАНОАТОВ БАРИЯ И КАЛЬЦИЯ – ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ НЕВОДНОГО СИНТЕЗА СУЛЬФИДОВ

Т.Б. Акберова

Научные руководители – к.х.н., доцент Е.Г. Ильина; д.х.н., профессор В.П. Смагин

Алтайский государственный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61, ilina@chem.asu.ru

Карбоксилаты щелочноземельных металлов известны с середины XIX века. А.М. Буллеровым был написан ряд статей, посвященных изучению ацетатов щелочноземельных металлов [1].

В настоящее время карбоксилаты имеют широкое применение в различных областях благодаря целому ряду полезных свойств [2]. Наиболее подробно изучены формиаты, ацетаты, бутираты и пивалаты щелочноземельных металлов [3, 4].

Сведения о карбоксилатах с алкильным радикалом состава C5 и далее практически отсутствуют. Поэтому данные о синтезе, строении и физико-химических свойствах октаноатов и гек-

саноатов кальция и бария являются полезными с точки зрения дополнения научной информации.

Известно, что с удлинением углеводородной цепи алканоата металла возрастает его растворимость в неполярных органических растворителях. Это свойство позволяет использовать такие соединения для синтеза в неводной среде различных соединений, например, сульфидов кальция и бария из гексаноатов этих металлов.

Для синтеза алканоатов кальция и бария в данной работе использован метод взаимодействия соответствующих гидроксидов с двукратным избытком гаксановой или октановой кислоты при температуре кипения кислоты. Полученные карбоксилаты высаливали и промывали ацетоном.

Синтезированные соединения были исследованы методами ИК-спектроскопического, термогравиметрического, рентгенофазового и химического анализа.

В ИК-спектрах гексаноатов Ca и Ba и октаноата Ba присутствуют валентные колебания карбонильной $\nu(\text{C}=\text{O})$ и гидроксильной $\nu(\text{OH})$ групп, характерные для координированной кислоты, лежащие в области $\nu(\text{OH})$ 3 550–3 300 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1 690 cm^{-1} , а также валентные колебания гидроксильной и деформационные колебания аквагрупп в области 3 350–3 200 и 1 610 cm^{-1} (за исключением спектра гексаноата бария). В области 1 580–1 510 cm^{-1} у всех синтезированных алканоатов проявляется сложная полоса, состоящая из трех компонент, что свидетельствует [5] о присутствии в них различным образом координированных групп. Полоса $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ у всех синтезированных карбоксилатов лежит в области 1 550 cm^{-1} (как у ацетата натрия), что говорит о преимущественно ионной связи металл – лиганд. Рассмотрение ИК-спектров затруднено в области 1 420–1 300 cm^{-1} . В этой области, наря-

ду с валентными симметричными колебаниями карбоксильной группы, интенсивными также являются полосы, которые можно отнести к деформационным и скелетным колебаниям групп в углеводородных радикалах. Это обстоятельство делает сложным однозначное отнесение полос $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$, поэтому, по аналогии с работой [6], при обсуждении полученных спектров рассматривали только положение полос валентных антисимметричных колебаний карбоксильной группы $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$.

Результаты термогравиметрического анализа показали, что полученные соединения являются аддуктами состава $\text{Ca}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2 \cdot 0,1\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{Ba}(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO})_2 \cdot 0,2\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$. Это было подтверждено химическим анализом.

Синтезированные алканоаты были исследованы методом рентгенофазового анализа, результаты которого подтвердили индивидуальность соединений – отсутствие исходных гидроксидов. Полученные карбоксилаты использованы для синтеза сульфидов.

Список литературы

1. Butlerov A. *Ann. Chem.* 1868. В. 147. S. 130.
2. Седов И.В., Махаев В.Д., Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Яруллин Р.С., Винс В.В. *Карбоксилаты непереходных и переходных металлов – получение, свойства и применение.* – Черногловка: Изд-во Института проблем химической физики, 2006. – 56 с.
3. Klop E.A., Schouten F., Van der Sluis P., Sper H.L. *Acta Cryst.*, 1984. – V.40. – №1. – P.51.
4. Корьева А.Н. *Автореферат дисс. ... канд. хим. наук.* – М.: МГУ, 1994. – 25 с.
5. Merotra R.C. *Metal carboxylates.* – London: Acad. Press, 1983. – 400 p.
6. Корьева А.Н., Кузьмина Н.П., Дунаева К.М. // *Неорганическая химия*, 1992. – №4. – С.734–740.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОРТОСТАНАТА ЦИНКА

И.И. Аксютин, А.В. Рассказин

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Макаров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, axiutin.ilya@yandex.ru

1. Введение

В качестве перспективного материала в области солнечной энергетики является ортостаннат цинка (Zn_2SnO_4), который обладает отличными свойствами, а именно, большая ширина запрещенной зоны ($E_g=3,35$ эВ), термодинамическая стабильность, высокие подвижность электронов, электропроводность и низкое поглощение в видимом диапазоне. Составляющие компоненты являются достаточно дешевыми и

доступными, что делает внедрение ортостанната цинка в сферу солнечной энергетики в качестве твердотельного прозрачного электрода, особо перспективным [1, 2].

2. Методика эксперимента

Ортостаннат цинка был получен традиционным смешением исходных оксидов цинка и олова квалификации «чда» в стехиометрическом соотношении 2 : 1 и последующим прокаливанием

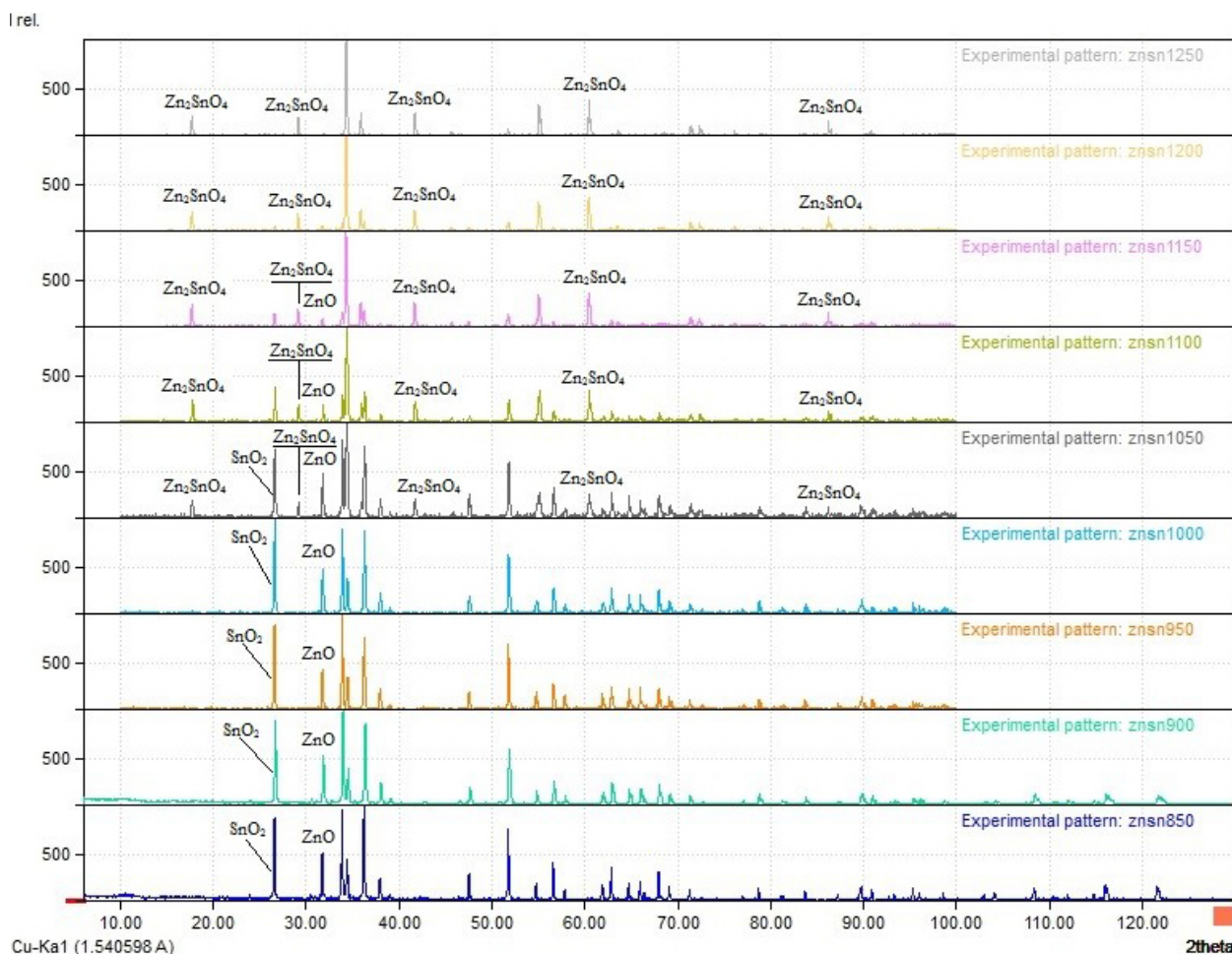


Рис. 1. Суммарный график результатов РФА после прокаливания при 850–1250 °С

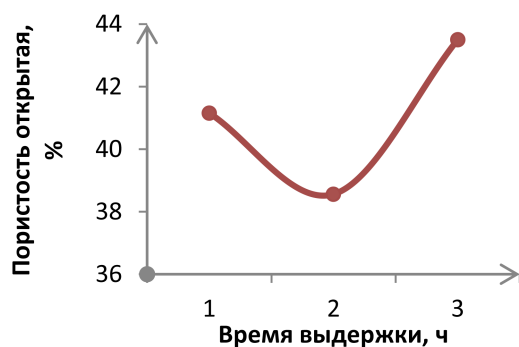


Рис. 2. Зависимость открытой пористости образцов от времени выдержки

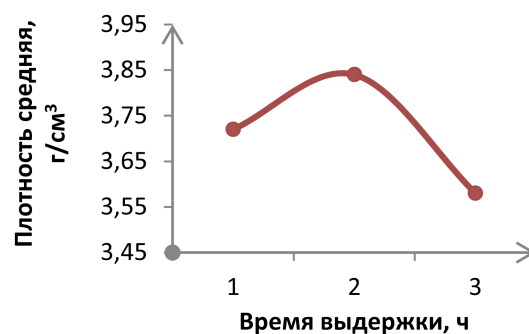


Рис. 3. Зависимость средней плотности образцов от времени выдержки

при температуре 1250 °С. Далее были сформованы образцы призматической формы 40 × 6 × 6 мм и обожжены при температуре 1250 °С и выдержках 1, 2 и 3 часа. Определены плотность и открытая пористость образцов методом гидростатического взвешивания.

3. Обсуждение результатов

Большое значение имеет способ подготовки исходных материалов в системе ZnO–SnO₂. Согласно суммарным результатам РФА (рис. 1),

при прокаливании при температурах от 850 до 1250 °С происходит уменьшение содержания SnO₂, а при температуре 1200 °С его исчезновение из системы, исходя из чего, можно сказать о том, что он полностью прореагировал.

При 1250 °С синтез проходит полностью. Исходя из вышесказанного, лабораторный синтез проводили при данной температуре. Обожжённые при температуре 1250 °С с выдержкой 2 часа образцы проявили наиболее

хорошие свойства. Наблюдались наибольшая плотность ($\rho_{\text{сп}} = 3,84 \text{ г/см}^3$) и наименьшая откры-

тая пористость ($\Pi_0 = 38,6\%$), что показано на рис. 2 и 3.

Список литературы

1. Sun S., Liang S. *Morphological zinc stannate: synthesis, fundamental properties and applications // Journal of Materials Chemistry, 2017. – V.5. – №39. – P.20534–20560.*
2. Ma G. *Phase-controlled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate (ZnSnO_3 and Zn_2SnO_4) faceted solid and hollow microcrystals // CrystEngComm., 2012. – V.14. – №6. – P.2172–2179.*

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $(1-x)\text{AgI}-x\text{C}$

Д.В. Алексеев

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Ю.Г. Матейшина

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2,

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, d.alekseev1@list.ru

Твердотельные проводники с высокой ионной проводимостью находят широкое применение для создания различных электрохимических устройств. Среди них можно выделить как высокотемпературные, так и низкотемпературные электролиты. Последние представляют особый интерес для химии твердого тела, поскольку твердых электролитов, обладающих высокой проводимостью при низких температурах, немного. Следовательно, поиск новых твердых электролитов, работающих в области низких температур, является актуальной задачей современной химии.

Йодид серебра является классическим объектом исследования химии твердого тела. Данная соль существует в нескольких структурных модификациях: α – AgI (Im3m, $a = 5,062 \text{ \AA}$ при $T = 180^\circ\text{C}$), β (со структурой вюрцита, P6/3mc) и γ (со структурой сфалерита, F43m) [1]. α – AgI является высокотемпературной фазой, стабильной при температурах выше 147°C , обладающей аномально высоким значением ионной проводимости ($1,3 \text{ См/см}$ при 147°C), что обуславливается процессами разупорядочения одной из подрешеток соли. Таким образом, электропроводность данной фазы сопоставима с проводимостью жидких электролитов, и ее можно назвать суперионным проводником. β и γ – AgI – низкотемпературные фазы, характеризующиеся низким значением проводимости (10^{-5} См/см). В структурах обеих этих фаз имеется определенное количество тетраэдрических пустот

(T_+ и T_-), которые расположены выше и ниже плотноупакованного анионного слоя. Один из типов пустот (T_+) полностью заполняется катионами Ag^+ , в то время как пустоты второго типа (T_-) остаются незанятыми. Несмотря на наличие большого количества оставшихся незанятых позиций, переход катионов серебра на свободную позицию затруднен, поскольку расстояние $\text{Ag}_+ - T_-$ ($0,325 \text{ нм}$ – для γ – фазы и $0,187 \text{ нм}$ – для β – фазы) меньше, чем $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ ($0,428 \text{ нм}$) [2].

Одним из способов увеличения проводимости является как гомогенное, так и гетерогенное допирование. Под гетерогенным допированием понимают введение в матрицу соли твердого допанта. В качестве допирующей фазы используются высокопористые матрицы, либо наноразмерные оксиды, что приводит к существенному изменению ионной проводимости электролита. В данном случае увеличение проводимости композита связано с введением проводящего компонента в слабо проводящую матрицу и объясняется в рамках перколяционной модели. При выборе гетерогенной добавки, в первую очередь, необходимо смотреть на степень ее дисперсности. Допирование крупными частицами не приводит к увеличению проводимости из-за недостаточно развитой площади контакта двух фаз. Следовательно, уменьшение размера частиц приводит к увеличению площади удельной поверхности допанта, а значит и проводимости композита. В качестве гетерогенной добавки

могут быть использованы различные оксиды (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , MoO_3 , WO_3 , SnO_2 и др.) [3].

Ранее были исследованы свойства твердых электролитов $\text{AgI}-\text{A}$, где A – оксидная добавка ($\text{A}=\text{CeO}_2$ [3], Al_2O_3 [4], Fe_2O_3 [3], SiO_2 [4] и т.д.) приводящая к увеличению проводимости.

Стоит отметить, что в литературных данных нет информации о влиянии неоксидных гетерогенных легирующих примесей на свойства ионных солей. В данной работе впервые было проде-

монстрировано использование наноалмазов C_{ND} (ФНПЦ «Алтай», г. Бийск, Россия, $S_{\text{уд}}=320\pm 20$ $\text{м}^2/\text{г}$) в качестве неоксидной добавки для получения композиционных твердых электролитов $\text{AgI}-\text{C}_{\text{ND}}$ с ионной проводимостью по катионам серебра. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния инертной высокодисперсной гетерогенной добавки на транспортные свойства композитов $(1-x)\text{AgI}-x\text{C}_{\text{ND}}$. Результаты работы обсуждаются в докладе.

Список литературы

1. Hoshino H., Shimoji M. *Electrical properties of silver iodide* // *J. Phys. Chem. Solids*, 1974.– V.35.– P.321–326.
2. Барановский В.И., Лурье В.Г., Мурун А.Н. *Об электропроводности и коэффициентах самодиффузии катионов в иодиде серебра* // *ДАН СССР*, 1955.– Т.105.– №5.– С.1188.
3. Shastry M.C.R., Rao K.J. *Thermal and electrical properties of AgI-based composites* // *SSI*, 1992.– V.52.– P.311–316.
4. Уваров Н.Ф., Хайретдинов Э.Ф., Братель Н.Б. *Композиционные твердые электролиты в системе $\text{AgI}-\text{Al}_2\text{O}_3$* // *Электрохимия*, 1993.– Т.29.– С.1406–1410.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ КОПОРСКОГО ЧАЯ

О.Н. Астафьев

Научный руководитель – к.т.н, доцент В.В.Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpi@tpi.ru

В последнее время значительно возрос интерес к использованию продуктов здорового питания, в числе которых напитки (чай) из травяного сырья. Напиток из Иван-чая (кипрея узколистного) известен издавна своими высокими вкусовыми параметрами и целебными свойствами (повышает иммунитет, укрепляет кровеносные сосуды, нормализует давление и др.) [1].

Почти забытая технология переработки и получения такого ценного продукта была восстановлена, но в настоящий момент реализована в ручном режиме.

Целью, проводимой нами работы, является разработка цепи аппаратов для малотоннажного производства в виде завариваемого чая для применения в повседневных целях и получение концентрированного экстракта напитка для дальнейшего его применения в пищевых и фармакопейных целях [2].

Для подбора стандартного оборудования и проектирования нестандартного, в период лета 2019 года (сбор в районе деревни Макурино Кемеровской области) нами были выполнены исследовательские работы по определению

урожайности листовой массы дикорастущего кипрея с единицы площади. Собираемая урожайность составила 150–170 грамм с одного метра квадратного. По технологиям, взятым из доступных источников, были наработаны четыре партии продуктов: не ферментированный (аналог зелёного чая); ферментированный (аналог чёрного чая). Кроме того, были выработаны ещё два варианта чая: частичная не продолжительная ферментация и ферментация после разрушения клеток листа замораживанием зелёной листовой массы при -15°C . Сушка продуктов производилась при регулируемой температуре $35\pm 5^\circ\text{C}$ в бытовом духовом шкафу Zanussi OPZB4334X [3].

Определены выходы по каждой технологической операции, подсчитаны предполагаемые технологические потери. Выполнен технологический расчёт и подобранно технологическое оборудование для переработки производительностью 100 кг. зелёного листа Иван-чая в смену.

Наиболее проблемной выявлена операция по обмятию (скручиванию) листа перед ферментацией. Машина для выполнения этой техноло-

гической операции вынесена нами для проектирования с целью изготовления.

Для производства экстрактов из листьев Иван-чая в виде концентрата, были проведены работы с использованием лабораторного стеклянного экстрактора Сокслета объёмом 500 мл. После каждого цикла экстрагирования навески, производился отбор пробы стекающего в кипятельную колбу экстракта. Массовая доля сухих веществ в экстракте определялось с помощью рефрактометра ИРФ-454 Б2М. [4]

На основании проведённых опытов было установлено:

- проведение более пяти последовательных экстракций не целесообразно;

- суммарно после трёх экстракций извлекается от 41 % (для не ферментированных) до 48 % (для ферментированных после заморозки) образцов.

Так же были определены, необходимые для проектирования оборудования по экстракции:

- насыпной вес сухого сырья (0,43 г/см³)
- коэффициент набухания, который практически не зависят от типа обработки (ферментации) и составляет 2,5;
- влагоудерживающая способность, которая составила 2,37 кг на кг сухой массы сырья.

В настоящий момент, нами продолжают работы по проектированию нестандартного оборудования и дополнительные исследования качества полученного экстракта.

Список литературы

1. Бушуева Г.Р. // *Кипрей узколистный – перспективный источник биологически активных соединений*, 2016.– Т.17.– №2.– С.15–23.
2. Синев Д.Н. *Рецептурный справочник (Авторские прописи. Сборы из лекарственного растительного сырья-фитосборы. Биологически активные добавки к пище – фиточаи).*– СПб.: Фолиант, 2004.– 342 с.
3. Жохова Е.В. *Фармакогнозия: учебник для студентов фармацевтических колледжей и техникумов.*– М.: ГЭОТАР-Медиа, 2016.– 544 с.
4. Пономарев В.Д. *Экстрагирование лекарственного сырья.*– М.: Медицина, 1976.– 202 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ГИПСОВЫХ СМЕСЕЙ

Аунг Тху Наинг

Научный руководитель – к.т.н., профессор Л.И. Сычева

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, myatnaing26694@gmail.com

Гипсовые вяжущие обладают достаточно высокими показателями прочности на сжатие и изгиб, а также хорошими тепло- и звукоизоляционными свойствами. Благодаря природным свойствам гипса - поглощать и отдавать влагу, изделия, получаемые из гипсовых вяжущих, способны обеспечивать оптимальный уровень влажности в жилых помещениях. В настоящее время известно большое количество выпускаемых сухих гипсовых смесей, основными компонентами которых являются: гипсовые вяжущие, наполнители, функциональные добавки. Рецептурами большинства видов сухих гипсовых смесей предусматривается применение пластифицирующих, водоудерживающих добавок и релаксационных полимерных порошков [1–3].

Целью работы являлось изучение свойств гипсовых смесей и определение состава ком-

плексной добавки, повышающей прочность и водостойкость гипсовых материалов.

В работе были использованы: строительный гипс производства ООО «Пешеланский гипсовый завод» (β-ПГ) и различные модифицирующие добавки: эфир целлюлозы Mecellose FMC 75502 (0,05; 0,2; 0,25%), релаксационный полимерный порошок (РПП) Vinnapas 7210N (1; 1,5; 2%), замедлитель схватывания Plast Retard PE (0,008; 0,02 %).

Бездобавочный гипс характеризуется следующими свойствами: нормальная густота – 54%; сроки схватывания: начало – 13, конец – 20 мин.; прочность при изгибе – 7,3, при сжатии – 9,4 МПа.

Полимерный порошок Vinnapas использовался для диспергации гипсовых агломератов, повышения прочности и пластичности струк-

Таблица 1. Нормальная густота и сроки схватывания гипсового теста

Свойства	Без доб.	Vinnapas, %			Plast Regard, %		Mecellose, %			
		1	1,5	2	0,008	0,02	0,05	0,2	0,25	
НГ, %	54	54	54	53	54	54	61	80	81	
τ _{Схв.} , МИН.	начало	13	12	12	9	59	71	16	17	17
	конец	20	18	18	18	70	82	23	25	25

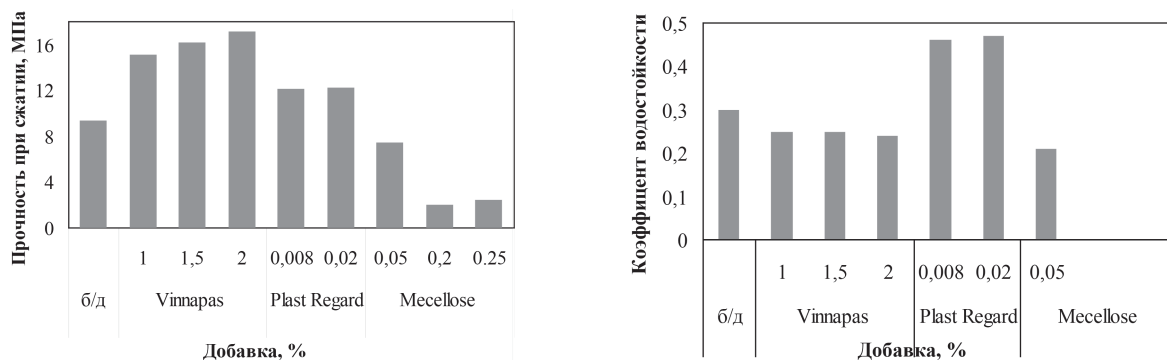


Рис. 1. Влияние добавок на прочность и коэффициент водостойкости гипса

туры. Добавка Mecellose вводилась в гипсовую смесь, чтобы обеспечить высокую водопотребность, водоудержание, технологичность, а также адгезию гипсового теста. Добавка Plast Regard увеличивала сроки схватывания теста, улучшала качество поверхности изделий и снижала склонность к трещинообразованию.

Оценивая влияние добавок на нормальную густоту и сроки схватывания гипсовых смесей, следует отметить, что добавки Vinnapas и Plast Regard практически не изменяют нормальную густоту гипсового теста, зато последняя добавка в несколько раз удлинняет сроки схватывания, причем в большей степени – начало схватывания (табл. 1). Добавка Mecellose удлинняет сроки схватывания на 4–5 мин., при этом увеличивая водопотребность гипсового теста с 54 до 80%.

Далее было изучено влияние добавок на прочность и водостойкость гипсового камня (рис. 1). Установлено, что добавка Vinnapas приводит к увеличению прочности гипсового камня с 9,4 до 17,1 МПа, а коэффициент водостойкости почти не меняется.

Plast Retard обладает большим замедляющим действием на сроки схватывания гипсовых вяжущих, в то время как формирование упорядоченной структуры гипсового камня привело к увеличению его прочности и водостойкости.

При введении эфира целлюлозы Mecellose нормальная густота вяжущих значительно увеличивается, в связи с чем прочность и водостойкость готовых гипсовых смесей снижается.

Список литературы

1. Гонтарь Ю.В., Чалова А.И., Бурьянов А.Ф. *Сухие строительные смеси на основе гипса и ангидрита.* – М.: Изд-во «Де Нова», 2010. – 214 с.
2. Лесовик В.С., Чернышева Н.В., Клименко В.Г. // *Известия вузов. Строительство*, 2012. – №4. – С.3–11.
3. Коровяков В.Ф. // *Строительные материалы, оборудование, технологии 21 века*, 2005. – №3. – С.28–31.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СОПОЛИМЕРА ВДФ-ТЕФЭ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ДС МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

А.Д. Бадараев

Научные руководители – к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов; к.т.н., н.с. Е.Н. Больбасов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, adb6@tpu.ru

Метод электроформования позволяет создавать скаффолды на основе сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ВДФ-ТеФЭ) с пьезоэлектрическими свойствами, стимулирующими пролиферацию клеток, что позволяет использовать их в медицине. Метод магнетронного напыления меди на полимерные скаффолды позволяет придавать им антибактериальные свойства [1].

Целью данной работы является исследование влияния плазменного модифицирования медию на морфологию и кристаллическую структуру скаффолдов из сополимера ВДФ-ТеФЭ.

Полимерные скаффолды были изготовлены методом электроформования (NANON-01A, Япония) из 5% раствора ВДФ-ТеФЭ в ацетоне. Методом магнетронного распыления медной мишени в атмосфере аргона (Катод-1М, Россия) проводили модифицирование скаффолдов в течение 120 секунд. Морфологию и распределение меди в объёме скаффолда изучали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (Quanta 200 3D, США). Методом рентгеноструктурного анализа исследовали кристаллическую структуру скаффолдов

используя рентгеновский дифрактометр (Shimadzu XRD 6000, Япония).

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения профиля, графики распределения меди по объёму скаффолда и дифрактограммы исходного и модифицированного образцов.

На исходном образце сигнал меди соответствует фоновому значению ($\sim 0-3$) по всему объёму скаффолда. При модифицировании в течение 120 с относительная интенсивность меди на глубине в интервале $0-25$ мкм существенно увеличивается и варьируется в пределах $\sim 10-68$ (средняя Cu интенсивность ~ 29). На глубине от 25 мкм до 225 мкм сигнал меди падает до фоновых значений.

На дифрактограмме исходного образца (0 с) наблюдается рефлекс в области 19° , свидетельствующий о формировании сегнетоэлектрической β фазы (110, 200). На дифрактограмме модифицированного образца рефлекс в области 19° сохраняется, при этом наблюдается рефлекс в области 43° , соответствующий меди (111). После модифицирования ВДФ-ТеФЭ скаффолда интенсивность и положение рефлекса в области 19° , а также значения среднего размера кристал-

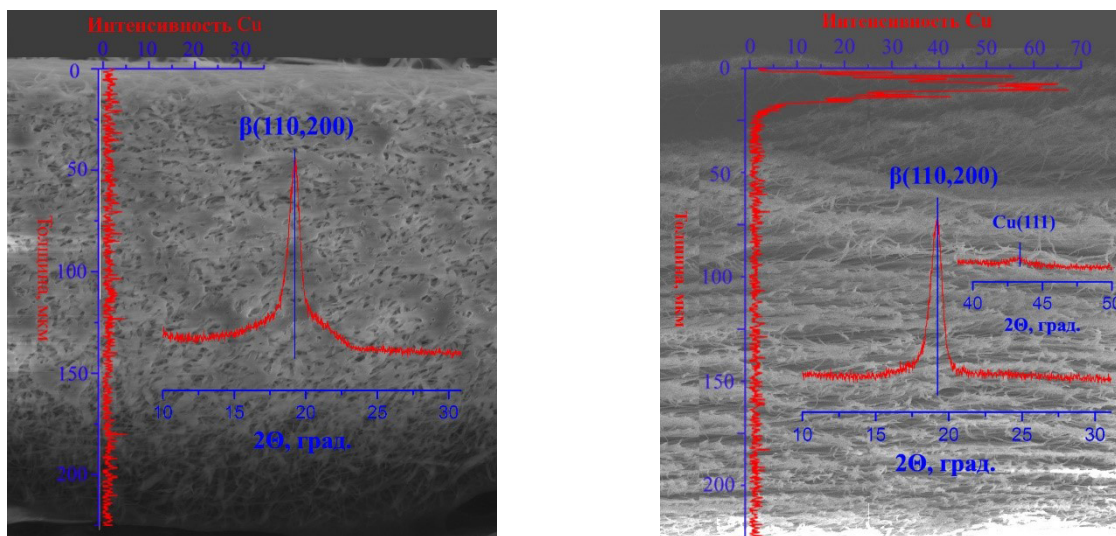


Рис. 1. СЭМ изображения профиля, графики распределения меди и дифрактограммы для исходного (слева) и модифицированного (справа) образцов

литов ($\sim 12 \pm 1$ нм) не изменяются, что свидетельствует о сохранении скаффолдом сегнетоэлектрических свойств.

Таким образом, проведенные исследования показывают возможность применения метода

магнетронного распыления медной мишени для модифицирования поверхности полимерных пьезоэлектриков с сохранением их кристаллической структуры.

Список литературы

1. Badaraev A.D., Nemoykina A.L., Bolbasov E.N., Tverdokhlebov S.I. // *Resource Efficient Technologies*, 2017. – V.3. – №2. – P.204–211.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРЯМОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЭНЕРГИИ

Е.О. Белякова, Д.С. Трушина

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ekrab1@gmail.com

Термоэлектрогенератор — это техническое устройство, состоящее из термоэлементов, преобразующих тепловую энергию в электричество [1]. Имеющиеся термоэлектрические генераторы на основе полупроводниковых структур, принцип действия которых основан на эффекте Зеебека, создают термо-ЭДС не более 70 мВ с одного элемента, а кроме того, для своего функционирования требуют поддержания значительного градиента температур на противоположных концах генератора, что ограничивает область их применения.

Термоэлектрические материалы представляют собой сплав металла или химического соединения, обладающие высокими термоэлектрическими свойствами [1]. В таблице 1 показаны термоэлектрические материалы, применяемые и перспективные:

Моносulfид самария, благодаря уникальным свойствам, присущим только данному материалу, выделяется не только на фоне других редкоземельных соединений с полупроводниковыми свойствами, но и среди всех полупроводников в целом. В отличие от классического эффекта Зеебека, в моносulfиде самария преобразование тепловой энергии в электрическую происходит в отсутствие разности температур [2].

Исследуемое Туганское месторождение - россыпное циркон-ильменитовое месторождение, находится в Туганском районе Томской области в 30 км к северо-востоку от ее административного центра в районе станции Туган [2]. Монацит Туганского месторождения содержит повышенные концентрации суммы редкоземельных элементов. В процессе переработки монацитового концентрата Туганского место-

Таблица 1. Сравнительная характеристика термоэлектрических материалов

№	Название материала	Хим. формула	Молярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Тпл., °С
1	Теллурид свинца	PbTe	334,80	8,16	924
3	Селенид сурьмы	Sb ₂ Se ₃	480,38	5,93	611
4	Моносulfид самария	SmS	182,43	5,60	2080
5	Селенид гадолиния	GdSe	236,21	8,10	2180
6	Силицид магния	Mg ₂ Si	76,70	1,94	1102

рождения для извлечения и использования тория, в качестве побочного продукта выделяется сумма редкоземельных элементов, в том числе самария. Содержание самария в монаците различных циркон-ильменитовых месторождений представлено в таблице 2.

Сравнительный анализ содержания самария в монаците Туганского месторождения позволяет сделать вывод о том, что отвальные захоронения данного месторождения целесообразно использовать для извлечения самария.

Существование современных технологий разделения редкоземельных элементов позволяет отделить самарий от основной массы элементов методом жидкостной экстракции, методами избирательно окисления и восстановления, либо методом хроматографического разделения,

Список литературы

1. Молодых А.А. Дисс. ... канд. техн. наук.– Санкт-Петербург: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2017.– 128 с.
2. Рихванов Л.П. Циркон-ильменитовые россыпные месторождения – как потенциальный источник развития Западно-Сибирского региона.– М.: Сарс, 2001.– 214 с.

Таблица 2. Содержание самария (г/т) в монаците различных циркон-ильменитовых месторождений

Туганское	Георгиевское	Тарское
0,65	0,92	0,74

добиться высокой степени очистки элементов и сократить время проведения эксперимента.

Территориальная близость месторождения самария и научно-исследовательского института полупроводниковых приборов, преобразующего извлеченный самарий из отвального монацита Туганского месторождения в полупроводниковый сульфид самария, а также повышение спроса на автономные источники энергии свидетельствует о рентабельности активных исследований в данной области, направленных на достижение стадии коммерциализации.

ДИСПЕРСНОСТЬ ПРОДУКТОВ ГАШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Г.М. Бессонов

Научный руководитель – к.т.н., профессор Н.П. Кудеярова

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова
308012, Россия, г. Белгород, ул. Костюкова 46, rector@intbel.ru

В современном производстве автоклавных строительных материалов в качестве сырья используется огромное разнообразие отходов производств, таких как: шлаки производства стали и чугуна, меди, алюминия, золы ТЭС и др. В обычных условиях эти отходы характеризуются слабыми вяжущими свойствами, а в условиях влажностной обработки при большом давлении пара эти компоненты активизируются в составе сырьевой смеси, что позволяет получать строительные материалы высокого качества [1].

При выполнении работы исследовался стапеллаплавильный шлак Оскольского электрометаллургического комбината (далее шлак), фазовый состав которого представлен минералом белитом C_2S разных модификаций, оксидом магния и другими фазами. Предметом изучения является исследование размера частиц продукта, полученного при гашении обожженной смеси карбо-

ната магния и шлака. Добавками при гашении выступали $Ca(SO)_4$ и пыль, которую улавливает электрофильтр при производстве цемента.

Растворимость $Mg(OH)_2$ в воде весьма мала, при температуре $20^\circ C$ составляет $0,098$ г/л, свыше $160^\circ C$ – практически нерастворим. Эти свойства гидроокиси магния сказываются на процессе гашения силикатной смеси и механизма затвердевания автоклавируемого образца при наличии в сырье MgO [2].

Для исследования первоначально был получен оксид MgO , обжигом из химически чистого $MgCO_3$, при температуре $1000^\circ C$. Обжиг проходил в течение часа для смеси карбоната магния с 10% шлака и добавками, активизирующими обжиг, это сульфат кальция и пыль электрофильтров цементного производства в количестве по 5%. При нагревании в шлаке происходит изменения основных его фаз, что напрямую влияет

на его (шлака) способность вступать в химические реакции. После обжига наблюдается стабилизация такой фазы белита как β - C_2S . Судя по результатам рентгеноструктурного анализа, интенсивность и площадь дифракционных отражений фазы γ - C_2S при этом уменьшается. Интенсивность дифракционного отражения MgO увеличивается, что говорит об усилении его кристаллизации.

В результате введения шлака и добавок $CaSO_4$ и мелкодисперсной пыли из электрофильтров интенсивность основного пика MgO сократилась почти в 1,5 раза. После обжига наблюдаются преобразования в составе фаз в группе силикатов магнезия. Необходимо отметить присутствие таких минералов, как: мелилит $CaO_2 \cdot (Al, Mg, Si) \cdot Si_2O_7$, диопсид $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ и мервинит $3CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ в результате вероятного взаимодействия MgO с другими фазами шлака.

Как на быстроту и полноту протекания реакции взаимодействия извести с водой, так и на физико-химические особенности $Mg(OH)_2$ влияют температура гашения и тонкость помола исходного продукта [3]. Изменяя скорость взаимодействия MgO с водой возможно получить продукт химической реакции гашения различ-

ной степени дисперсности. Температура отвечает за быстроту протекания данной химической реакции. Изменяя температуру воды для гашения можно влиять на температурные параметры взаимодействия извести с водой [4]. При выполнении данной работы использовалась дистиллированная вода, нагретая до температуры $40^\circ C$.

По результатам гранулометрического анализа продукты гидратации MgO представлены более укрупненными частицами диаметром больше $1057,8$ мкм. При сопоставлении с прочими пробами продукт гидратации MgO к которому был добавлен шлак ОЭМКа выделяется повышением количества мелких частиц от $10,29$ до $104,39$ мкм.

В продукте обжига MgO с добавками шлака и $CaSO_4$ становится примерно на 30% больше крупниц размером от $0,11$ до $105,2$ мкм. Добавление $CaSO_4$ помогает усилить качество размельчения $Mg(OH)_2$. При последующих обжигах MgO с добавкой сталеплавильного шлака и пыли электрофильтров, стоит обозначить возрастание количества мелких частиц в диапазоне от $11,17$ до $178,7$ мкм. Добавление мелкодисперсной пыли электрофильтров усиливает эффект диспергирования продуктов гашения.

Список литературы

1. Кудеярова Н.П. Вяжущие для строительных автоклавных материалов. – Белгород: БГТУ, 2009. – 126 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – Москва: Стройиздат, 1965. – 460 с.
3. Воробьев Х.С. Вяжущие материалы для автоклавных изделий. – Москва: Стройиздат, 1972. – 287 с.
4. Кудеярова Н.П. Бушуева Н.П. Дисперсность продуктов гашения извести как важный фактор ускорения твердения смешанного вяжущего и повышения его прочности // «Вестник» БГТУ им. В.Г. Шухова, 2013. – №4. – С.153–155.

СИЛИКАТНОЕ ПОКРЫТИЕ ПОВЫШЕННОЙ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ДЛЯ ЧЕРНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.Ю. Боровой

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

Силикатная эмаль – это стекловидное неорганическое покрытие, основой которой является кремнезем. Покрытие наносится при термической обработке на металлические изделия с

целью придания им необходимых эксплуатационных свойств. Например, химическая устойчивость силикатной эмали позволяет защитить металлические изделия при работе в агрессив-

Таблица 1. Результаты измерений основных свойств эмалей

Состав	$\alpha \cdot 10^{-7}$, 20–400 °С	l, мм	Химическая стойкость			
			ГОСТ 23695-16	ГОСТ 18297-96	ISO 28706- 1:2008	ГОСТ 52569-06
1	96,00	48,2	+	+	–	1,65
2	96,95	43,4	+	–	–	2,10
3	98,28	37,3	+	–	–	2,88
4	91,69	39,5	+	–	–	3,24
5	93,42	44,4	+	–	–	1,80
6	93,42	39,1	+	+	A+	0,45
7	88,08	29,2	+	+	A+	0,35
8	88,89	31,8	-	–	A	0,59
9	101,83	39,1	+	+	AA	1,28
10	99,31	31,0	–	–	A	0,82

ной среде, срок службы которых не уступает дорогостоящим легированным сплавам [1]. На сегодняшний день химическая промышленность производит значительно большее количество бытовой химии, чем 10 лет назад. В результате чего устойчивость стекловидного покрытия ряда изделий оказывается недостаточной.

Цель данной работы заключается в разработке состава титановой боросиликатной эмали с повышенной стойкостью к щелочным и кислотным реагентам.

В качестве исходной фритты исследовали состав, который по содержанию оксидов соответствует одной из марок титановой эмали для белого покрытия наружной поверхности. Порошок сваренной фритты наносили на металлическую подложку при температуре 870 ± 10 °С с выдержкой 5 ± 3 минуты.

В качестве дополнительного компонента вводили оксид цинка. Замена в эмалях щелочных оксидов на щелочно-земельные оксиды

приводит к росту химической устойчивости в следующем ряду: BaO–CaO–PbO–MgO–ZnO. Частичное введение вместо кремнезема оксидов титана и циркония повышает устойчивость, а замена на борный ангидрид снижает ее [2].

Экспериментально установлено (табл. 1), что максимальный класс стойкости имеет состав, с содержанием кремнезема в количестве 43 мас. % и оксидом цинка 4 мас. %. Данный состав (№ 9) удовлетворяет требованиям всех ГОСТов, включая ISO 28706-1:2008. Коэффициент термического расширения так же максимально близок к требуемому значению и составляет $101,83 \cdot 10^{-7}$ С⁻¹. Эмалевое покрытие, полученное на образце чугуновой пластинки, не имеет видимых дефектов.

Таким образом, установлена принципиальная возможность получения покровной эмали повышенной химической стойкости для черных металлов.

Список литературы

1. Петцольд А., Пешманн Г. Эмаль и эмалирование. Справ. изд.– М.: Металлургия, 1990.– 576 с.
2. Рябов А.В., Яценко Е.А., Керимова В.В., Климов Л.В. Стеклоэмалевое однослойное покрытие для антикоррозионной защиты стальных изделий // Физика и химия стекла, 2019.– №1.– С.97–100.
3. Родцевич С.П., Тавгень В.В., Минкевич Т.С. Влияние оксидов щелочных металлов на свойства титаносодержащих стекол // Стекло и керамика, 2007.– №7.– С.25–27.
4. Яценко Е.А. Особенности ресурсосберегающей технологии функциональных однослойных композиционных эмалевых покрытий для стали // Физика и химия стекла, 2011.– Т.37.– №1.– С.54–69.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДОВ НЕКОТОРЫХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

Н.А. Борова, К.В. Поликарпова

Научный руководитель – д.т.н. профессор Т.В. Вакалова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Облицовочный керамический кирпич, предназначенный для наружной отделки стен и фундаментов зданий, выполняет как конструктивную, так и декоративную функцию. Как стеновой строительный материал он должен иметь низкое водопоглощение, высокую прочность и морозостойкость, определяющих его долговечность в службе [1]. Как отделочный керамический материал он должен обладать декоративными свойствами (разнообразиями окраски, формы и геометрии изделия, фактурой поверхности, цветоустойчивостью).

В данной работе было исследовано влияние красящих добавок на изменение окраски образцов из желтожгущейся тугоплавкой глины Уярского месторождения Красноярского края (с содержанием 28,25% Al_2O_3 и 2,51% Fe_2O_3 в прокаленном состоянии) и легкоплавкой красножгущейся глины Воронинского месторождения Томской области (с содержанием 16,29% Al_2O_3 и 5,25% Fe_2O_3).

По минералогическому составу уярская глина диагностируется как полиминеральная глина каолинито-гидрослюдистого состава, воронинская глина – монтмориллонито-гидрослюдистая, в обеих глинах в примесной части фиксируется

наличие кварцевого песка. По поведению в обжиге обе пробы относятся глинистому сырью, способному образовывать прочные структуры в процессе обжига при относительно невысоких температурах 900–1 000 °С.

Из подготовленных смесей глинистого сырья с добавками оксидов – хромофоров пластическим методом были сформованы образцы размером 25 × 25 и 50 × 50 мм. После сушки на воздухе образцы обжигались при температурах 950 и 1 000 °С.



Рис. 1. Изменение окраски образцов из исследуемых глин с добавками оксидов-хромофоров, обожженных при 1 000 °С

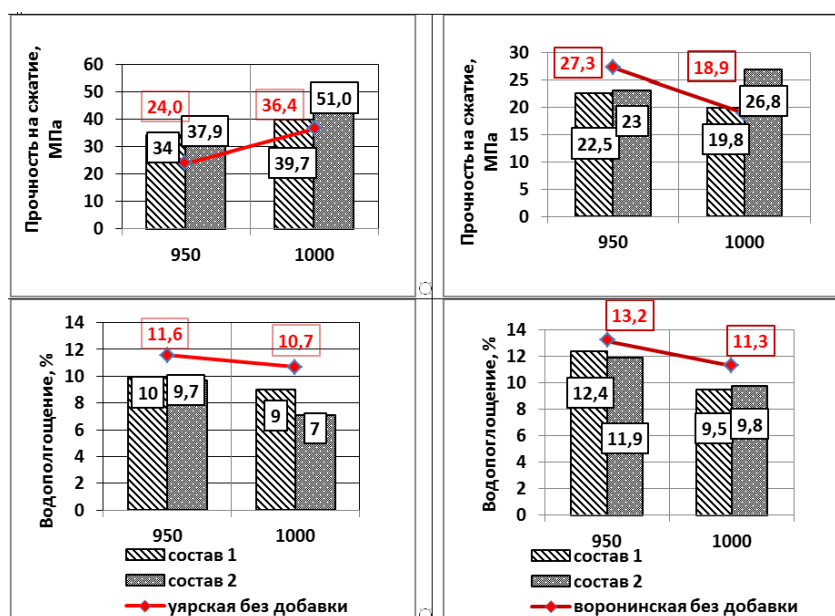


Рис. 2.

В ходе работы было установлено, что добавки используемых оксидов переходных металлов меняют окраску обожженных образцов из уярской глины из желтого цвета в коричнево-зеленоватые оттенки, а из воронинской глины - из красно-оранжевого в темно-серые цвета (рис. 1).

Кроме того выявлено, что помимо окрашивающего действия используемые добавки оказывают спекающе-упрочняющее действие, понижая величину водопоглощения образцов из уярской глины с 10,7 до 7–9%, из воронинской

глины с 11,3 до 9,5–9,8% при температуре обжига 1000 °С, что благоприятно сказывается на улучшении прочностных характеристик образцов пластичного формования (рис. 2).

Таким образом установлено комплексное действие используемых оксидных добавок на формирование физико-механических и декоративных свойств образцов пластичного формования из исследуемых глин, что определяет их перспективность для получения лицевого керамического кирпича объемного окрашивания.

Список литературы

1. Вакалова Т.В. Глинистое сырье Сибири для строительной керамики / Т.В. Вакалова, В.М. Погребенков, В.И. Верецагин // Строительные материалы, 2002.– №7.– С.14–17.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x} \cdot MgO$

А.Ф. Бузина, И.А. Анохина, И.Е. Анимица
Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. И.Е. Анимица

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, buzina.2013@mail.ru

В современном неорганическом материаловедении особый интерес представляют композитные материалы, так как они позволяют получать материалы с радикально улучшенными или новыми свойствами. В литературе можно найти множество примеров композиционных материалов, применяющихся в высокотемпературной электрохимии [1, 2]. В настоящей работе мы предполагаем использовать композитный эффект для улучшения транспортных свойств материалов на основе пироклора $Gd_2Zr_2O_7$ [3].

Данная работа является продолжением серии исследований по получению материалов для датчиков на кислородсодержащие примеси в оксидно-галогенидных расплавах [4]. Такие расплавы активно используются при получении металлов и сплавов, а также в новых схемах пирохимической переработки ядерного топлива. Цирконат гадолиния обладает свойствами, позволяющими применять его в качестве датчика. Так, он химически стоек в расплавах, содержащих литий, при температуре 650 °С. Кроме этого цирконат гадолиния обладает достаточным удельным сопротивлением.

В предыдущих работах нами были получены твердые растворы состава $Gd_{2-x}Li_xZr_2O_{7-x}$,

которые показали хорошие свойства для применения их в качестве кислородных датчиков, но пористость керамики была около 70%. Предполагается, что введение дисперсной добавки MgO позволит уменьшить пористость керамики и повысит электропроводность. Кроме того, в литературе показано, что введение оксида магния позволяет улучшить устойчивость материала в среде Li-содержащих расплавов [5].

Для синтеза композитных образцов был использован метод микроволнового спекания [6]. Он позволяет не только ускорить процесс образования фаз, но и сохраняет стехиометрию по литию, так как проводится при температурах ниже 1000 °С. В качестве исходной матрицы был взят твердый раствор состава $Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8}$, который был получен ранее твердофазным методом. Соотношение исходного вещества и MgO составило 0,9:0,1 моль.

$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ растворяли в воде и устанавливали pH равное 2–3 при добавлении HNO_3 . Затем в полученный раствор добавлялись лимонная кислота и полиэтиленгликоль. Ионы металлов и лимонная кислота образуют хелатные комплексы. Хелаты за счёт свободных гидроксильных групп в кислой среде вступают в реак-

цию полиэтерификации с полиэтиленгликолем. В результате реакции образуется пространственная трёхмерная сетка, в которой равномерно распределены ионы магния. Такое распределение ионов помогает получать наноразмерные частицы. Реакционная смесь перемешивалась при 70–90 °С в течение 3 часов до образования геля.

Далее к гелю добавлялся порошок $Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8}$ при интенсивном перемешивании, до образования устойчивой суспензии. Для получения порошка суспензию сушили при 120 °С и прокаливали на воздухе в течение 5 часов при 550 °С. После прокаливания порошок перетирался и прессовался в виде таблеток. Та-

блетки спекались в микроволновой печи на 2,45 ГГц со скоростью нагрева 10 °С/мин до 950 °С. Затем проводилась выдержка в течение 30 мин и быстрое охлаждение.

Аттестация образца проводилась рентгенографическим методом. Электрические свойства измерялись методом электрохимического импеданса. Электропроводность композита $0,9Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8} \cdot 0,1MgO$ в температурном интервале 400–1000 °С составила 10^{-7} – 10^{-2} См•см⁻¹, что на порядок выше, чем у $Gd_{1,8}Li_{0,2}Zr_2O_{6,8}$. Установлено, что добавление оксида магния позволяет повысить электропроводность на один порядок.

Список литературы

1. Уваров Н.Ф., Пономарёва В.Г., Лаврова Г.В. // *ЭЛЕКТРОХИМИЯ*, 2010.– Т.46.– №7.– С.772–784.
2. Agrawal R.C., Gupta R.K. // *Journal of Materials Science*, 1999.– №34.– 1131–1162 pp.
3. Vassen R., Cao X.Q., Tietz F., Basu D., Stoever D. // *Journal of the American Ceramic Society*, 2000.– V.83.– №8.– 2023–2028 pp.
4. Cao G., Herrmann S.Li.S., Hoover R., King J., Serrano-Rodriguez B., & Marsden K. // *Nuclear Technology*, 2019.– 1–10 pp.
5. Cho S.H., Park S.B., Lee J.H., Hur J.M., Lee H.S. // *Materials Chemistry and Physics*, 2012.– V.131.– 743–751 pp.
6. D.M. Zhang, Z. Zhuang, X.P. Wang, Y.X. Gao, Q.F. Fang. // *Journal of the European Ceramic Society*, 2012.– №32.– 3239–3247 pp.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ ОТХОДОВ УГЛЕДОБЫЧИ

Е.П. Василец, О.В. Арнт, Е.В. Кудрявцева, А.Н. Акжолтай
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.Х. Жакина

*Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, vassilets88@mail.ru*

На территории Карагандинской области добыча угля ведется уже многие годы, поэтому в промышленных зонах имеются многочисленные отвалы, где складировались отходы угледобычи. Такие отвалы состоят в основном из горелых пород (ГП), которые извлекаются на поверхность вместе с углем и образуются в результате окислительного самообжига пустой породы. Важной проблемой является утилизация этих отходов и поиск путей получения полезной химической продукции на их основе. Огромный объем не утилизированной ГП обоснованно можно отнести к одному из многообещающих видов полезных ископаемых, который после переработки можно использовать для создания продуктов с разнообразными функциями, в частности, его перспективы широки в сфере строительства [1–3].

Кроме строительных работ, ГП можно использовать в производстве вяжущих материалов [4–5]. Благодаря керамической природе, ГП может использоваться как отошающая добавка в процессе изготовления кирпичей и наполнителей для композиционных материалов. На качество композитного материала на основе ГП влияют такие факторы как: состав исходных компонентов сырьевой смеси, водо-вяжущее отношение, а также способ механической гомогенизации смеси. В отличие от цемента, ГП имеет повышенную водопотребность из-за наличия микро- и нанопор.

Для создания композитного материала в качестве наполнителя использовалась ГП (шахта им. К.О. Горбачева, Караганда) следующего химического состава: кремний (60%), алюминий

Таблица 1. Влияние состава смеси на прочность «кирпичей»

Состав сухой смеси, %			Предел прочности при одностороннем сжатии, МПа		Предел прочности при изгибе, МПа
ГП d<0,5 мм	песок	цемент	единичных	среднее	
80	0	20	1,4–1,7	1,5	1,4
60	20	20	1,2–1,3	1,3	1,6
40	40	20	1,6–1,6	1,6	1,4
20	60	20	2,2–2,5	2,4	1,9
0	80	20	3,1–3,2	3,2	1,4

(25%), железо (4–5%), калий, кальций, магний до 2%, натрий и титан до 1%.

Для получения композитных материалов на основе ГП использовалась следующая технология. Мелкую фракцию ГП (0,1–0,5 мм), песок и цемент взвешивали в определенных пропорциях и перемешивали. Затем смесь доводилась водой до густого кашеобразного состояния. После чего смесь переносилась в форму для застывания. Через 24 часа образцы извлекались из формы, 2 часа пропаривались в эксикаторе над теплой водой, затем 2 часа охлаждались. Застывшие образцы имели габариты 40×40×160 мм. Через 7 суток у образцов определяли предел прочности при изгибе и сжатии (ГОСТ 310.4-81). Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, наиболее прочные образцы получаются из смеси, содержание по-

роды в которых наименьшее. Снижение содержания цемента приводит к резкому уменьшению прочности «кирпичей». Невысокие прочностные характеристики «кирпичей» объясняются недостаточной выдержкой при сушке.

Таким образом, разработаны керамические изделия на основе минеральных отходов угледобычи Карагандинской области. Дана оценка их прочностным характеристикам. Установлено влияние состава и времени выдержки на прочность получаемых изделий.

Работа выполнена по программе № BR05236438 «Разработка научных основ наукоемких и ресурсосберегающих технологий получения материалов многофункционального назначения на основе природного, синтетического сырья и отходов углерепереработки».

Список литературы

1. Кузьмин М.П., Ларионов Л.М., Кондратьев В.В., Кузьмина М.Ю., Григорьев В.Г., Кузьмина А.С. // *Инженерно-строительный журнал*, 2017. – №8(76). – С.169–180.
2. Гамалий Е.А. // *Вестник ЮУрГУ. Сер. Строительство и архитектура*, 2008. – №25. – С.22–27.
3. Куликов В.А., Абдрахимов В.З., Ковков И.В. // *Башкирский химический журнал*, 2010. – №4. – С.82–84.
4. Гамалий Е.А., Боченин Б.В. // *Архитектура и строительство*, 2009. – №5. – С.570–574.
5. Башкатов Н.Н. *Минеральные воздушные вяжущие вещества: учеб. пособие.* – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2018. – 148 с.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА

Ю.З. Васильева, П.Н. Кононенко, А.Я. Пак
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Я. Пак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, yzv1@tpu.ru

В последнее время карбиды переходных металлов все чаще привлекают всеобщее внимание благодаря их широкой распространенности, доступности, высокой стабильности и заметной

каталитической активности [1]. Среди них карбид молибдена занимает особую роль ввиду высокой электрокаталитической активности в реакциях получения водорода разложением воды

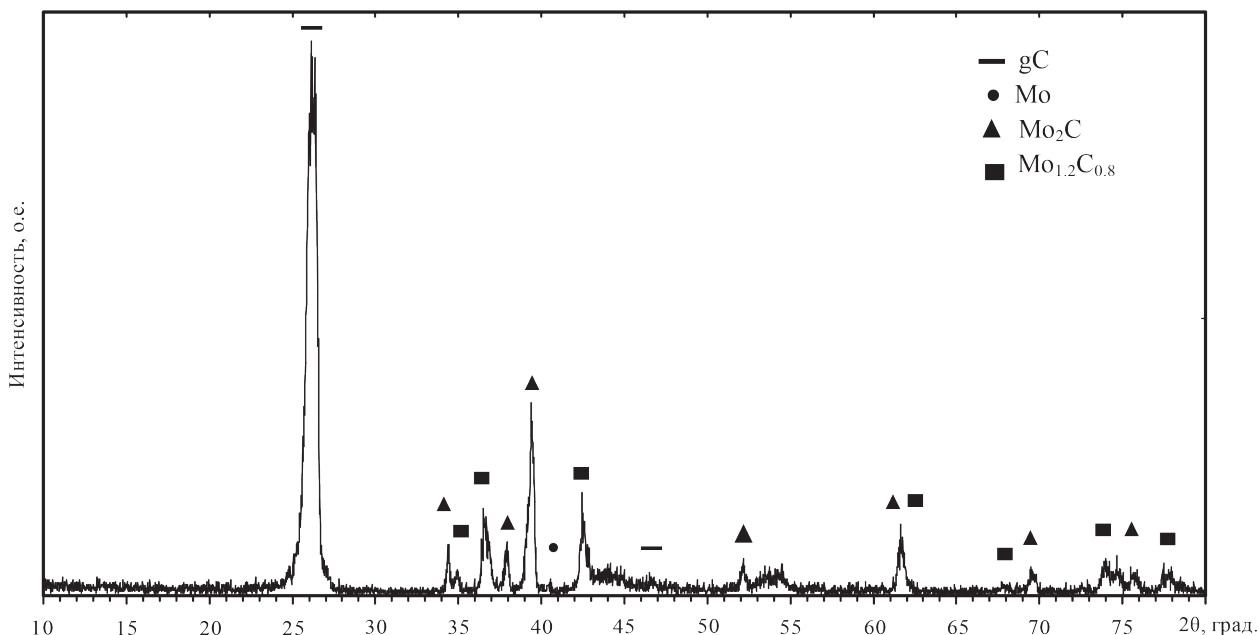


Рис. 1. Типичная дифрактограмма синтезированного продукта

(HER) в pH-универсальных средах [2]. Получение карбида молибдена возможно несколькими способами, в том числе лазерной абляцией [3], термической обработкой [4], механосинтезом [5] и др. В последние годы широкое распространение получил электроразрядный синтез при нормальных условиях [6].

В данной работе была предпринята попытка синтеза карбида молибдена, допированного азотом, плазмохимическим методом в воздушной атмосфере для получения электрокатализатора с наивысшей степенью активности.

Синтез серии образцов был произведен на плазмохимическом реакторе совмещенного типа. Основными элементами реактора являются графитовые электроды, подключенные к источнику постоянного тока с параметрами $I=165$ А и $U=60$ В. В качестве источника азота был использован меламин. Исходная порошковая смесь, состоящая из графита, молибдена и меламина, помещалась в один из электродов – катод. Разряд зажигался кратковременным соприкосновением электродов. Затем анод автоматически перемещался на расстояние ~ 1 мм от катода. Время отдельного эксперимента варьировалось от 5 до 20 с.

Полученные образцы были проанализированы методом рентгеновской дифрактометрии с помощью дифрактометра марки Shimadzu XRD 7000s ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,54060$ Å). Также был проведен качественный анализ с помощью базы данных PDF4+ и количественный анализ с использованием программного продукта Powder Cell 2.4.

По полученным данным (рис. 1) синтезированные образцы содержат две фазы карбида молибдена – Mo_2C и $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$. При этом первой фазе соответствуют максимумы на $2\theta=34,57^\circ$, $37,86^\circ$, $39,53^\circ$, $52,22^\circ$ и $69,49^\circ$, относящиеся к плоскостям (021), (200), (121), (221) и (321), соответственно [ICDD N 04-016-3695]. Тогда как фазе $\text{Mo}_{1,2}\text{C}_{0,8}$ относятся дифракционные максимумы на $2\theta=35,03^\circ$, $36,69^\circ$, $39,21^\circ$, $42,57^\circ$ и $61,77^\circ$, соответствующие плоскостям (101), (102), (103), (104) и (110) [ICDD N 04-006-2272]. Главный максимум на рисунке 1 принадлежит исходному графиту с плоскостью (002) [ICDD N 04-015-2407]. Причем с увеличением времени синтеза пик становится шире и сдвигается в сторону меньших углов, что может косвенно указывать на изменение структуры за счет допирования атомами азота. Также на дифрактограмме прослеживаются рефлексы, соответствующие фазе молибдена [ICDD N 01-077-8340]. Стоит отметить, что при увеличении времени синтеза уменьшается доля исходного молибдена в конечном продукте.

Таким образом, в данной работе плазмохимическим методом при нормальных условиях был синтезирован карбид молибдена, а также выполнен рентгенофазовый анализ полученного продукта.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых (МК-633.2019.8).

Список литературы

1. Zhong Y., et al. // *Adv. Sci.* 2016. 3. 1500286.
2. Li J.S., et al. // *Nat. Commun.* 2016. 7. 11204.
3. Madrigal-Camacho M., et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2018. 82. 63–69.
4. Xia K., et al. // *Chinese Chemical Letters.* 2019. 30. 192–196.
5. Baklanova O.N., et al. // *J. Alloys Compd.* 2017. 698. 1018–1027.
6. Arora N., et al. // *Diamond Relat. Mater.* 2014. 50. 135–150.

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ПОРООБРАЗОВАТЕЛЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Е.В. Ватлина, Д.А. Быстрицкая, Тан Ян, К.С. Камышная
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, habas@yandex.ru

В настоящий момент пористая фильтрующая керамика является одним из самых простых, дешевых и надежных материалов для очистки жидкостей и газов различной природы [1].

Хорошее сочетание физико-химических свойств керамики на основе оксидов Al_2O_3 и ZrO_2 , позволяет использовать готовый материал во многих сферах производства. Данные оксиды имеют высокую химическую стойкость, термостойкость и прочность [2].

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния фракционного состава органического порообразователя на характеристики алюмоциркониевой керамики.

Для получения объекта исследования в качестве исходных материалов были использованы: микронный порошок частично стабилизированного диоксида циркония 30 мас. % и микронный порошок оксида алюминия 70 мас. %; порообразо-

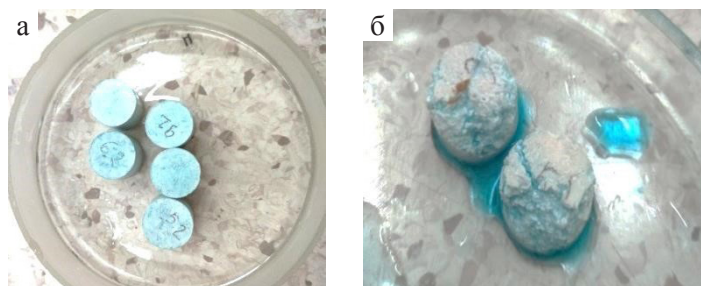


Рис. 1. Образцы после эксперимента на проницаемую пористость (а) и вид на открытые поры после эксперимента на проницаемую пористость предварительно разрушенных образцов (б)

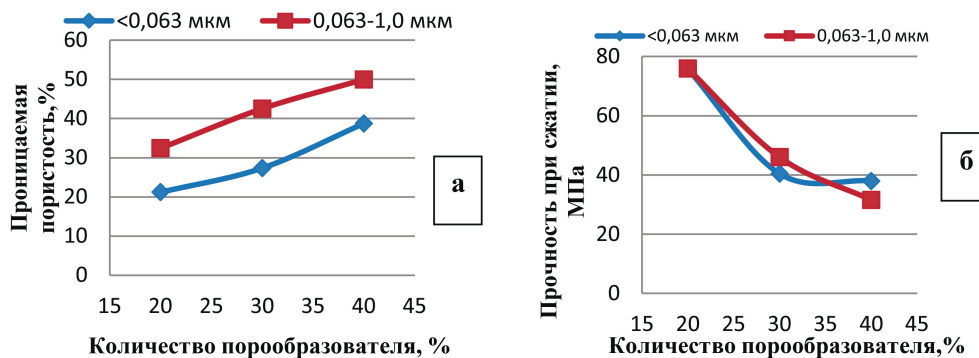


Рис. 2. Зависимость проницаемой пористой керамики (а) и предела прочности при сжатии от количества порообразователя различного фракционного состава (б)

зователь – карбамид H_2NCONH_2 (амид карбамидной кислоты).

Данное количество добавок и выбор порообразователя было установлено предварительными исследованиями [3]. Порообразователь карбамид был предварительно подготовлен и рассеян на четыре группы по размерам фракции: $\leq 0,063$; $0,063-1,0$; $1,0-1,25$; $\geq 1,25$ мкм.

Составы керамики содержат от 60 до 80% оксидной части и от 20 до 40 мас.% порообразователя. Поскольку карбамид – легко растворимое соединение, для формования образцов были подготовлен безводный гранулят из смеси оксидов и порообразователя на парафиновой связке. Термообработка заготовок проводилась в два этапа при температурах 1000°C – уфельный обжиг, 1580°C – окончательный обжиг.

Список литературы

1. Zhu X.L., Su X.J. *Porous ceramics materials // China Ceram.*, 2000.– V.36(4).– P.36–39.
2. Li Y.Q., Wu J.Q. *Preparation, application, and development prospect of porous ceramics.– Ceram Eng*, 2000.– P.12 : 44–7.
3. Khabas T.A., Vakalova T.V., Kamyshnaya K.S., Djyakonova E.V., Cherepanova A.I., Biryukova A.A. *Porous Cordierite Ceramic with Pore Formers of a Different Nature // Refractories and Industrial Ceramics*, 2018.– V.59.– №3.– P.269–274.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ

$\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СО-ОБЖИГОВОЙ КЕРАМИКИ

Д.И. Вершинин, Ю.А. Пономарева

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Макаров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, D.I.Vershinin@yandex.ru

Активное развитие технологий керамических материалов с низкими диэлектрическими потерями обусловило скачок в области беспроводных телекоммуникаций ВЧ-диапазона благодаря возможности снижения размеров и стоимости электронных устройств [1]. В связи с этим, большой интерес научного сообщества привлекают материалы на основе диоксида титана, характеризующиеся высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости ϵ_r . К таким материалам следует относить соединения в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ и др [1]. При этом систематизированная информация по условиям синтеза и термической устойчивости соединений практически отсутствует, а получаемые фазы характеризуются низкой стабильностью. В

Для визуализации эксперимента на проницаемую пористость был использован раствор бриллиантового зеленого (рисунок 1). Разработанный метод не требует специализированных установок и является простым в исполнении. Измеренный показатель показывает количество жидкости, проходящей через объем образца. Исследование свойств керамики показало, что с увеличением размера кристаллов органического порообразователя закономерно увеличивается проницаемая пористость (рисунок 2а), в то же время прочность при сжатии в данном диапазоне размеров остается практически на том же уровне (рисунок 2б). Последнее обусловлено возможностью придания прочности заготовке еще на стадии прессования, так как кристаллы карбамида достаточно твердые и переносят давление прессования без разрушения.

связи с этим, условия синтеза соединений в переносимых системах сильно отличаются в различных источниках.

В данном исследовании, с целью уточнения условий синтеза, а также оптимизации режимов получения порошков соединений необходимого фазового состава, были рассмотрены и синтезированы порошки в одной из наиболее перспективных систем – $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$. В этой системе имеется порядка 10 индивидуальных соединений [2], наилучшими диэлектрическими свойствами из них характеризуются фазы состава $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$, $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (соотношение оксидов 1:1:1, 1:1:3 и 1:3:4 соответственно). Температура синтеза соеди-

нений согласно литературе лежит в диапазоне 800–1 000 °C [3–5].

В качестве исходных материалов для синтеза порошков различного состава использовали Li_2CO_3 , MgO , TiO_2 квалификации «ч» и выше. Порошки в соответствии с заданными соотношениями и учетом потерь при прокаливании смешивали в мельнице планетарного типа в среде ацетона в течение 24 ч. Полученную суспензию высушивали при температуре 75 °C, после чего порошок просеивали через сито №05. Далее проводили синтез соединений в печи на воздухе при следующих условиях:

- а) $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ – при 850, 900, 1 000 °C и выдержке 4 ч;
- б) $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ и $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ – 850, 900 °C и выдержке 4 ч.

Фазовый состав полученных порошков изучали при помощи рентгенофазового анализа и петрографического анализа.

Согласно результатам РФА, для порошков с соотношением оксидов 1:1:1 во всех случа-

ях после синтеза присутствует искомая фаза $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$. При температуре синтеза 850 °C дополнительно наблюдается наличие побочных фаз $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{TiO}_6$, а также $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$. С увеличением температуры синтеза до 900 °C интенсивность основной фазы возрастает, а побочных уменьшается. При 1 000 °C наличие вторичных фаз не наблюдается.

При синтезе соединения $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ во всем диапазоне исследуемых температур синтеза преобладает искомая фаза, так же присутствует побочная фаза Mg_2TiO_4 , однако, с повышением температуры синтеза ее количество уменьшается.

В случае получения порошка состава $\text{Li}_2\text{Mg}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ также преобладает искомая фаза, а доля побочных фаз MgTiO_3 и $\text{Li}_2\text{MgTi}_3\text{O}_8$ с увеличением температуры синтеза снижается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90164.

Список литературы

1. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // *International Materials Reviews*, 2015.– Iss.60.– №7.– P.392–412.
2. Zhang Y.D., Zhou D. Pseudo phase diagram and microwave dielectric properties of Li_2O – MgO – TiO_2 ternary system // *Journal of the American Ceramic Society*, 2016.– Iss.99.– №11.– P.3645–3650.
3. Gu J., Yang X., Wang X., Huang J. et al. Low temperature sintering and dielectric properties of $\text{Li}_2\text{MgTiO}_4$ microwave ceramics with $\text{BaCu}(\text{B}_2\text{O}_3)$ addition for LTCC applications // *Journal of Material Science: Materials and Electronics*, 2019.– №30.– P.18025–1803.
4. George S., Sebastian M.T. Synthesis and microwave dielectric properties of novel temperature stable high Q , $\text{Li}_2\text{ATi}_3\text{O}_8$ ($A = \text{Mg}, \text{Zn}$) ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*, 2010.– Iss.93.– №8.– P.2164–2166.
5. Zhou H., Tan X., Huang J., Chen X. Sintering behavior, phase evolution and microwave dielectric properties of thermally stable Li_2O – 3MgO – $m\text{TiO}_2$ ceramics ($1 \leq m \leq 6$) // *Ceramics International*, 2017.– Iss.43(4).– P.3688–3692.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ФЕРРИТА МЕДИ (II), СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ ПОЛИМЕРНОГО СТАБИЛИЗАТОРА

Я.А. Висурханова^{1,2}

Научные руководители – к.х.н., профессор Л.К. Абуляисова¹; д.х.н., профессор Н.М. Иванова²

¹Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28

²Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан
100008, Казахстан, г. Караганда, ул. Алиханова 1, yakhavisurkhanova@bk.ru

Из литературы известны исследования по восстановлению ферритов переходных металлов с целью получения эффективных каталитических систем или дополнительного извлечения металлов из их ферритов. Чаще всего в качестве восстановителя металлов используют газообразный водород, оксид углерода, порошок графита. В данной работе проведено изучение возможности термического восстановления феррита меди (II) (CuFe_2O_4), синтезированного в присутствии таких полимерных стабилизаторов, как поливиниловый спирт (ПВС) и поливинилпирролидон (ПВП). Предполагается, что введение полимерного стабилизатора в среду со-осаждения и частичное сохранение его в составе осаждённых гидроксидов и оксидов металлов – прекурсоров

феррита меди – будет влиять на структурно-фазовый состав формирующихся в ходе термической обработки образцов феррита меди (II).

Феррит меди (II) был синтезирован методом со-осаждения из водных растворов нитрата меди (II) и хлорида железа (III) (в соотношении 1:2) без и с добавлением полимера с помощью гидроксида натрия. Полученный осадок фильтровали и промывали горячей дистиллированной водой, а в случае с полимером – комнатной температуры. Высушенные образцы феррита меди CuFe_2O_4 и CuFe_2O_4 + полимер термически обрабатывали при 500 °С, 700 °С и 900 °С в корундовых тиглях с закрытой крышкой в течение 2 часов.

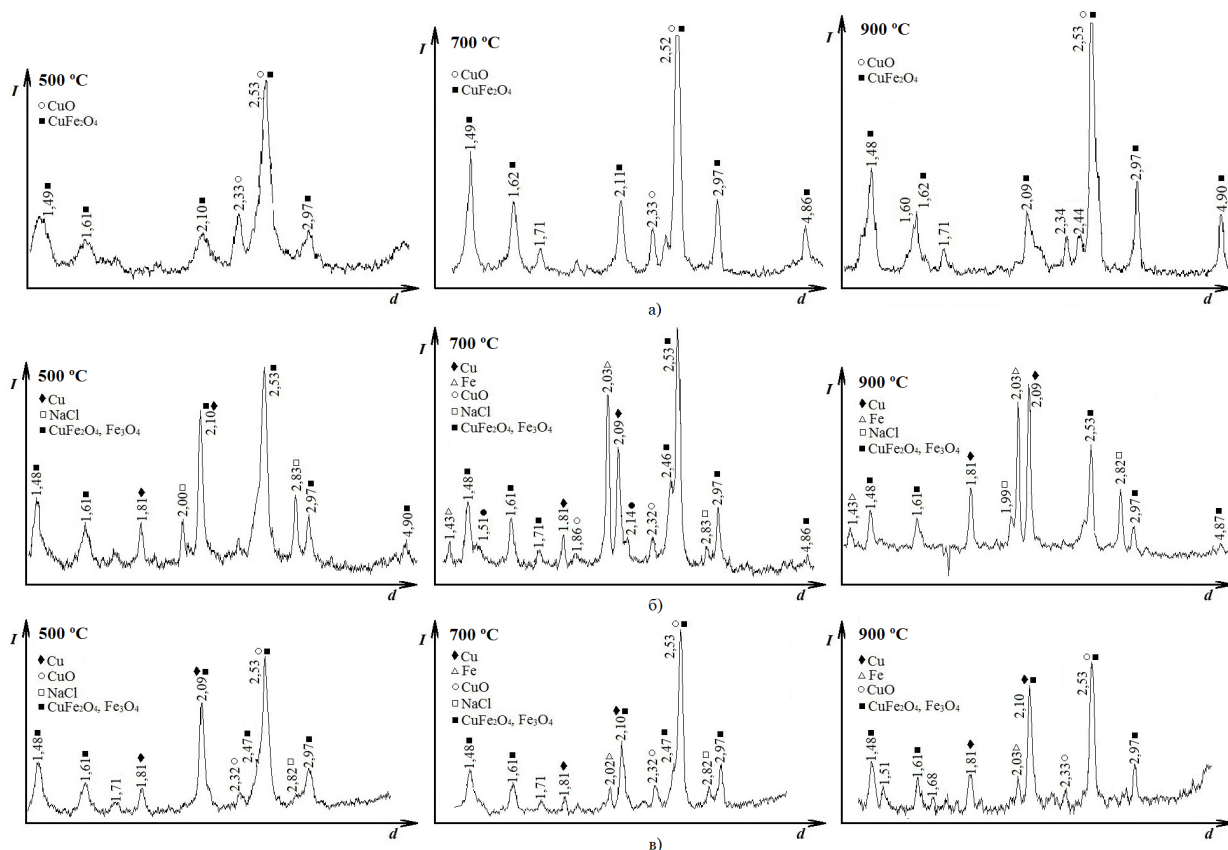


Рис. 1. Рентгенограммы CuFe_2O_4 (а), CuFe_2O_4 + ПВС (б) и CuFe_2O_4 + ПВП (в), термически обработанных при 500 °С, 700 °С и 900 °С

Выполненными рентгенофазовыми анализами термически обработанных образцов феррита меди (II) (без полимера) было установлено присутствие в их составах кристаллических фаз CuFe_2O_4 с соответствующими пиками высокой интенсивности и оксида меди (II) с пиками малой интенсивности. Как следует из приведённых рентгенограмм (рисунок 1, а), с повышением температуры до 900°C кристалличность этих фаз возрастает. Образцы CuFe_2O_4 , синтезированные с добавлением в реакционную среду со-осаждения полимера и обработанные при трёх температурах, отличаются тем, что содержат в своих составах, помимо кристаллических фаз CuFe_2O_4 (и Fe_3O_4), кристаллические фазы восстановленных металлов, образующихся под действием продуктов разложения полимера, а также хлорида натрия в небольшом количестве (как побочного продукта). При этом на фазовый состав образующихся композитов оказывает влияние температура термической обработки (рисунок 1, б и в).

Так, термическая обработка образцов $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{ПВС}$ и $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{ПВП}$ при 500°C со-

провождается восстановлением только катионов меди и формированием кристаллических фаз меди в нуль-валентном состоянии (рисунок 1, б и в). В составе образцов CuFe_2O_4 с ПВС, обработанных при 700°C и 900°C , появляются также и кристаллические фазы восстановленного железа с пиками сравнительно высокой интенсивности при частичном сохранении феррита меди (или магнетита при выходе из его структуры катионов меди). В отличие от этих образцов термическая обработка образцов $\text{CuFe}_2\text{O}_4 + \text{ПВП}$ при 700°C и 900°C приводит к появлению в их составе незначительных количеств восстановленного железа, что может быть обусловлено слабым восстанавливающим действием продуктов разложения ПВП на катионы железа, либо более полным удалением полимера ПВП из осаждённых прекурсоров при их промывании из-за лучшей его растворимости в воде.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (научно-техническая программа №BR05236438).

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 4-ТИОКСО[1,3,5]ОКСАДИАЗОЦИНОВ И ПИРИМИДИН-2-ТИОНОВ С ХЛОРИДОМ ПАЛЛАДИЯ(II)

Д.А. Волкова, И.В. Парфенова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузовлев

Тюменский государственный университет

625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 6, dorivolkova@gmail.com

В настоящее время координационные соединения платины с органическими лигандами достаточно хорошо изучены, препараты на их основе активно применяются в качестве проти-

воопухолевых агентов, однако все они обладают побочными действиями. Обнаружено, что и палладиевые комплексы способны проявлять высокую цитотоксичность в отношении раковых

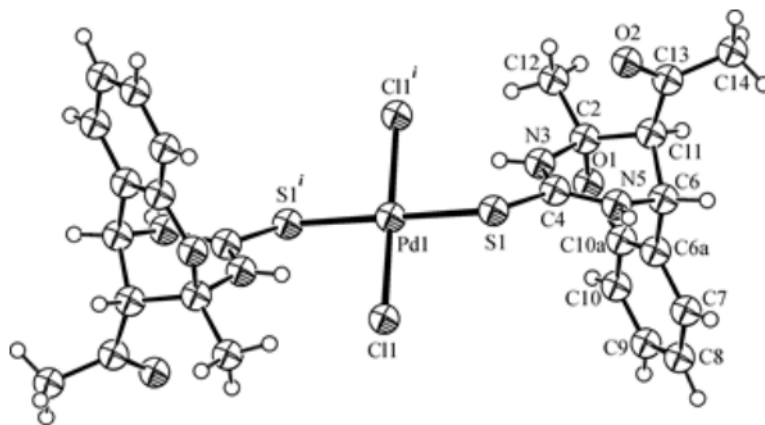


Рис. 1. Структура $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Cl}_2]$

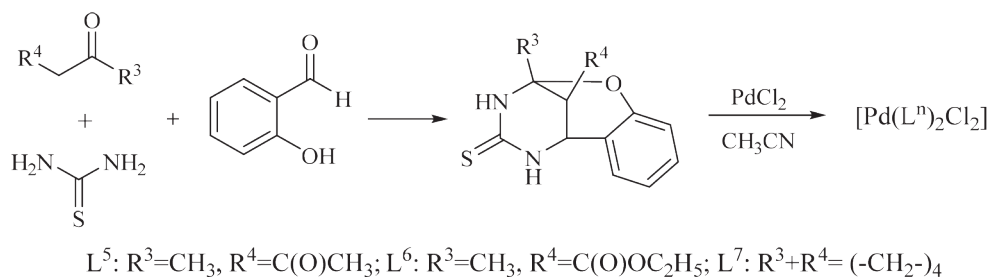
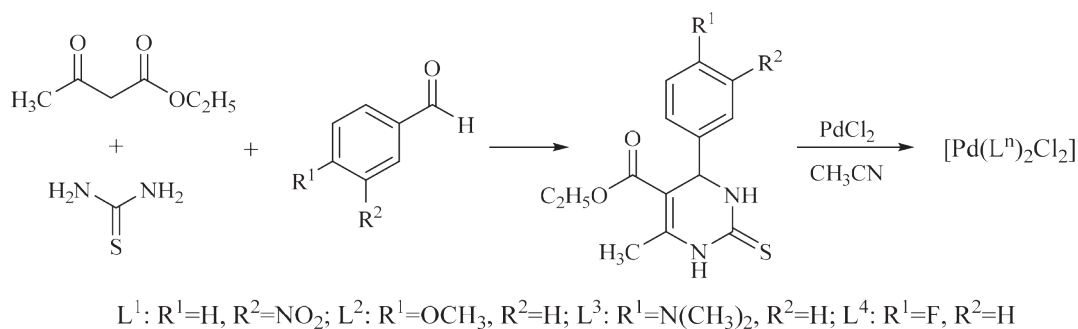


Схема 1. Синтез комплексов палладия на основе пиримидин-2-тионов и 4-тиоксо[1, 3, 5]оксадиазоцинов

клеток различных типов, но при этом они оказывают незначительное иммуносупрессорное действие [1, 2]. Поэтому исследование свойств координационных соединений на основе солей палладия(II) является актуальной задачей.

Пиримидин-2-тионы и 4-тиоксо[1, 3, 5]оксадиазоцины имеют широкий спектр биологического применения. Например, препарат Монастрол, являющийся производным пиримидин-2-тиона, перспективен для терапии рака [3]. Производные Монастрола также проявляют различного рода биологическую активность [4].

Полученные координационные соединения были изучены методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии. Наиболее сильному сдвигу подвергаются полосы тиоамид I, II, III, IV. В спектрах ^{13}C ЯМР наблюдается сильное смещение сигналов атомов углерода тиокарбамидного фрагмента

в область сильного поля. Структура комплекса $[Pd(L^5)_2Cl_2]$ была подтверждена методом рентгеноструктурного анализа по порошку. Атом палладия координирован двумя анионами хлора и двумя молекулами L^5 через атом серы тиокарбамидного фрагмента. Молекула комплекса имеет плоско-квадратную конфигурацию.

Исследована антибактериальная активность 4-тиоксо[1, 3, 5] оксадиазоцинов и комплексов на их основе по отношению к штамму *E. coli* K12TG1 *lac::luxCDABE*. Выявлено, что свободные лиганды не проявляют заметной активности, но в виде комплексов с хлоридом палладия(II) обладают значительными антибактериальными свойствами. Минимальные ингибирующие концентрации наиболее активных палладиевых комплексов лежат в диапазоне от 25 до 150 мкг/мл.

Список литературы

1. Kapdi A.R., Fairlamb I. J. S. // *Chem. Soc. Rev.*, 2014. 43. 4751–4777.
2. Kuzovlev A.S., Savinkina E.V., Chernyshev V.V., Grigoriev M.S. and Volov A.N. // *J. Coord. Chem.*, 2016. 69. 3. 508–521.
3. Mayer T.U., Kapoor T.M., Haggarty S.J., King R.W., Schreiber S.L., Mitchison T.J. // *Science*, 1999. 286. 173–181.
4. Кулаков И.В., Талипов С.А., Шульгау З.Т., Сейлханов Т.М. // *Химия гетероциклических соединений*, 2014. 10. 1604–1613.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СФОРМИРОВАННЫХ КОМБИНАЦИЕЙ МЕТОДОВ МДО И ВЧМР ДЛЯ БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

А.О. Воробьев, А.Ю. Федоткин, А.И. Козельская
Научный руководитель – к.ф.-м.н., н.с. А.И. Козельская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexandr.vorobyev13@gmail.com*

Для улучшения качества восстановления функций опорно-двигательного аппарата и фиксации имплантатов применяется модифицирование поверхности имплантатов путем нанесения биоактивных покрытий. В работе на поверхности титановых подложек с помощью двух традиционных технологий модифицирования поверхности (МДО и ВЧМР) сформированы композиционные кальций-фосфатные (КФ) покрытия и исследованы их физико-химические свойства. Использование двух технологий для формирования покрытий позволило объединить достоинства каждого метода и нивелировать их недостатки. Это позволило получить покрытия, обладающие необходимым набором свойств для эффективного восстановления костной ткани.

Сформированные композиционные покрытия состоят из двух слоев: нижний слой (толщиной до ~35 мкм), сформирован с помощью МДО, верхний слой (толщиной до ~1 мкм) – методом ВЧМР. Все покрытия наносились в одинаковых режимах. Для формирования КФ покрытий методом МДО использовали электролит на основе фосфорной кислоты (H_3PO_4) с плотностью $\rho = 1,87$ г/см³ с добавлением порошка СаО (30 г/л) гидроксиапатита (10 г/л) (ГАП).

Формирование покрытий методом ВЧМР проводили с помощью распыления порошковых мишеней следующего состава: мишень из чистого трикальцийфосфата (β -ТКФ), мишень из Mg-замещенного β -ТКФ и мишень из Sr-заме-

щенного β -ТКФ. Добавление в состав распыляемых мишеней Mg и Sr приводит к изменению скорости осаждения покрытий. Так добавление Sr увеличивает скорость осаждения, а Mg – напротив, незначительно ее уменьшает.

СЭМ выявила, что поверхность КФ покрытий, сформированных методом МДО представлена структурными элементами сфероидальной формы (сферолиты) со сквозными порами. В процессе формирования КФ покрытий, из-за действия высокотемпературных микроплазменных разрядов происходит частичное растрескивание сферолитов. Нанесение на поверхность МДО-покрытий тонкого слоя КФ методом ВЧМР не приводит к значительным изменениям морфологии поверхности на макромасштабе.

Состав покрытий соответствует составу КФ электролита и распыляемых мишеней и представлен следующими элементами Са, Р, О. В случае формирования поверхностного слоя с помощью распыления Sr и Mg-замещенных мишеней из β -ТКФ в покрытиях присутствуют элементы Sr и Mg (таблица 1). МДО-покрытия характеризуются низким соотношением Са/Р, что обусловлено спецификой данного метода формирования покрытий. Нанесение на поверхность МДО-покрытий тонкого слоя методом ВЧМР мишеней различного состава приводит к увеличению соотношения Са/Р в поверхностном слое композиционных покрытий.

Таблица 1. Элементный состав покрытия, ат%

Покрытие	О	Са	Р	Ti	Al	Si	Mg	Ca/P
Подложка Ti	–	–	–	99,25±0,15	0,75±0,15	–	–	–
МДО	77,02±0,25	4,25±0,22*	12,99±0,15	5,12±0,14	0,62±0,03	–	–	0,3
МДО + β -ТКФ	74,11±0,06*	10,03±0,23*	13,00±0,07	2,54±0,12*	0,30±0,03*	–	–	0,76*
МДО + Mg- β -ТКФ	74,33±0,10*	11,87±0,45*	11,67±0,28*	1,80±0,60*	0,10±0,01*	0,28±0,02*	–	1*
МДО + Sr- β -ТКФ	74,73±1,32*	7,19±0,84*	12,15±0,22*	2,69±0,41*	1,49±2,00	–	1,76±0,09*	0,6*

* $p < 0,05$ относительно образца с МДО-покрытием.

XRD-анализ показал, что МДО-покрытия и композиционные покрытия с поверхностным слоем, сформированным ВЧ-магнетронным распылением мишени являются полностью рентгеноаморфными.

Таким образом, сочетание двух технологий модифицирования поверхности позволяет формировать КФ-покрытия с многоуровневой шероховатостью поверхности и более высоким

соотношением Са/Р (по сравнению с МДО-покрытиями). Вышеотмеченное будет способствовать лучшей адгезии клеток на поверхности покрытий и усилит остеоинтеграцию.

Работа выполнена на средства субсидии на государственную поддержку ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЧАСТОТЫ СЛЕДОВАНИЯ ИМПУЛЬСОВ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОКРЫТИЙ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Е.Д. Воронина, Е.А. Солдатова

Научные руководители – к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов; к.т.н., м.н.с. Е.Н. Больбасов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katena.voronina.2000@mail.ru

Формирование биоактивных кальций-фосфатных (КФ) покрытий методом микродугового оксидирования (МДО) является одним из перспективных методов улучшения свойств поверхности титановых имплантатов [1].

Известно, что частота следования импульсов во многом определяет свойства сформированных покрытий. Однако в настоящее время влияние частоты следования импульсов на свойства сформированных покрытий изучено недостаточно, что определяет цель настоящего исследования.

Исследования влияния частоты следования импульсов проводили при фиксированной длительности 200 мкс и напряжении 320 В. Для исследований применяли электролит, описанный в работе [2]. Покрытия на образцах сплава ВТ1-0

формировали в течение 20 мин при частоте следования импульсов 25, 50, 100 и 200 Гц. Морфологию сформированных покрытий исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL-6000, Япония). Химический состав покрытий изучали методом рентгенофлуорисцентного анализа (Shimadzu XRF 1800, Япония).

На поверхности покрытий, сформированных при частоте 25 Гц (рис. 1, А), наблюдаются открытые сферы диаметром $18,0 \pm 6,1$ мкм и поры диаметром $3,0 \pm 0,5$ мкм. При частотах 50 и 100 Гц не наблюдается достоверное изменение значений среднего диаметра пор и сфер. При частоте 200 Гц (рис. 1, Б) происходит увеличение диаметра сфер до $24,0 \pm 3,0$ мкм, а диаметра пор – до $5,0 \pm 0,7$ мкм.

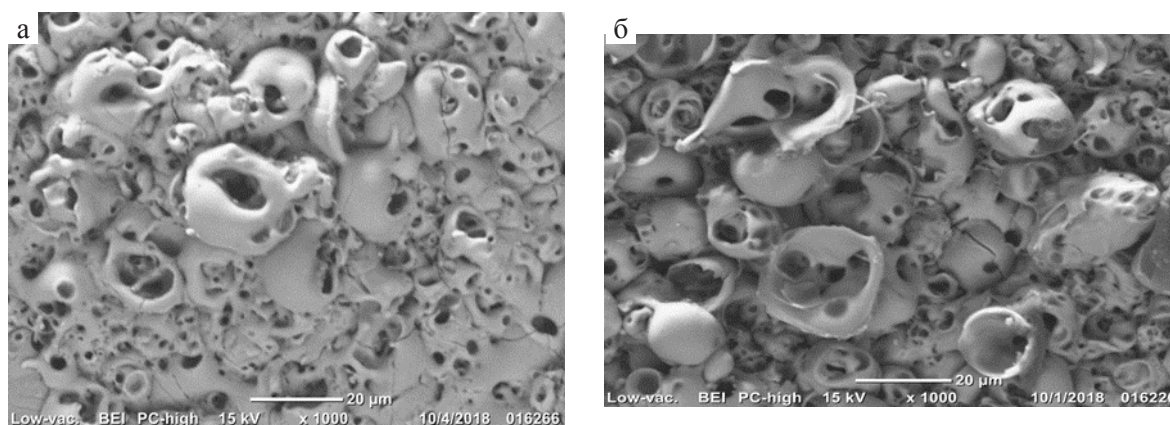


Рис. 1. Изображение поверхности пористых кальций фосфатных покрытий, сформированных методом МДО при длительности импульсов 200 мкс и частоте следования импульсов 25 Гц (А) и 200 Гц (Б)

Таблица 1. Химический состав сформированных покрытий

	Содержание элементов, ат. %					Ca/P
	Ti	O	C	P	Ca	
Титан	90,2±1,3	6,5±0,2	3,5±0,7	0,05±0,1	0,01±0,1	–
25 Гц	31,3±1,8	37,0±1,6	3,0±0,4	20,6±1,6	8,1±0,6	0,39
50 Гц	23,0±1,6	38,0±1,9	2,7±0,5	24,5±1,8	12,0±0,9	0,49
100 Гц	22,0±2,0	37,9±1,8	4,9±0,6	24,3±1,7	10,9±1,1	0,45
200 Гц	23,5±2,0	39,1±1,8	4,3±0,5	24,7±1,8	8,4±1,1	0,34

Результаты исследования химического состава покрытий (табл. 1) позволили установить, что вне зависимости от частоты следования импульсов все сформированные покрытия являются кальций дефицитными (табл. 1), что является обычным для МДО покрытий. При этом однозначных зависимостей отношения Ca/P от

частоты следования импульсов на данном этапе установить не удалось.

Проведенные исследования показывают, что увеличение частоты следования импульсов при формировании покрытий методом МДО в первую очередь влияет на морфологию покрытий, при этом слабо изменяет их химический состав.

Список литературы

1. Qadir M. et al. Calcium phosphate-based composite coating by micro-arc oxidation (MAO) for biomedical application: a review // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2018. – V.43. – №5. – P.392–416.
2. Bolbasov E.N. et al. Flexible intramedullary nails for limb lengthening: a comprehensive comparative study of three nails types // *Biomedical Materials*, 2019. – V.14. – №2. – P.025005.

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III) и Cr(III) С ПРОИЗВОДНЫМИ 1-ФЕНИЛ-3-МЕТИЛ-4-АЗОПИРАЗОЛОНА-5

Бу Тхи Нгок Ань

Научный руководитель – д.х.н., профессор О.В. Ковальчукова

Российский университет дружбы народов

117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая 6, vuanh0000@gmail.com

Азосоединения обычно интенсивно окрашены, что способствует их применению в качестве красителей и пигментов в различных областях, включая текстильную и полимерную промышленность и др. Среди таких соединений основную роль в качестве красителей играют производные 1-фенил-3-метил-4-азопиразол-5-она и комплексы металлов на их основе [1, 2]. В настоящей работе рассматриваются выделение и характеристики новых комплексных соединений Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cr(III) с четырьмя гетероциклическими производными 1-фенил-3-метил-4-азопиразол-5-она.

Для выделения комплексных соединений лиганды (0,5 ммоль) растворяли в 40 мл этанола. После нагревания с обратным холодильником по каплям при интенсивном перемешивании добавляли хлориды Cu(II), Ni(II) и Zn(II) (2,5 ммоль), растворенные в 20 мл воды. Растворы нагрева-

ли при 70 °С в течение 20 минут и затем добавляли 25 мл воды. Смеси нагревали до кипения, получая суспензии металлокомплексы красителей. Осажденные твердые вещества выделяли центрифугированием, промывали водой и затем сушили в вакууме с получением комплексов металлов. Полученные комплексы были изучены методами ИК и ¹H ЯМР-спектроскопии.

Электронные спектры записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-2550 в ультрафиолетовой области в кюветах шириной 1 см в этанольных растворах. Исходная концентрация лигандов составляла 10⁻⁵ моль/л. Составы комплексов в растворах определяли методами молярных отношений и насыщения.

Примеры изменения электронных спектров лигандов при постепенном добавлении растворов солей металлов приведены на рис. 2. При добавлении солей двухвалентных металлов к

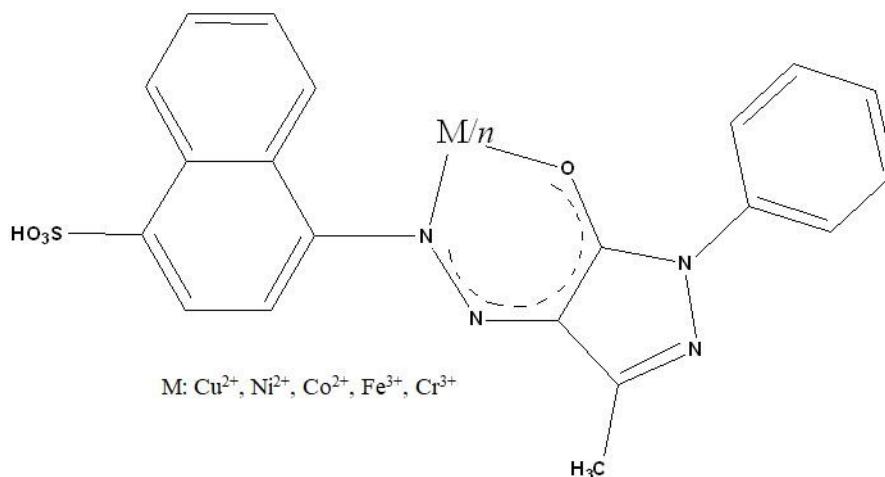


Рис. 1. Схема строения металлокомплексов 4-(2-(4-метил-2-оксо-3-фенил-имидазол-5-ил) гидразинил) нафталин-1-сульфоновой кислоты

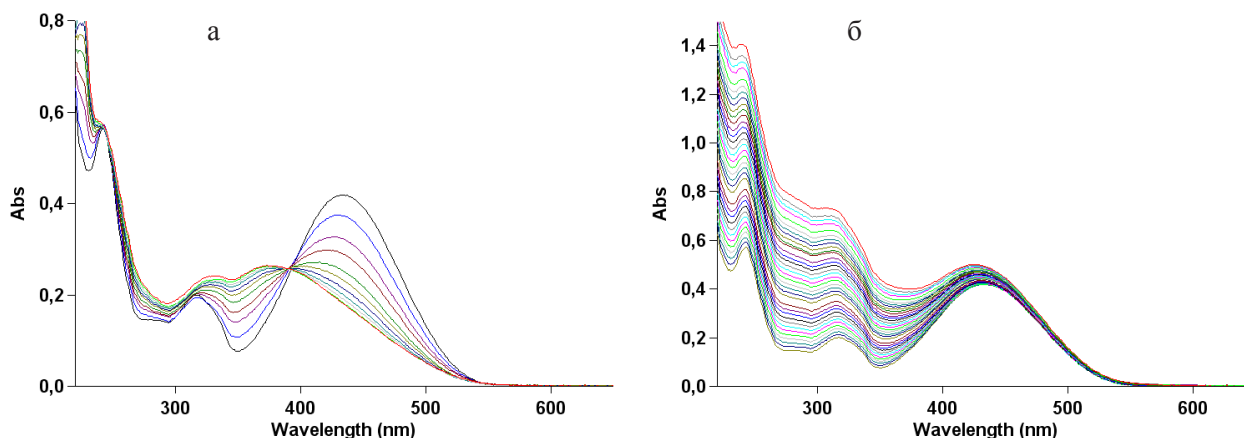


Рис. 2. Характеристический электронный спектр лиганда HL при постепенном добавлении: а) CuCl_2 б) FeCl_3

этанольным растворам лигандов (рис. 2а) наблюдается гипсохромное смещение длинноволновой полосы на 42 нм. Изменения этой полосы можно объяснить искажением планарного строения каркаса молекулы при депротоне поскольку водородная связь между молекулами разрывается.

Однако, в случае титрования лиганда раствором FeCl_3 (рис. 2б) наблюдали увеличение интенсивности длинноволновой полосы поглощения, а полоса поглощения не изменяется. Это

может связано со стабилизацией плоскостного строения гидратаутомеры лиганда при образовании металлохелатного цикла с катионами трехвалентных металлов.

Расчеты по кривым насыщения показывают, что соотношение металл:лиганд во всех случаях составляет 1 : 1, а логарифмы констант устойчивости комплексов с ионами Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} и Fe^{3+} соответственно равны 5,4 , 5,3, 5,6, 4,2 и 4,5.

Список литературы

1. Kandil A., Hamid A. // *J. Drug Res.*, 1980.– V.12.– P.27–30.
2. Kovalchukova O.V., Ryabova M.A., Dorovotovski V. [et al.] // *Polyhedron*, 2017.– V.121.– P.41–52.

БЕЛОЕ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ ЧУГУНА

Вьонг Монг Хунг, В.Ю. Боровой

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

В настоящее время белые легкоплавкие эмали на основе щелочных титаносиликатных стекол получают с введением в состав оксидов бора, алюминия, фосфора. Такие эмали, как правило, имеют относительно низкое содержание SiO_2 (до 42 мас. %), повышенное содержание оксидов титана и бора (15–19%), относительно невысокое содержание оксида алюминия (3–7%), а также оксид фосфора и фтор в количестве не более 5 мас. %. Фтор и фосфатсодержащие вещества выступают, при наличии основного глушителя TiO_2 , в роли вспомогательного глушителя стекла.

Эмали для чугуна отличаются от эмалей для стали большей растекаемостью, в среднем на 10 мм больше (рис. 1), и более высоким коэффициентом термического расширения (до $120 \cdot 10^{-7}$ град. $^{-1}$). Это обусловлено как матовой поверхностью чугуна, так и более высокой пористостью, более низкой теплопроводностью по сравнению со сталью.

Цель работы – разработать состав белой титановой боросиликатной эмали с коэффициентом термического расширения в пределах $(95\text{--}120) \cdot 10^{-7} \text{ C}^{-1}$, что является оптимальным для эмалирования черных металлов, в частности чугуна.

При этом учитывалось, что коэффициент диффузного отражения покрытия должен быть не менее 80%. Данные значения показателей отвечают стандартам на стекловидные и фарфоровые эмали (ГОСТ Р 52569-2018).

В качестве исходного состава для исследований выбрана фритта, состав которой приведен в таблице 1 (фритта №2). Как видно, состав отвечает требованиям ГОСТ 24405-80 «Эмали силикатные (фритты). Технические условия», стандарт предназначен для получения эмалевых

покрытий на поверхность хозяйственной посуды из низкоуглеродистой тонколистовой стали. Содержание оксидов соответствует марке титановой эмали для белого покрытия наружной поверхности. Установлено, что эмаль данного состава отвечает требованиям к коэффициенту термического расширения, но имеет относительно низкую белизну (менее 80%).

В состав был введен дополнительный оксид цинка, который способствует глушению стекла и повышает белизну покрытия [1].

Фритту варили в муфельной печи при температуре варки 1300 °С с последующей грануляцией в воду. Далее порошок фритты измельчали в планетарной мельнице и наносили на чугунную подложку при температуре 870 ± 10 °С с выдержкой 5 ± 3 минуты.

Коэффициент термического расширения порошка (КТР) измеряли на горизонтальном цифровом dilatометре Dil 402 PC (фирма NETZSCH). Коэффициент диффузного отражения покрытия определяли с помощью фотоэ-

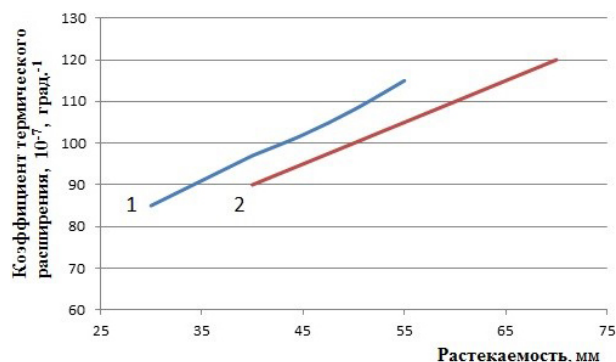


Рис. 1. Области значений коэффициента термического расширения и растекаемости белой эмали для черных металлов: 1 – для стали; 2 – для чугуна

Таблица 1. Химический состав фритт выбранных для исследований

№ фритты	Содержание оксидов, мас. %									
	SiO_2	B_2O_3	P_2O_5	TiO_2	Al_2O_3	MgO	Na_2O	K_2O	F*	ZnO
1**	39–42	16–19	1–5	15–18	3–7	1–2	11–15	2–4	1–3,5	–
2	43	12	2	17	3	2	12	6	4	–
3	43	12	2	16	2	2	12	6	4	2

* – сверх 100%, 1** – эмаль, соответствующая ГОСТ 24405-80.

лектрического блескомера ФБ-2. Экспериментальным путем установлено, что КТР эмали составляет $110 \cdot 10^{-7}$ град.⁻¹, коэффициент диффузного отражения покрытия – 83%. Таким

образом, разработанный состав эмали отвечает заданным требованиям и является оптимальным для эмалирования чугуна.

Список литературы

1. Andrew Irving Andrews. *Porcelain (vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes: The Preparation, Application, and Properties of Enamels. Tipografia Commerciale, 2010. 870 с.*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БУРОВОГО ШЛАМА В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА СТРОИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ

В.Р. Галеев

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, wilym@sibmail.com

Увеличение мирового спроса на природные ресурсы компенсируется за счет бурения большего количества нефтяных скважин, что в свою очередь приводит к неизбежному увеличению отходов бурения. Одной из экологических проблем повышенной скорости добычи нефти является образование большого количества буровых шламов, негативно влияющих на гидросферу, литосферу и здоровье человека [1].

В данной работе исследуется возможность использования бурового шлама в качестве заполнителя для цементной системы. Новизна исследования состоит как в расширении сырьевой базы для цементных систем, так и в решении экологической задачи.

Цель работы – установить принципиальную возможность использования бурового шлама в качестве заполнителя для цементных систем.

Для достижения цели, поставлены задачи:

- 1) получение образцов с различным содержанием

бурового шлама; 2) определение прочности на сжатие полученных образцов; 3) сравнительный анализ полученных прочностных характеристик.

Объект исследования выбран буровой шлам, образующийся на месторождении ОАО «Сургутнефтегаз», высушенный при комнатной температуре, а также измельченный до порошкообразного состояния в шаровой мельнице.

Бетонный раствор готовили исходя из следующих соотношений компонентов: цемент класса I 22,5 Б в количестве 100, 95, 90, 85, 80 и 75%; буровой шлам – 0, 5, 10, 15, 20 и 25%. Цемент и буровой шлам тщательно перемешивали до получения однородной смеси. Также были приготовлены контрольные образцы без добавления бурового шлама. Далее в смесь добавляли воду до образования удобоукладываемой массы, которую переносили в формы. Для определения прочностных характеристик изготовлена серия

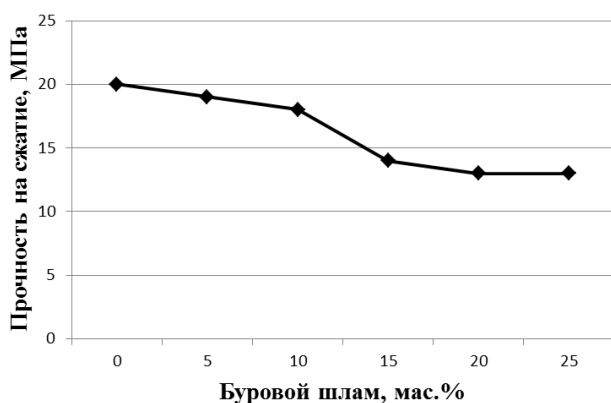


Рис. 1. График зависимости прочности образцов от содержания в них бурового шлама

Таблица 1. Состав исходной смеси и основные характеристики образцов

№	Состав исходной смеси, мас. %		Прочность на сжатие, МПа
	Цемент	Буровой шлам	
0	100	0	20
1	95	5	19
2	90	10	18
3	85	15	14
4	80	20	13
5	75	25	13

образцов размером $10 \times 10 \times 10$ мм. Через сутки образцы извлекали и размещали в ванне с гидравлическим затвором для протекания процессов твердения в течение семи суток. Результаты, приведенные в таблице 1, показали, что прочность изделий, содержащих 5 и 10% бурового шлама, снижается незначительно на 4 и 8%, соответственно. Дальнейшее увеличение содержания бурового шлама до 15, 20 и 25% приводит к более ощутимым потерям прочности на 30, 33 и 35%, соответственно (рис. 1).

В результате проведенных экспериментов была оценена возможность использования бурового шлама в качестве заполнителя в цементной системе. Исследования показали, что прочность изделий с количеством бурового шлама 5 и 10% снижается незначительно и находится на уровне прочности цементных образцов. Однако, замена большего количества цемента буровым шламом вызывает резкое падение прочности на сжатие и не рекомендуется к использованию на практике. Замена 10% цемента буровым шламом рассматривается в качестве оптимального варианта.

Список литературы

1. Mostavi E., Asadi S., Ugochukwu E. *Feasibility Study of the Potential Use of Drill Cuttings*

in Concrete // Procedia Engineering. Chicago, 2015. – V.118. – P.1015–1023.

ИНЪЕКЦИОННЫЙ КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОЙ МЕДИЦИНЫ

Т.Ф. Гамзаева, Ю.С. Лукина

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.П. Сивков

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, tamara08-05@mail.ru*

Наиболее перспективными для быстрого восстановления костных тканей человека являются кальцийфосфатные цементные материалы, способные постепенно резорбироваться в организме и стимулировать процессы образования новой костной ткани [1]. К таким материалам относится карбонатгидроксиапатитовый цемент $\text{Ca}_n(\text{PO}_4)_5\text{CO}_3(\text{OH})_2$, состав и структура которого схожи с минеральными компонентами нативной кости [2].

Возможность инъекционного введения является одним из основных преимуществ кальцийфосфатных цементов, так как позволяет минимизировать хирургические вмешательства в организме. Инъекционная форма должна обладать рядом свойств: пластичностью, позволяющей цементной пасте выдавливаться через иглу, целостностью структуры раствора при инъекции и схватывании [3]. Для достижения необходимых реологических свойств используются добавки природных и синтетических полимеров [3, 4].

Для получения порошковой составляющей карбонатгидроксиапатитового цемента использовали смесь синтезированного и измельченного α -трикальциевого фосфата ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\alpha\text{-ТКФ}$),

карбоната кальция (CaCO_3) и монокальцийфосфата моногидрата ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) в соотношении 85 : 12 : 3 по массе.

В качестве жидкой фазы в работе были использованы растворы натриевой карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) (0,25; 0,5 и 1%), гидроксипропилцеллюлозы (3%) (ГПЦ) и альгината натрия (0,5%) (АН) в 10%-ном растворе $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Жидкость сравнения – 10%-ный раствор $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Водотвердое соотношение (В/Т) подбиралось эмпирически по минимальному количеству жидкости, при котором получается цементное тесто консистенции густой сметаны. При использовании раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – В/Т=4,41, раствора КМЦ: 0,25%-ного – В/Т=0,44; 0,5%-ного – В/Т=0,45; 1%-ного – В/Т=0,46; раствора АН – В/Т=0,44; раствора ГПЦ – В/Т=0,43.

Исследование способности к инъекционному цементного теста производилось с помощью стандартного медицинского шприца, объемом 5 мл с иглой G14×80. Для оценки способности к инъекционному определялось весовое соотношение цементной массы m_1 , которое выдавилось из шприца под действием прило-

женной силы, к общему весу цементного теста тобщ, погруженного в шприц по формуле:

$$k = 1,25 \frac{m_1}{m_{\text{общ}}} \cdot 100 \%,$$

где 1,25 – коэффициент пересчета, учитывающий массу оставшегося в игле и конце шприца цементного теста.

Наиболее высокими значениями инъекционной способности обладают цементы, затворенные 0,25%-ным, 0,5%-ным раствором натриевой карбоксиметилцеллюлозы и 0,5%-ным раствором альгината натрия (рис. 1).

Механическая прочность цементного камня при использовании растворов КМЦ и АН уменьшается на 10%, сроки схватывания меняются с

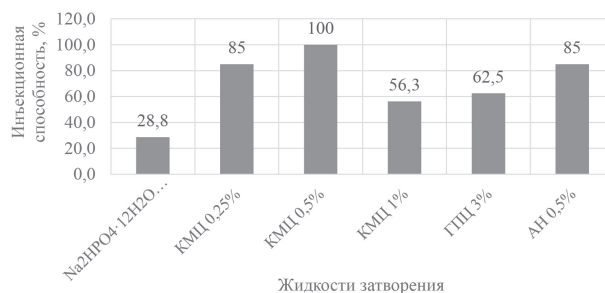


Рис. 1. Инъекционная способность цементного теста

30 минут (начало схватывания) при затворении раствором Na₂HPO₄·12H₂O до 37 минут при затворении раствором КМЦ, до 26 минут – при затворении раствором АН.

Список литературы

1. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. // *Химия неорганических биоматериалов на основе фосфатов кальция*, 2004.– №4.– С. 64.
2. Гурин А.Н., Гурин Н.А., Петрович Ю.А. // *Стоматология*, 2009.– №2.– С. 76–79.
3. Boner M., Merkle H. P., Lemaitre J. // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 2000.– V.11.– P.155–162.
4. Boner M., Gbureck U., Barralet J.E. // *Biomaterials*, 2005.– V.26.– P.6423–642.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

В.В. Гетманская

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Б. Ревва

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

ALON – это поликристаллическая, беспористая керамика, с прочностью в 4 раза больше прочности закаленного стекла. Материал используется как важнейший наружный слой экспериментальной прозрачной брони для окон бронированных машин. Также применяется в качестве подложек для полупроводниковых интегральных микросхем, для изготовления осветительных приборов. Данный материал получают путём прессовки порошка оксинитрида алюминия. Затем его спекают, путём нагревания в печи под давлением, и полируются до прозрачности.

В данной работе использовался порошок оксида алюминия Al₂O₃, который представляет собой белый мелкодисперсный порошок. Насыпная плотность порошка Al₂O₃ составила 0,996 г/см³, истинная плотность – 3,998 г/см³.

В качестве второго основного компонента использовали порошок нитрида алюминия, полученный методом СВС, марки СВС-И. Исход-

ный порошок имеет светло-серый цвет, насыпную плотность 0,460 г/см³, истинная плотность 3,603 г/см³.

В качестве добавок использовали микронный порошок оксида иттрия, который имеет удельную площадь поверхности 18,055 м²/г со средним размером частиц 1,469 мкм и оксид лантана.

В работе главной целью являлось изучение влияния добавок на получение оксинитрида алюминия. Исследуемые составы приведены в таблице 1.

Введение малых количеств добавок требует их равномерного распределения в сырьевых смесях. Достигали его следующим образом, навески порошков нитрида и оксида алюминия смешивали в планетарной мельнице с добавлением изопропилового спирта в качестве инертной среды. Готовую суспензию высушивали в

Таблица 1. Исследуемые составы

Шифр состава	Содержание компонента, мас. %			
	Al ₂ O ₃	AlN	Y ₂ O ₃	LaO
Э1	81,75	18,25	–	–
И2			0,3	–
Л3			–	0,1
ИЛ4			–	0,1

*Спекающие добавки Y₂O₃ и LaO вводились сверх 100%.

сушильном шкафу до полного удаления среды смешения.

Образцы формовали в виде таблеток диаметром 12 мм при удельном давлении прессования 60 МПа. В качестве связующего компонента применяли поливинилбутираль в количестве, обеспечивающем достаточную прочность сформованных таблеток. Удаление связки проводилось при 600 °С.

Обжиг образцов проводился в высокотемпературной печи в среде азота при температуре 1850 °С и выдержкой в течении 4 и 8 часов.

На рисунке 1 представлены результаты определения пористости исследуемых составов. Из полученных данных видно, что с увеличением времени выдержки пористость всех образцов уменьшается. Для состава Э1 пористость уменьшается в 1,6 раза (с 4,7% до 2,9%). Введение добавок приводит к интенсификации процесса спекания с изменением пористости в 2,5 раза.

При этом кажущаяся плотность образцов увеличивается с увеличением времени выдержки независимо от состава образцов. Введение

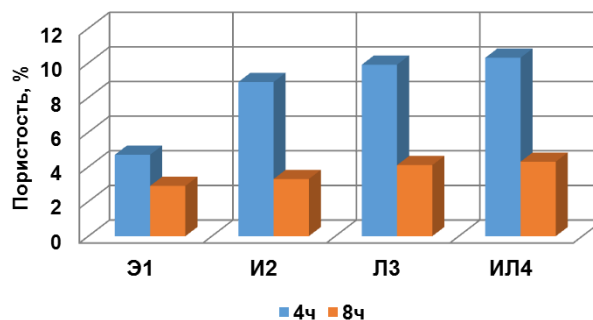
Изменение пористости обожженных образцов

Рис. 1. Изменение пористости обожженных образцов в зависимости от времени выдержки и вида добавок

спекающих добавок приводит к увеличению кажущейся плотности на 5–7%. Самую большую плотность имеют образцы, содержащие оксид иттрия (4,29 г/см³).

В ходе работы установлено, что наиболее эффективное действие оказывает добавка оксида иттрия с получением наиболее плотного и менее пористого материала.

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

М.С. Головин

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Р.С. Морозов

Южно-Уральский государственный университет
454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина 76, info@susu.ru

Графитообразный нитрид углерода является одним из наиболее стабильных форм нитрида углерода. Он обладает полупроводниковыми свойствами, что позволяет применять его в качестве фотокатализатора для разложения органических веществ, выделения водорода, синтетических реакций, восстановления диоксида углерода, реакций фиксации азота. Между тем, более сложное использование может быть выполнено в неводных растворах, где образование

гидроксильных радикалов ограничено. Можно селективно окислять органические соединения или проводить образование связей С–С в мягких, неокислительных условиях. Одной из таких реакций является реакция селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид – промышленно значимого вещества, используемого для синтеза красителей, в косметической, парфюмерной промышленности. Широко используемые в настоящее время способы получения бен-

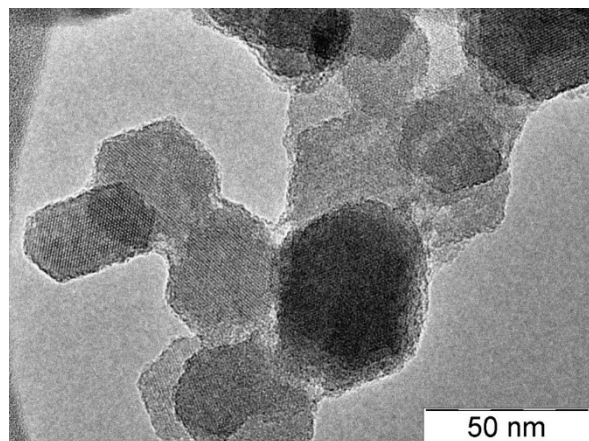


Рис. 1. Исследование C_3N_4 , полученного в расплаве солей методом ПЭМ

зальдегида не являются экологически чистыми. Предлагаемый процесс окисления бензилового спирта в бензальдегид активируется солнечным излучением, не использует вредных окислителей и не имеет токсичных побочных продуктов.

Известно, что удобные способы получения нитрида углерода посредством прокалывания порошков меламина, тиомочевина, мочевины приводят к получению слабоупорядоченных материалов. В результате этой процедуры образуется линейный полимер гептазина, который связан водородными связями. Этот материал имеет высокое содержание водорода примерно 2% – этот факт указывает на неполную конденсацию функциональных групп. Низкая степень полимеризации нитрида углерода приводит к неполному образованию сопряженной электронной структуры. Полученный таким способом нитрид углерода представлен частицами неправильной формы со значительной долей аморфной фазы – это снижает его фотокаталитическую эффективность.

В данной работе сравниваются 2 различных способа получения высокоупорядоченного нитрида углерода и фотокаталитическая активность полученных образцов. Первым способом получения был способ термической обработки порошкообразных прекурсоров. Вторым спо-

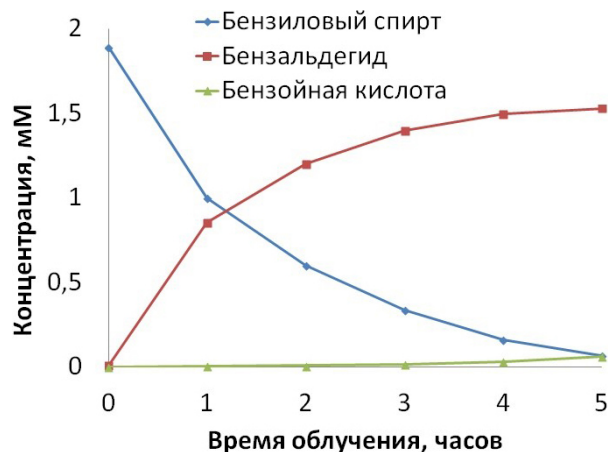


Рис. 2. Результаты фотокаталитического эксперимента образца, полученного в расплаве солей

собом получения было приготовление в эвтектических расплавленных солях LiCl/KCl. В качестве прекурсоров были использованы меламина, мочевины, тиомочевина, а также смеси меламина/мочевина и меламина/тиомочевина. Эффективность фотокаталитических характеристик оценивали с помощью модельной реакции селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид.

На основании исследований XRD и TEM было установлено, что образцы, полученные с использованием эвтектического способа, демонстрируют значительно большую кристалличность по сравнению с порошковыми.

Материалы из нитрида углерода, приготовленные эвтектическим путем в смеси LiCl/KCl, представлены гексагональными частицами со средним размером 50 нм, пример материала показан на рисунке 1. Фотокаталитический эксперимент показал гораздо более высокую степень конверсии бензилового спирта, присущую эвтектическим образцам по сравнению с порошковыми. Пример результата фотокаталитического эксперимента представлен на рисунке 2. Наилучшая степень превращения 96,6%, сопровождаемая 83,9% селективностью, достигнутой для образца, приготовленного из предшественника меламина / мочевины.

Список литературы

1. *Bojdys M.J., Müller J., Antonietti M., Thomas A. // Chemistry – A European Journal, 2008. – V.14. – P.8177–8182.*
2. *Rahman M.Z., Davey K., Mullins C.B. // Advanced Science, 2018. – V.5. – 14 p.*

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ТЭК

А.С. Голосова¹, Л.М. Делицын²Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.Н. Клименко^{1,2}¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, klimenko@muctr.ru²Объединенный институт высоких температур РАН
125412, Россия, г. Москва, ул. Ижорская 13 стр.2

В настоящее время остро стоит вопрос об утилизации крупнотоннажных отходов топливно-энергетического комплекса (ТЭК). Золошлаковые отходы тепловых электростанций, в силу алюмосиликатного состава и преимущественно аморфной природы, считаются наиболее перспективным сырьём для синтеза щелочеактивированных материалов, широко известных как геополимеры [1].

Значительное влияние на микроструктуру и физико-механические свойства щелочеактивированных материалов на основе зол и шлаков ТЭК оказывают не только вид, состав и соотношение сырьевых компонентов, но и параметры процесса отверждения, такие как время, температура, относительная влажность. Неподходящие условия отверждения могут способствовать карбонизации щелочеактивированной системы на очень ранней стадии, вызывающей снижение уровня pH и, как следствие, существенное замедление скорости активации, что отрицательно сказывается на физико-механических свойствах конечного материала. Повышение температуры отверждения ускоряет щелочную активацию системы, что способствует образованию основного целевого продукта – аморфного натрийсодержащего алюмосиликатного геля (N–A–S–H–гель), благодаря которому удается достичь высоких значений прочности композиции уже на ранних сроках твердения [2].

Таким образом, цель настоящего исследования состоит в определении оптимальных условий отверждения, обеспечивающих высокие физико-механические свойства щелочеактивированных материалов на основе золошлаковых отходов ТЭК.

В качестве основных сырьевых материалов использовали золу-уноса из золошлакоотвала ТЭЦ-22 (г. Дзержинский, Московская обл.) и предварительно измельченный шлак Черепетской ГРЭС (г. Суворов, Тульская область). В качестве щелочного активатора применяли раствор натриевого жидкого стекла с силикатным модулем $SiO_2/Na_2O=1$. Водотвердое соотношение составляло 0,15. Отформованные методом прессования образцы отверждали в следующих условиях: 1) сушка (ТО) при температуре 95 °С по режиму 2+6+2 ч.; 2) тепловлажностная обработка (ТВО) при температуре 95 °С по режиму 2+6+2 ч. Таким образом, при тепловлажностной обработке образцы щелочеактивированного материала находились в среде с высокой влажностью, в то время как при сушке образцы теряли влагу вследствие относительно высокой температуры отверждения, то есть имел место градиент влаги по толщине образца. Физико-механические свойства образцов измеряли через сутки после их отверждения. Результаты исследований приведены в таблице 1.

Из представленных данных можно сделать вывод, что и вид используемого отхода ТЭК, и

Таблица 1. Влияние условий отверждения на физико-механические свойства щелочеактивированных композиций на основе отходов ТЭК

Условия отверждения	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на изгиб, МПа	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Средняя плотность, кг/м ³	K _{разм}
Зола-уноса из золошлакоотвала ТЭЦ-22						
ТВО	15±1	6±1	24±1	15±1	1830±15	1
ТО	7±1	–	18±01	10±1	1910±20	1
Шлак Черепетской ГРЭС						
ТВО	19±2	7±1	22±1	13±0,5	1970±10	1
ТО	40±2	20±2	16±1	8±0,5	2100±10	0,8

условия отверждения оказывают значительное влияние на развитие механической прочности и плотности щелочеактивированных композиций. Самые высокие значения прочности (40 МПа) удалось достичь для состава на основе шлака, отвержденного в условиях сушки при 95 °С. Напротив, самая низкая прочность, которую даже не удалось измерить, была обнаружена для состава на основе золы-уноса, отвержденного в этих же условиях. Быстрая потеря влаги на ран-

них стадиях отверждения, по-видимому, является ключевым фактором снижения прочности в системах на основе золы-уноса. Отверждение композиций в условиях тепловлажностной обработки привело к сходным значениям физико-механических свойств в обеих изученных системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г-2020-023

Список литературы

1. *Provis J.L., van Deventer J.S.J. Geopolymers and Other Alkali-Activated Materials // Lea's Chemistry of Cement and Concrete. 5th ed. Elsevier Ltd., 2019.– 779–805 p.*
2. *Kovalchuk G. et al. Alkali-activated fly ash: Effect of thermal curing conditions on mechanical and microstructural development – Part II // Fuel, 2007.– V.86.– №3.– P.315–322.*

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АТОМАРНОГО ВОДОРОДА

Е.К. Грачев, А.В. Самосудова

Научные руководители – к.т.н., доцент Е.Ю. Карташов; д.т.н., профессор А.С. Буйновский

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, Россия, Томская область, г. Северск, пр. Коммунистический 65, e.k.grachev@gmail.com

Химическая промышленность является большим потребителем водорода. Водород используется в колоссальных количествах в синтезе аммиака, для сжижения каменного угля, в восстановительной металлургии. В будущем, тяжелые изотопы водорода станут источником топлива термоядерных реакторов.

Перспективным применением водорода является гидрирование металлов. Гидриды металлов обладают уникальным свойством – высокой хрупкостью, что делает процесс гидрирования перспективным в таком технологическом разделе, как измельчение.

В настоящее время гидрирование не имеет широкого применения в порошковой металлургии, так как преобладают механические процессы измельчения. Но у механических процессов измельчения есть ряд недостатков, по которым они серьезно уступают методу гидрирования. К ним можно отнести: потребление значительного количества энергии; низкая производительность; значительная часть подводимой энергии переходит в теплоту, вызывая разогрев; значительная часть подводимой энергии затрачивается на преодоление инерционных усилий корпусов используемого оборудования и мелющих тел в них; легкая окисляемость порошков; высокая

твердость сплавов; сложность и многостадийность процесса.

В промышленности этот метод известен как водородная декрипитация. Водородная декрипитация нашла применение в порошковой металлургии магнитных сплавов. Процесс измельчения сплавов Nd–Fe–В осуществляется путем дробления слитка магнитного сплава на куски размером 10–20 мм и обработки их водородом. При температуре процесса 300–3 500 °С происходит гидрирование межзёренной богатой неодимом фазы и ее деструкция. После гидрирования материал легко разрушается в порошок 1–3 мкм, так как зерна основной фазы Nd–Fe–В уже не связаны. К достоинствам метода относятся: высокая производительность и простота процесса, получаемые порошки стабильного качества, легко измельчаются, продолжительность измельчения незначительное. За это время не происходит окисления прогидрированного продукта, измельчение идёт, в основном, по границам зёрен Nd₂Fe₁₄B.

Водород существует в двух формах: в виде молекул и атомов. Атомарный водород рассматривается как вторая аллотропная модификация водорода. От молекулярного водорода, атомарный, отличается необычайной химической активностью, соответственно являясь более ак-

тивным восстановителем. Атомарный водород имеет широкое применение в сварке.

Свойства атомарного водорода являются по-настоящему уникальными. Соответственно, атомарный водород может найти широкое применение в процессе водородной декрипитации. Так как при реагировании атома водорода со сплавом Nd–Fe–В выделяется значительно большее количество энергии, чем при реагировании молекулы, то этот процесс не требует нагрева и может проходить при комнатной температуре. Соответственно, этот важный аспект может снизить себестоимость процесса, так как будут отсутствовать затраты электроэнергии на нагревание и качество получаемой продукции возрастает.

Но в настоящий момент декрипитация атомарным водородом является лишь теоретическим процессом не примененным на практике. Это связано с рядом трудностей осуществления этого процесса. К ним можно отнести ряд основных затруднений:

1) Процесс гидрирования атомарным водородом начинается с адсорбции. Так как гидриро-

вание происходит в реакторе, то соответственно требуется, что бы атомы водорода провзаимодействовали со сплавом Nd–Fe–В. Но это трудноосуществимо, так как атомы водорода до взаимодействия со сплавом, будут реагировать и с атомами конструкционных материалов реактора (с его корпусом). Это можно решить уменьшением Ван-дер-ваальсовых сил процесса адсорбции.

2) Требуется создание глубокого вакуума в системе.

3) Сложность получения атомарного водорода.

По полученным экспериментальным данным время жизни атомарного водорода 1–3 сек. Это обусловлено тем, что атомы Н после своего получения, начинают сталкиваться со своими атомами Н и со стенками сосуда. В результате образуется молекулярный водород который не имеет соответствующие свойства.

Авторами доклада будет представлен обзор предлагаемой технологии получения атомарного водорода. Так же, будут представлены первые экспериментальные данные технологических процессов.

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ ГРАНУЛИРОВАНИЯ НА СИНТЕЗ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Е.Д. Гришаева

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Б. Ревва

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, edg3@tpu.ru*

$Al_{23}O_{27}N_7$, оксинитрид алюминия, так же известный под патентным названием ALON, – это поликристаллический керамический материал, обладающий высокими прочностными и оптическими свойствами. Его кристаллическая структура представлена кубической шпинелью, которая определяет его свойства, а именно оптическую особенность – прозрачность, что создаёт для этого материала обширную область применения, как в военных, так и в гражданских сферах. Помимо этого, оптические свойства ALON шире свойств обычного стекла. ALON способен пропускать ультрафиолетовое и инфракрасное излучения в определённых диапазонах.

Синтез оксинитрида алюминия характеризуется высокими температурой и давлением. Различные методы синтеза позволяют в той или иной мере уменьшить эти параметры, а так же время синтеза. Традиционным и наиболее про-

стым методом считается спекание смеси порошков Al_2O_3 и AlN в среде азота, хотя так же известны синтез путём спекания готового порошка $Al_{23}O_{27}N_7$ и жидкофазный синтез.

Общая закономерность процессов при получении ALON путём спекания порошка следующая: подготавливается смесь порошков в жидкой среде, подвергается сушке, формуется, подвергается обжигу при высоких температуре и давлении, затем материал обрабатывают.

Такая схема предусматривает длительное время спекания (24 часа). В сумме с остальными параметрами синтеза, производство ALON становится дорогостоящим, поэтому необходим пересмотр различных стадий синтеза для уменьшения этих параметров при сохранении свойств материала.

В данной работе использовался синтез спеканием смеси порошков. Для выявления опти-

мальных параметров при подборе исходного сырья исследовалось два состава, в которых использовался одинаковый порошок AlN и Al_2O_3 различной дисперсности: микронный (состав 1) и нанодисперсный (состав 0). Порошки смешивали в планетарной мельнице мокрым способом. После сушки часть порошков подвергалась конечному формованию в таблетки диаметром 10 мм и высотой в пределах 2–4 мм, а другая часть формовалась через стадию получения гранулята (состав 1–1 и 0–1). Для этого порошок формовался в таблетки диаметром 20 мм, которые после удаления связки измельчались в ступке и подвергались повторному формованию. Повторному формованию подвергались гранулы, размерами в диапазоне 0,08–0,3 мм.

Образцы спекали в токе азота при температуре 1850 °С при выдержке максимальной температуры в течении 4 ч и 8 ч. После обжига определяли пористость и усадку образцов. Установлено, что при увеличении времени обжига состав 0–1 спекается интенсивнее, чем состав 1–1, что подтверждается уменьшением пористости с 31,33 до 1,46 г/см³ для состава 0–1 и

с 9,25 до 3,95 г/см³ для состава 1–1. Это говорит о том, что стадия грануляции способствует интенсификации роста кристаллов при повышении температуры для состава с нано-порошком. При этом для состава с микронным порошком наблюдается обратная зависимость: пористость состава 1 при 8 ч обжига составила 2,43 г/см³, а для состава 1–1 – 3,95 г/см³. При малом времени обжига (4 ч) значения пористости для составов 1 и 1–1 ниже соответствующих значений составов 0 и 0–1, следовательно, при использовании нанопорошка начальные стадии процесса синтеза проходят медленнее, но протекают эффективнее, чем для состава с микронным порошком, при увеличении времени выдержки при максимальной температуре.

По данным рентгенофазового анализа обожженных образцов установлено, что все составы представлены единственной фазой оксинитрида алюминия (PDF 01-080-2171).

В результате проведенных работ установлена эффективность использования стадии грануляции при формовании образцов с нанодисперсным порошком оксида алюминия.

Список литературы

- 1 Willems H.X., Hendrix M.M.R.M., Metselaar R., *Thermodynamics of Alon I: stability at lower temperatures.* // *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1992.– №10.– P.327–337.
- 2 Qiang Liu, NanJiang, JiangLi, KunSun, YubaiPan, JingkunGuo. *Highly transparent AlON ceramics sintered from powder synthesized by carbothermal reduction nitridation.* // *Ceramics International*, 2016.– №42.– P.8290–8295.
- 3 Miller L., Kaplan W. D., *Solubility Limits of La and Y in Aluminum Oxynitride (AlON) at 1870 °C.* Haifa: Department of Materials Engineering, Technion, 2006.– 353 p.

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

Н.Е. Гришко, Е.С. Нерушкина, А.А. Дитц

Научный руководитель – к.т.н., доцент НОЦ Кижнера А.А. Дитц

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ditts@tpu.ru*

Одной из главных задач в процессе формирования структуры и свойств спекаемого материала, а также для синтеза требуемых фаз является определения режима спекания. Чтобы керамика обладала определенными свойствами требуется исследовать различные режимы спекания.

К основным технологическим факторам, которые влияют на процесс спекания и свойства спеченных материалов, относят: свойства исход-

ных порошков, температура спекания, продолжительность спекания [1].

В работе исследовалось влияние температурного режима на свойства керамики на основе нитрида алюминия.

В качестве объекта исследования были взяты промышленные порошки нитрида алюминия, полученные разными способами: прямое азотирование (ПА); карботермическое восстановление-азотирование (КВА); самораспространяю-

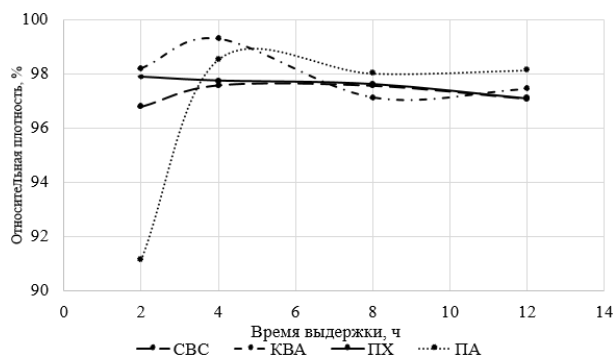


Рис. 1. График зависимости относительной плотности образцов AlN от времени выдержки

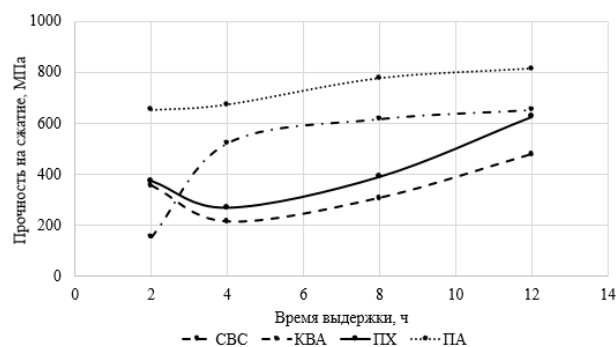


Рис. 2. График зависимости предела прочности на сжатие образцов AlN от времени выдержки

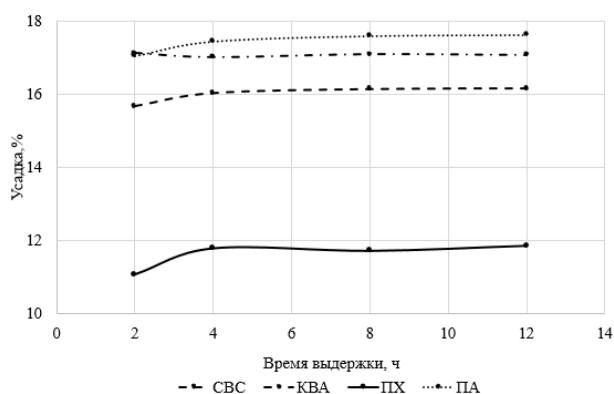


Рис. 3. График зависимости усадки образцов AlN от времени выдержки

шимся высокотемпературным синтезом (СВС); плазмохимическим (ПХ).

Для установления фазового состава все порошки исследовали методом рентгенофазового анализа на установке Shimadzu XRD-7000 с $K\alpha_1$ -Cu, для изучения морфологии частиц порошки и структуру сколов керамики изучали на электронном микроскопе JEOL JSM 6000.

Данные растровой электронной микроскопии порошков показали, что все порошки представлены объемными частицами неправильной формы, средний размер 2–4 мкм.

Данные рентгенофазового анализа показали, что все исследуемые порошки представлены единственной фазой AlN (PDF 000-25-1133).

Для улучшения процесса спекания порошок нитрида алюминия смешивался с порошком ок-

сида иттрия. Образцы готовили методом полусухого прессования в металлических пресс-формах. Гранулят для прессования готовили методом «разлома брикета» с последующем отсевом мелкодисперсной фракции.

Полученные образцы спекали при температуре 1850 °С с разным временем выдержки 4, 6, 8 и 12 ч. На полученных образцах измеряли следующие параметры: относительную плотность, усадку, прочность на сжатие. Изменение данных параметров от изменения времени выдержки представлены на рисунках 1–2.

Выводы:

1. С увеличением времени изотермической выдержки характер изменения свойств порошков аналогичен.

2. На графике изменения относительной плотности от времени при выдержке 4 часа наблюдается максимум для всех порошков. Далее с увеличением времени плотность изменяется незначительно.

3. Предел прочности на изгиб также имеет экстремум в области 4 часов выдержки. Далее с увеличением времени выдержки предел прочности растет. Максимальное значение достигает 814 МПа для порошка ПА. Вероятно, это связано с характеристиками самого порошка нитрида алюминия и способом его получения.

4. Усадка достигает максимальных значений при выдержке 4 часа, далее изменяется незначительно. Наибольшая усадка 17,6% зафиксирована для образцов из порошка ПА.

Список литературы

1. Андрианов Н.Т., Балкевич В.Л., Беяков А.В. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. И.Я. Гузмана. – М.:

ООО РИФ «СТРОЙМАТЕРИАЛЫ», 2011. – 496 с.

2. Kurokawa Y., Ulsumi K., Takamizawa H., Kamata T., Noguchi S., *AlN substrates with high thermal conductivity. IEEE. Transactions of*

Components, Hybrids, and Manufacturing Technology, 1985. – V.8. – №2. – P.247–2.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ $MgAl_2O_4$ И $Y_3Al_5O_{12}$, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КЕРАМООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

Е.А. Гуменникова^{1,2}, М.О. Сенина¹, Д.Д. Титов², А.С. Лысенков², Г.И. Щербакова³
 Научный руководитель – ассистент М.О. Сенина

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, gum.e@yandex.ru

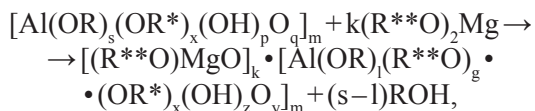
²Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
 119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 49, mitytitov@gmail.com

³Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений
 105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов 38, galina7479@mail.ru

В настоящее время керамика нашла применение практически во всех областях промышленности, например машиностроение, приборостроение, авиационная промышленность и многие другие. В современном мире большое распространение получила прозрачная керамика. Прозрачные керамические материалы характеризуются рядом ценных свойств, таких как устойчивость к действию агрессивных сред, огнеупорность, прочность при повышенных температурах, высокие диэлектрические и механические свойства. Такие материалы нашли широкое применение в качестве инструментальной оптики, в светотехнике, оптической брони и инфракрасных оптических элементов [1].

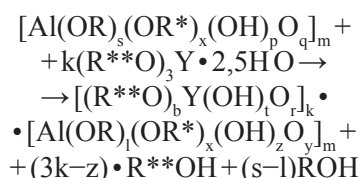
Важную роль в получении прозрачной керамики играет метод получения порошка-прекурсора. Многие методы, такие как химическое осаждение, криохимический метод, золь-гель метод, твердофазный синтез (SSR) широко используются в настоящий момент для синтеза порошков алюмомагниевого шпинели ($MgAl_2O_4$) и алюмоиттриевого граната ($Y_3Al_5O_{12}$), однако имеют ряд недостатков: длительное время обработки, высокие температуры для спекания.

Совместно с институтом ГНИИХТЭОС был разработан новый способ синтеза на основе керамообразующих олигомеров. Общая схема получения керамообразующих органомагнийоксидноалюмоксанов для синтеза шпинели может быть представлена следующим уравнением [2]:



где $k=0,1-12$, $m=3-12$; $s+x+2q+p=3$, $k/m+1+g+x+2y+z=3$; $R-C_nH_{2n+1}$, $n=2,4$; $R^*-C(CH_3)=CHC(O)OC_2H_5$; $R^{**}-C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

Схема синтеза алюмоиттриевого граната [3]:



где $k, m=3-12$; $s+x+2q+p=3$; $b+t+2r=3$; $l+x+2y+z=3$; $R-C_nH_{2n+1}$, $n=2-4$; $R^*-C(CH_3)=CHC(O)OC_nH_{2n+1}$; $R^{**}-C(CH_3)=CHC(O)CH_3$.

В результате работы были получены кривые усадки для двух видов порошков, рассчитаны точки начала спекания и значение максимальной усадки. Для алюмоиттриевого граната точка начала спекания равна $806^\circ C$. Пик максимальной скорости усадки наблюдается при $852^\circ C$ – это начало спекания оксидов, далее идет узкий пик при температуре $910^\circ C$ – это точка образования алюмоиттриевого граната. Далее идет процесс спекания самого граната. Максимальная усадка равна $14,53\%$ от начальной величины.

По полученным данным процесс спекания шпинели происходит при температуре $1054^\circ C$. Максимальная усадка составила $34,5\%$ от начальной величины. Предыдущие исследования процессов спекания показали, что шпинель, полученная другим способом, спекается при более высоких температурах [4].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ №МК-39.2019.3.

Список литературы

1. Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Харитонов Ф.Я. *Прозрачная керамика* // М.: Энергия, 1980.– Т.96.– С.5.
2. Щербакова Г.И. и др. *Синтез керамообразующих органометаллоксидов* // Неорганические материалы, 2017.– Т.53.– №11.– С.1233–1241.
3. Щербакова Г.И. и др. *Технология получения органоиттрийоксидов* // V Международная конференция-школа по химической технологии, 2016.– С.632–634.
4. Михайлов М.Д. и др. *СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ* // Оптический журнал, 2014.– Т.81.– С.12.

ВЛИЯНИЕ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕССЫ ГИДРАТАЦИИ И ТВЕРДЕНИЯ СУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

А.Ю. Гуркин

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко

*Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26*

В настоящее время огромное внимание уделяется технологиям получения строительных материалов с использованием композиционных материалов. На основе композиционных материалов возможно образование плотной и прочной структуры, что позволяет получать многокомпонентные бетоны с высокой прочностью и традиционные бетоны с существенной экономией дорогостоящих материалов.

Одним из рациональных способов комплексного использования сырьевого компонента в составе композиционного вяжущего при производстве различных строительных материалов и изделий является использование дополнительных цементирующих материалов (Supplementary cementitious materials (SCM's)). В этом плане пристальное внимание ученых уделяется использованию известняка.

Многочисленными исследованиями как российских, так и зарубежных и исследователей показано, что введение карбоната кальция приводит к повышению физико-технических показателей получаемых цементов и бетонов.

Использование известняка может рассматриваться в качестве микронаполнителя, которые улучшают реологические свойства твердею-

щей системы [1] или с позиций его химической активности в составе цемента [2].

Однако, использование таких портландцементов в составе бетонов сдерживается вследствие малой изученности совместного влияния нескольких минеральных добавок на свойства композиционного цемента и изделий на их основе. Актуальным в этом плане является совместное использование карбоната и сульфатоалюмината кальция. Хорошо известно, что эттрингит остается устойчивым длительное время при карбонатном коррозионном воздействии на цементный камень [3].

В данном исследовании рассматривается влияние тонкомолотого карбоната кальция на процессы гидратации и твердения сульфатоалюминатного цемента.

Для исследований использовали сульфатоалюминатный цемент в который добавляли тонкомолотый порошок известняка в количестве 5–30% с шагом 5%, а также в состав композиции вводили 10% гипса. Полученные вяжущие композиции затворяли водой до получения теста нормальной густоты и определяли сроки схватывания, прочность и пористость.

В результате исследований было установлено, что небольшое количество известняка

Таблица 1. Свойства сульфоалюминатного цемента с различным содержанием известняка

Содержание известняка, %	НГ, %	Сроки схватывания, мин.		Прочность через 3 сут., МПа	Общая пористость, %
		начало	конец		
5	31	20	35	10,5	17,5
10	30	22	37	10,6	18
15	28	25	38	8,9	20
20	28	28	40	7,5	21
25	26	28	41	6,9	23
30	26	28	41	5,3	24,8

(5–10%) не оказывает существенного влияния на сроки схватывания, при большом введении (15–30%) наблюдается удлинение начала схватывания, при этом сроки потери полной подвижности теста практически не изменяются.

Аналогичная тенденция присуща набору прочности, при большом введении известняка наблюдается замедление нарастание прочности при этом формируется пористая, даже рыхлая структура (табл. 1).

Список литературы

1. Samchenko, S, Larsen, O, Gurkin, A. *The effect of dispersion of limestone on the properties of cement mortar* // (2019) *International Conference on Modern Trends in Manufacturing Technologies and Equipment (ICMTMTE). Materials Today: Proceedings 19 (5) (2019) 2068–2071.*
2. Козлова В.К., Маноха А.М., Лихошерстов А.А., Мануйлов Е.В., Малова Е.Ю. *Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками* // *Цемент и его применение, 2014.– №4.– С.103–105.*
3. Samchenko S.V., Kouznetsova T.V. *Resistance of the calcium sulphoaluminate phases to carbonation* // *Cement, Wapno, Beton, 2014.– V.2014.– №5.– P.317–322.*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ MoSi_2

К.Д. Данилин^{1,2}, М.О. Сенина¹, Д.Д. Титов², А.С. Лысенков², Г.И. Щербакова³
 Научный руководитель – ассистент М.О. Сенина

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
 125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, dankir98@yandex.ru

²Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
 119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 49, mitytitov@gmail.com

³Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементарноорганических соединений
 105118, Россия, г. Москва, ш. Энтузиастов 38, galina7479@mail.ru

В современном мире керамика получила распространение во всех областях промышленности, благодаря высокой прочности, стойкости к окислению, способности проводить электрический ток на уровне некоторых металлов. В число недостатков керамики входит высокая хрупкость при низких температурах, низкая

прочность определенных классов керамических, ползучесть при высоких температурах [1].

Нагреватели, изготовленные из дисилицида молибдена, широко используются при обжиге различных минералов, при спекании в керамической промышленности, в стекловаренной промышленности и металлургии. MoSi_2 нагре-

вательные элементы обладают рядом преимуществ: высокая рабочая в активной части нагревателя, способность к быстрому разогреву за счет роста электрического сопротивления с увеличением температуры и постоянство электрического сопротивления в течение всего срока службы [2]. К сожалению, наряду с преимуществами, материал имеет некоторые недостатки. Чистый дисилицид молибдена обладает низким значением удельного электрического сопротивления ($21,6 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$) [2], что подразумевает использование мощного силового оборудования. Электронагреватели надежно работают в окислительной и инертной атмосфере до 1700°C не окисляясь. Это возможно благодаря защитной пленке из стеклообразного SiO_2 , образующейся на поверхности нагревателя. Недостатком этой пленки является ее растрескивание при многократном термоциклировании за счет разницы ТКЛР пленки SiO_2 и материала нагревателя MoSi_2 [3]. Поэтому нагреватели рекомендуется использовать в постоянном режиме или не охлаждать их ниже 900°C .

В данной работе проводилось изучение влияния способа нанесения, а также, вида оксидного покрытия на стойкость к окислению MoSi_2 . В качестве исходного сырья использовали коммерческий порошок MoSi_2 , далее получали плотные

образцы методом горячего прессования в форме таблеток, которые затем распиливались на пластинки. На полученные образцы окунанием наносили несколько видов оксидного покрытия. Для нанесения покрытия использовали металлоорганические олигомеры на основе алюмоксана, разработанного в ГНИИХТЭОС. Mg-, Y-, Si-, Al-производных органоалюмоксана – это керамообразующие хелатные полимерные комплексы, которые после пиролиза образуют на поверхности плотную пленку из алюмомагнезильной шпинели, алюмоиттриевого граната или кордиерита [4]. После нанесения покрытия на MoSi_2 проводили окисление на воздухе при температуре 750°C . Гравиметрическим методом изучили скорость окисления и влияние вида покрытия на керамику на основе MoSi_2 в течение 50 часов. На основании полученных данных были рассчитаны параболические константы окисления для всех видов покрытия и сделаны выводы о влиянии покрытия на стойкость к окислению керамики на основе дисилицида молибдена. Константу рассчитывали по методу, описанному в работе [3].

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ №МК-39.2019.3.

Список литературы

1. Гузман И.Я. *Химическая технология керамики: Учебное пособие* // Москва, 2003.– 514 с.
2. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. *Силициды*.– М: Металлургия, 1979.– С.271.
3. Титов Д.Д. и др. *Низкотемпературное окисление композитов в системе MoSi_2 - Si_3N_4* // *Материаловедение*, 2016.– №3.– С.32–37.
4. Щербакова Г.И. и др. *Синтез керамообразующих органомагнийоксаноалюмоксанов* // *Неорганические материалы*, 2017.– Т.53.– №11.– С.1233–1241.

КЕРАМОМАТРИЧНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИД АЛЮМИНИЯ – ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ, АРМИРОВАННЫЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ВОЛОКНАМИ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Г.И. Дейнега, Н.А. Попова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.С. Лукин

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, deynegagi@gmail.com

В настоящее время развитие современной техники требует создание новых материалов, обладающих высоким уровнем свойств и более совершенной структурой. Данные требования

напрямую относятся к таким материалам как полимеры, стекло, керамика, металлы, а также к композитам на их основе. Керамические материалы на основе Al_2O_3 хорошо отвечают таким

Таблица 1.

Состав	Коэффициент трещиностойкости, МПа•м ^{1/2}			
	0	5	10	15
Содержание волокна, %				
80 % Al ₂ O ₃ – 20 % ZrO ₂	4,23	5,96	6,37	6,29
70 % Al ₂ O ₃ – 30 % ZrO ₂	4,85	6,01	6,65	6,58

требованиям как высокие показатели прочности при изгибе растяжении сжатии и твердости, более устойчивы к агрессивным средам и способны работать при высоких температурах. Однако недостатком алюмооксидной керамики является низкая вязкость разрушения. Один из способов решения данной проблемы является введение в структуру армирующих компонентов (волокон, частиц, второй фазы), в частности поликристаллических волокон на основе Al₂O₃, а также ZrO₂. Добавка поликристаллических волокон на основе Al₂O₃ благодаря высокому коэффициенту упругости (400 ГПа) [1] создают непрерывные растягивающие структуры, повышающие вязкость разрушения материала. Применение в качестве второй фазы ZrO₂ оказывает положительное влияние на прочностные характеристики материалов, механические свойства композитов увеличиваются до 100 % [2].

В настоящей работе исследовано влияние добавки ZrO₂ и поликристаллических волокон на основе Al₂O₃ на прочностные свойства алюмооксидной керамики.

Порошок α-Al₂O₃ получен методом термоллиза порошка гиббсита (AlOH₃). Порошок ZrO₂ (3 % мол. Y₂O₃) получен методом гетерофазного осаждения и дальнейшего смешивания гидроксида с солью стабилизатора. Поликристаллические волокна на основе Al₂O₃ изготовлены по текстильной технологии с дальнейшей высокотемпературной обработкой при 1550 °С.

Композиционный материал синтезирован методами свободного и вакуумного спекания в температурном интервале 1550–1750 °С с шагом 100 °С. Смешивание исходных компонентов производилось в водной среде на валковой мельнице. Были приготовлены следующие составы: 70 (80) % Al₂O₃ – 30 (20) % ZrO₂ содержанием волокон в количестве от 5 до 15 %

Список литературы

1. Афанасов И.М., Лазорак Б.И. *Высокотемпературные керамические волокна.* – М.: Москва, 2010. – 51 с.
2. Веселов С.В., Стукачева Н.С., Кузьмин Р.И., Черкасова Н.Ю., Перепелкин М.Ю., Мызь А.Л. // *Научный вестник НГТУ*, 2016. – Т.65. – №4. – С.207–217.

Композиционный материал, синтезированный методом свободного спекания, обладает низкой плотностью, высокой пористостью (20 %) и низкой механической прочностью (<150 МПа). Композиты, спеченные методом вакуумного спекания, имеют низкие значения пористости (<1 %), высокую плотность (4,5 г/см³) и повышенную механическую прочность (400 МПа). Наиболее высокие показатели механической прочности и плотности получены на материале, синтезированном методом спекания в вакууме при температуре 1650 °С. Композиты, синтезированные вышеуказанным методом, были исследованы на вязкость разрушения. Результаты приведены в таблице 1.

При увеличении содержания волокна до 10 % наблюдается рост физико-механических показателей и коэффициента трещиностойкости, благодаря увеличению доли армирующего компонента, обладающим высоким коэффициентом упругости. Однако при дальнейшем увеличении количества волокна физико-механические показатели и трещиностойкость снижается, что объясняется увеличением доли спекшегося материала, который при спекании композита создает дополнительные дефекты.

Установлено, что оптимальная температура спекания, полученного керамоматричного композита состава Al₂O₃:ZrO₂, 80:20 и 70:30 с добавкой поликристаллических волокон из Al₂O₃ в количестве от 5 до 15 %, обладающего высокими показателями физико-механических свойств, составляет 1650 °С. Так же установлено, что оптимальное количество добавки поликристаллических волокон из Al₂O₃ соответствует 10 %, так как при данном количестве добавки достигнуты наилучшие показатели трещиностойкости.

ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЕ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ С ДОБАВКОЙ ГИДРАТИРОВАННОГО ЦЕМЕНТА

Е.С. Егоров

Научный руководитель — д.т.н., профессор С.В. Самченко

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26

Тепловыделение является особенностью процессов гидратации цементных минералов. Интенсификация тепловыделения свидетельствует об ускорении реакций гидратации, в то же время с повышением степени гидратации образуется более плотный и прочный цементный камень [1]. Благодаря этому возможно оценивать влияние добавок на свойства цементосодержащих композиций по изменению тепловыделения.

Ранее была выявлена интенсификация выделения тепла, а, следовательно, и гидратации цемента от применения добавки предварительно гидратированного цемента (ПГД). Необходимо отметить, что современные технологии получения бетона включают в себя применение не единичной, а комплексной добавки. В связи с этим целью исследования было определение влияния комплекса, состоящего из ПГД и суперпластификатора, на процесс гидратации.

Для исследования использовался цемент марки 500 Д0 (СЕМ I 42,5 Н) АО «Подольск-Цемент». Получение ПГД осуществлялось путём затворения цемента водой. Был приготовлен состав ПГД6 10%: количество цемента равно 10% от массы вяжущего для получения образца; В/Ц – 0,7; продолжительность предварительной гидратации – 6 часов. Исследовались контрольный состав без ПГД и два типа составов с ПГД. Состав 1 включал ПГД6 10%. Отличием состава 2 являлось использование С-3 при изготовлении ПГД в количестве 1% от массы цемента затрачиваемого на получение этой добавки. Образцы цементного теста изготавливались из одинакового количества цемента. Количество суперпластификатора (С-3) для всех образцов принято 1% от массы цемента. Количество воды подобрано опытным путём по методике определения нормальной густоты (ГОСТ 310.3-76). Тепловыделение оценивали в простом калориметре. Измерение температуры осуществлялось с помощью термопары ТСП 0879-01-50П/В/3/-50+250 °С и терморегулятора ОВЕН ТРМ202. Удельное тепловыделение рассчитывалось по формуле

$$q = \frac{C}{m_{\text{ц}}} \Delta t,$$

где C – теплоёмкость смеси, кДж/К, определённая по формуле 4.2 ГОСТ 24316-80, теплоёмкостью формы пренебрегли; $m_{\text{ц}}$ – общая масса цемента, кг, затраченная на образец; Δt – изменение температуры по отношению к изначальной °С.

Результаты представлены на рисунке 1. Снижение количества тепла на графике обусловлено замедлением реакции взаимодействия цемента с водой.

В результате измерения тепловыделения установлено, что для состава 1 характерно повышение тепловыделения на 9% (на 3 кДж/кг) по сравнению с контрольным. Для состава 2 так же характерно повышение тепловыделения на 6% (на 2 кДж/кг), но при этом происходит замедление гидратации на 6 часов.

Повышение тепловыделения говорит о более интенсивной гидратации, которая приведёт к повышению ранней прочности камня.

Явление замедления гидратации при использовании С-3 известно и оно приводит к пониженной ранней прочности [2]. Увеличение общего количества С-3, за счёт его присутствия в ПГД привело к усилению этого эффекта.

Стоит отметить, что снижение ранней прочности от С-3 обычно не приводит к снижению марочной прочности [2], в то же время интенсификация гидратации за счёт рационального подбора количества ПГД поможет избежать этого недостатка.

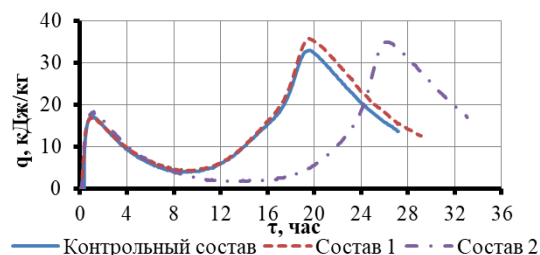


Рис. 1. Тепловыделение цементных образцов

Список литературы

1. Несветаев Г.В., Та Ван Фан. Тепловыделение при гидратации и предел прочности цементного камня // Интернет-журнал «Науковедение», 2013.– №3.– С.1–5.
2. Хмеленко Т.В., Зюзьгин М.А. Бетоны, модифицированные суперпластификаторами // Новые материалы и технологии в машиностроении, 2009.– Т.9.– С.130–132.

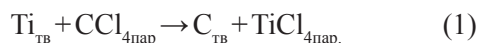
РАЗРАБОТКА СПОСОБА УВЕЛИЧЕНИЯ ЭНЕРГИИ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ РЕАГЕНТА-МЕТАЛЛА В ХИМИЧЕСКОМ РЕАКТОРЕ ЗА СЧЁТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Н.С. Зайцев, Ю.В. Бендре

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Ф. Горюшкин

Сибирский государственный индустриальный университет
654007, Россия, г. Новокузнецк, ул. Кирова 42, koax@sibsiiu.ru

Нами разрабатывается новый способ активации реагента-металла в топохимическом взаимодействии с газами при $T, P = \text{const}$. Способ заключается в сообщении металлу дополнительного запаса накапливаемой энергии за счёт электростатического заряда, сообщаемого системе извне и реализован [1] при изучении в герметичном горизонтальном кварцевом реакторе кинетики гетерогенной реакции:



В конструкции реактора создаётся новый элемент с сосредоточенной электрической ёмкостью: конденсатор, в котором испытываемые

образцы являются частью внутренней обкладки (рисунок 1).

В условиях подключения металла к источнику постоянного электрического тока с напряжением от 400 до 7680 В и при различной полярности потенциала на металле установлен независимый от полярности эффект ускорения при $T=673\text{ К}$ гетерогенной реакции (1). При этом провели 29 опытов с образцами титана (29 – 4 обр. = 116 обр.) ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 с определением скорости реакции:

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с}); \quad (2)$$

Таблица 1.

Ёмкость системы C_{Σ} , пФ	Ёмкость проводов $C_{\text{провод}}$, пФ	Ёмкость в реакц. Зоне $C_{\text{сопр}}$, пФ	Ёмкость 4-х образцов Ti $C_{\text{Ме}}$, пФ	Энегия, $W_{\text{Ti(мол)}}$, Дж/моль	Нпряж. пробоа, U , кВ
$35,7 \pm 0,3$; $P=0,95$; $f=18$	$10,1 \pm 0,1$; $P=0,95$; $f=20$	$25,6 \pm 0,7$; $P=0,95$; $f=20$	$15,1 \pm 0,4$; $P=0,95$; $f=8$	$W_{\text{Ti(мол)}} = 1,152 \cdot 10^{-6} \cdot U^2$	105

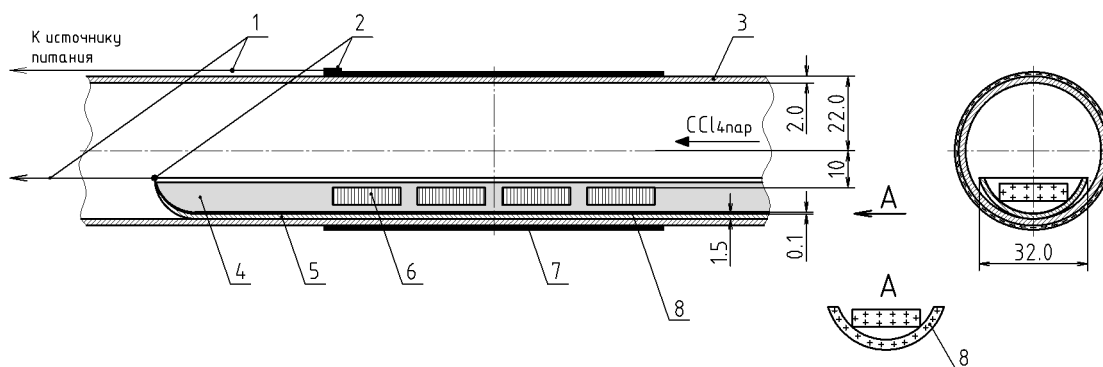


Рис. 1. Схема создания электрической ёмкости ($C_{\text{сопр}}$)

1 – провода для подключения измерителя ёмкости и регулируемого напряжения; 2 – разъёмы; 3 – кварцевый реактор; 4 – углеродная лента; 5 – лодочка с образцами на подложке из углеродной ленты – внутренняя обкладка конденсатора; 6 – образцы Ti ; 7 – цилиндр – внешняя обкладка; 8 – вид по стрелке А

где Δm – уменьшение массы Ti; s – исходная площадь поверхности образца; t – время коррозии (4 ч.).

В таблице приведены результаты измерения с помощью цифрового L, C, R-измерителя E-7-12 ёмкостных характеристик конденсатора и некоторые расчётные параметры.

Известно, что заряд распределяется в поверхностном слое металла (Ti) на ограниченную глубину [2]. По измеренной площади поверхности образцов, определяющей ёмкость C_{Me} можно рассчитать молярную электрическую энергию $W_{Ti(мол)}$ в объёме поверхностного слоя в зависимости от напряжения на конденсаторе:

$$W_{Ti(мол)} = \frac{C_{Me} \cdot M}{2 \cdot s \cdot h \cdot \rho} U^2, \text{ Дж/моль Ti, а массовый}$$

показатель коррозии (2) выразить через потерю количества вещества титана в том же объёме

поверхностного слоя: $K_{мол}^- = \frac{K_m^-}{h \cdot M}$, моль/м³·с, где M – молярная масса Ti, кг/моль; ρ – плотность Ti, кг/м³; h – глубина проникновения заряда в Ti ($204,90 \cdot 10^{-10}$ м); s – средняя суммарная площадь поверхности 4-х образцов в опыте ($3447,551 \cdot 10^{-6}$ м²). Зависимость $K_{мол}^-$ от $W_{Ti(мол)}$ приведена на рисунке 2.

Список литературы

1. Горюшкин В.Ф., Бендре Ю.В., Зенцова С.В., Зайцев Н.С., Кипервассер М.В. // *Физика и химия обработки материалов*, 2018.– №1.– С.75–82.
2. Клыпин А.А., Лучина А.А. // *Металлы*, 1985.– №2.– С.138–146.

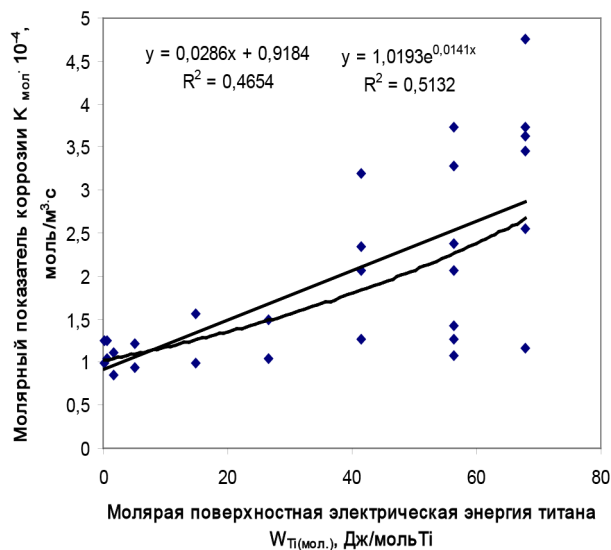


Рис. 2. Зависимость скорости реакции от запаса электрической энергии, сообщаемой извне

Видим, что экспонента имеет больше коэффициент корреляции чем прямая.

Из параметров экспоненты следует, что при увеличении электрической энергии титана в поверхностном слое на 50 Дж/моль скорость химической реакции (1) увеличивается в 2 раза. Разрабатываемый способ предлагается назвать электростатической активацией.

МЕХАНИЗМ ОТВЕРДЕВАНИЯ СВЯЗКИ РАСТВОРИМОГО СТЕКЛА НА КОНТАКТЕ «РАСТВОР-ЗЕРНО»

А.А. Зайцева

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26

Рациональному и комплексному использованию сырьевых ресурсов при производстве различных строительных материалов и изделий в настоящее время уделяется особое внимание в части эффективного использования минеральных ресурсов. Создание и внедрение малоотходных и безотходных технологий посредством совершенствования управления качеством производства, при большом вовлечении отходов

различных производств позволяет минимизировать потери не восполняемых сырьевых ресурсов в настоящее время широко используется при выпуске строительных материалов. Например, использование стеклобоя в производстве стекломатериалов [1] или эффективных теплоизоляционных материалов [2].

Наиболее перспективным с точки зрения наилучших зеленых технологий является утили-

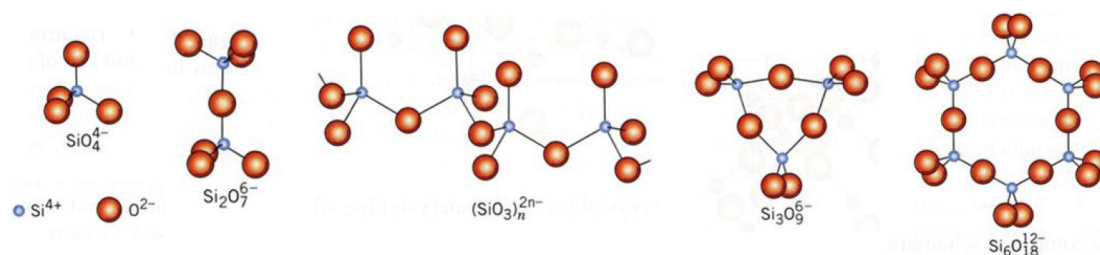


Рис. 1. Конденсация аморфного кремнезема в комплексы

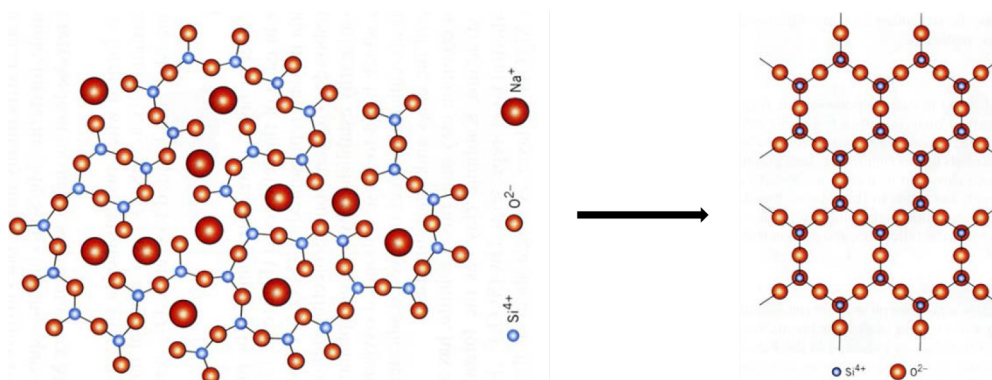


Рис. 2. Схема перехода из аморфного состояния в кристаллическое

лизирование неразлагающихся техногенных отходов с получением эффективных теплоизоляционных материалов. Подобные технологии не требующие использования невозполнимых природных ресурсов, и перерабатывающие неразлагающиеся в природе вторичные ресурсы, в частности стеклобой требуют досконального научного исследования с целью получения из него высокоэффективного и долговечного экологически чистого материала.

Наиболее перспективным решением для создания эффективных материалов является использование несортированного боя технического стекла (НБТС) в составе облегченных строительных материалов. Однако имеется ряд сдерживающих факторов широкого использования НБТС в промышленном масштабе, связанных с отсутствием знаний о механизмах формирования структуры прочных межпоровых перегородок при получении газобетона на его основе.

На текущем этапе исследований проводилось изучение отвердевания связки растворимого стекла на контакте «раствор-зерно». Для исследований использовался дробленый и молотый стеклобой в соотношении 1:2. Молотый стеклобой характеризовался удельной поверх-

ностью 500 м²/кг. В качестве отвердителя использовано натриевое жидкое стекло.

На поверхности тонкомолотого стекла в процессе гидролиза образуется поверхностный слой аморфного SiO₂. Этот слой растворяется в жидком стекле, что интенсифицирует протекание процесса гидролиза стекла и дальнейшего его растворения. Связывание аморфного кремнезема жидким стеклом на контакте «раствор-зерно» сопровождается процессами поликонденсации, которые способствуют скреплению тонкомолотого и дробленого стекла за счет образования на поверхности частиц стекла трехмерных гелеобразных силикатов (рис. 1).

Также дополнительную прочность формирующемуся газобетону придает отвердевание жидкого стекла за счет превращения его аморфной структуры в дисперсную систему, с упорядоченным расположением структурных элементов (рис. 2).

Таким образом, за счет процесса конденсационной полимеризации кремневой кислоты Si(OH)₄ возможно управление структурообразованием межпоровых перегородок при получении газобетона на основе несортированного боя технического стекла, что обеспечит формирование повышенной начальной прочности газобетона.

Список литературы

1. Минько Н.И., Добринская О.А. Технологические особенности использования стеклобоя в производстве стекломатериалов // *Техника и технология силикатов*, 2019.– Т.26.– №1.– С.9–14.
2. Самченко С.В., Александрова О.В., Зайцева А.А. Влияние плотности жидкого стекла на свойства газобетона // *Техника и технология силикатов*, 2019.– Т.26.– №3.– С.78–82.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛОВ КАК НУКЛЕОФИЛОВ С ДОНОРАМИ σ - И π -ДЫРОК

Д.М. Иванов

Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9, dan15101992@gmail.com

Среди межмолекулярных нековалентных взаимодействий с участием атомов металлов активно изучаются металлофильные взаимодействия, водородные связи R–H \cdots M и семикоординационные связи. При этом только в полярных металлофильных взаимодействиях M δ^+ \cdots M δ^- и в водородных связях атомы металлов могут выступать в качестве нуклеофильных центров. В частности, нуклеофильность платины(II) и палладия(II) обеспечивается стерически доступными заполненными d₂-орбиталями.

Эти металлоцентры могут выступать нуклеофилами и по отношению к называемым донорам σ - и π -дырок – молекулам, электрофильность которых обеспечивается положительным потенциалом в областях, соответствующих низко лежащим по энергии σ^* - и π^* -орбиталям. В рамках серии работ [1–3] мы показали, что диалкилцианамидные галогенидные комплексы Pt^{II} и Pd^{II} общей структуры *транс*-[MX₂(NCNR₂)₂] [1–3] (M=Pd, Pt; X=Cl, Br, I) при сокристаллизации с галогенметанами (CHBr₃, CHI₃, CBr₄) образуют не только предсказуемые межмолекулярные взаимодействия галогенметан-галогенид, но и галогенные связи C–X \cdots M (рис. 1, А).

В этих необычных взаимодействиях атом галогена выступает электрофильным, а атом металла – нуклеофильным партнёром. Аналогичные взаимодействия (рис. 1, А) были зафиксированы и при сокристаллизации ацетилацетоната платины(II) [Pt(acac)₂] с *сим*-триидотрифторбензолом [4].

Однако при сокристаллизации [Pt(acac)₂], аналогичного палладиевого комплекса [Pd(acac)₂], а также тетрафенилпорфирина платины(II) с другими перфторированными ароматическими соединениями [5] и с 4-галоген-5-нитрофталонитрилами [6] был зафиксирован другой тип межмолекулярного взаимодействия с участием металла (рис. 1, В). В этом взаимодействии металлоцентр выступает нуклеофилом уже по отношению к π -дефицитной системе ароматического соединения.

Мы полагаем, что такие взаимодействия помогут лучше понять природу металлов, механизмы протекающих с их участием реакций, а также позволят создавать новые материалы с регулируемыми окислительно-восстановительными, электрохимическими и фотофизическими свойствами.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-10016.

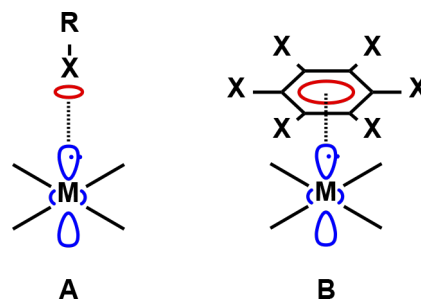


Рис. 1. Общий вид взаимодействий металл \cdots σ -дырка (А) и металл \cdots π -дырка (В)

Список литературы

1. Ivanov D.M., Kirina Yu.V., Novikov A.S., Ananyev I.V., Kukushkin V.Yu. // *Chem. Commun.*, 2016.– V.52.– P.5565–5568.
2. Baykov S.V., Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S., Boyarskiy V.P. // *Cryst. Growth Des.*, 2018.– V.18.– P.5973–5980.

3. Dabranskaya U., Ivanov D.M., Novikov A.S., Matveychuk Y.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // *Cryst. Growth Des.*, 2019.– V.19.– P.1364–1376.
4. Rozhkov A.V., Ivanov D.M., Novikov A.S., Ananyev I.V., Bokach N.A., Kukushkin V.Yu. // *CrystEngComm.*, 2020.– V.22.– P.554–563.
5. Rozhkov A.V., Krykova M.A., Ivanov D.M., Novikov A.S., Sinelshchikova A.A., Volostnykh M.V., Kononov M.A., Grigoriev M.S., Gorbunova Y.G., Kukushkin V.Yu. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019.– V.58.– P.4164–4168.
6. Baykov S.V., Filimonov S.I., Rozhkov A.V., Novikov A.S., Ananyev I.V., Ivanov D.M., Kukushkin V.Yu. // *Cryst. Growth Des.*, 2020.– V.20.– P.995–1008.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ ЦЕОЛИТЫ MFI И MTT: СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНОКСИДА В АЦЕТАЛЬДЕГИД

К.С. Иванов¹, С.В. Лазарева²

Научный руководитель – с.н.с., к.х.н. Л.В. Пирютко

¹Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

²Институт катализа СО РАН имени Г.К. Борескова
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 5, konstantin.s.ivanov@mail.ru

Цеолиты структуры MFI (типа ZSM-5) и MTT (типа ZSM-23) широко используются в процессах нефтепереработки в качестве кислотных катализаторов и адсорбентов. Присущие им различия в геометрии системы каналов (трёхмерные и одномерные системы пор соответственно) обуславливают различную конфигурационную селективность катализаторов на их основе. Более того, возможность варьирования химического состава цеолита и, как следствие, силы кислотных центров, позволяет влиять на каталитические свойства в ряде реакций. Изо-

морфное замещение атомов Al на Fe приводит к снижению силы брэнстедовских кислотных центров цеолита, не затрагивая его конфигурационной селективности [1–2].

В рамках данной работы были разработаны методики синтеза цеолитов ZSM-5 и ZSM-23 алюмосиликатного (Si/Al=40 и 50) и железосиликатного (Si/Fe=40 и 55) составов и изучено влияние кислотности и топологии цеолита на реакцию изомеризации этиленоксида в ацетальдегид. Фазовый состав, морфология и текстура полученных цеолитов были изучены методами

Таблица 1. Структурные и текстурные характеристики полученных цеолитов

Образец	РФА	Текстурные свойства		Si/Al или Si/Fe
		S _{БЭР} , м ² /г	V _{микропор} , см ³ /г	
ZSM-5	MFI	424	0,175	40
ZSM-23	MTT	227	0,090	50
Fe-ZSM-5	MFI	400	0,150	40
Fe-ZSM-23	MTT	190	0,070	55

Таблица 2. Кислотные характеристики MFI и MTT цеолитов

Образец	Данные ТПД NH ₃				Si/Al или Si/Fe
	T _{max} ¹ , °C	C мкмоль/г	T _{max} ² , °C	C мкмоль/г	
ZSM-5	214	174	439	97	40
ZSM-23	215	140	465	48	50
Fe-ZSM-5	203	174	369	150	40
Fe-ZSM-23	201	117	383	73	55

РФА и СЭМ. Элементный состав образцов определен методом АЭС-ИСП, а концентрацию и относительную силу кислотных центров определяли при помощи ТПД NH_3 (таблица 2). Данные низкотемпературной адсорбции азота при 77 К показали, что величины удельной площади поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) и объема (V) микропор цеолита структуры МТТ (типа ZSM-23) почти в 2 раза меньше, чем у MFI (типа ZSM-5) (таблица 1).

Концентрация и сила кислотных центров средней силы ($T_{\text{max}}^1 = 200\text{--}215^\circ\text{C}$) близки для всех образцов. Однако T_{max}^2 , соответствующая десорбции аммиака с сильных кислотных центров цеолитов, на $70\text{--}80^\circ\text{C}$ ниже для железосиликатных образцов, по сравнению с цеолитами алюмосиликатного состава.

В то же время, при близком химическом составе и вне зависимости от природы гетероатома (Al или Fe), цеолиты структурного типа МТТ

обладают большей кислотностью по сравнению с цеолитами типа MFI (таблица 2).

Эксперименты по изомеризации оксида этилена в ацетальдегид проводили в проточной газофазной каталитической установке с on-line хроматографическим анализом газовой фазы.

Изоморфное замещение Al на Fe снижает кислотность цеолитов обоих изученных в данной работе типов (MFI и МТТ), что способствует уменьшению вклада побочных реакций, в частности, альдольной конденсации и крекинга. Это приводит к тому, что селективность по ацетальдегиду на железосодержащих цеолитах структуры МТТ приближается к 100% при полной конверсии оксида этилена и остается на этом уровне на протяжении всего эксперимента в течение 4 часов. Это позволяет надеяться, что Fe-ZSM-23 может стать основой эффективного катализатора получения альдегидов по реакциям изомеризации эпоксидов.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО СВОЙСТВА

О.О. Ивахив

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Б. Ревва

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ooi2@tpu.ru*

В настоящее время AlON привлекает значительное внимание к своим потенциальным применениям в качестве оптических окон, прозрачной брони, купольных материалов и светодиодного освещения [1–2]. Существуют различные способы получения оксинитрида алюминия, такие как метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, горячее прессование, метод искроплазменного спекания. Одним из наиболее простых способов является твердофазная реакция взаимодействия нитрида и оксида алюминия, проводимая при температуре выше 1700°C в течение нескольких часов [3]. Этот способ и был использован в данной работе, для этого использовали исходные порошки нитрида и оксида алюминия.

Нитрид алюминия можно получить различными способами, которые будут оказывать влияние на конечное содержание алюминия в составе. Целью работы являлось установить влияние способа получения нитрида алюминия на свойства синтезируемого оксинитрида алюминия.

Нитрид алюминия для состава TE получен карботермическим восстановлением. Восстановление проводится из чистого оксида алюминия при $1500\text{--}1800^\circ\text{C}$ в течение 2–3 часов в атмосфере азота и в соприкосновении с углеродом. Чистота конечного продукта, при таком способе получения, составила 97,68%, размер частиц от 0,2 до 2 мкм.

Нитрид алюминия для состава PL получен азотированием порошка алюминия в плазме. Чистота конечного продукта составляет 97,50%, размер частиц от 1 до 5 мкм.

Нитрид алюминия для состава SB получен способом прямого азотирования порошка алюминия. Этот процесс проводится при $900\text{--}1100^\circ\text{C}$ в течение 2–3 часов. В результате такого способа частицы получают игольчатой формы размером от 2 до 7 мкм, а чистота конечного продукта составляет 97,39%.

Нитрид алюминия для состава EM получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. При данном способе получения чистота конечного продукта состав-

Таблица 1. Изменение свойств составов при различной выдержке образцов при температуре обжига 1850 °С

Шифр состава	Кажущаяся плотность, г/см ³			Открытая пористость, %		
	4	8	12	4	8	12
EM	3,181	3,593	3,519	7,23	2,76	1,54
PL	3,305	3,566	3,446	7,88	3,44	2,99
SB	3,289	3,517	3,521	9,21	2,28	1,99
TE	3,437	3,590	3,578	3,89	2,01	0,67

ляет 97,54%, размер частиц составляет от 1 до 10 мкм.

Для синтеза образцы готовились в виде таблеток спрессованных при минимально достаточном давлении. Обжиг проводился при максимальной температуре 1850 °С и выдержкой 4, 8 и 12 часов. Результаты определения свойств обожженных образцов представлены в таблице.

Из данных таблицы видно, что при увеличении времени выдержки с 4 до 12 часов открытая пористость образцов всех составов уменьшается. При этом минимальными значениями пористости обладают образцы состава TE, что воз-

можно связано с максимальным содержанием нитрида в исходном порошке. Значения кажущейся плотности увеличиваются при увеличении времени выдержки с 4 до 8 часов. Дальнейшее увеличение времени приводит к некоторому снижению кажущейся плотности, что связано с замедлением процессов перекристаллизации структуры оксинитрида алюминия.

В результате проведенной работы установлено, что способ получения нитрида алюминия, сказывающийся на чистоте получаемых материалов, оказывает влияние на свойства синтезируемого оксинитрида алюминия.

Список литературы

1. L.M. Goldman, R. Twedt, S. Balasubramanian, S. Sastri. ALON optical ceramic transparencies for window, dome and transparent armor applications, *Proc. SPIE 8016* (2011) 801608 (5 pp).
2. J.W. McCauley, P. Patel, M.W. Chen, G. Gilde, E. Strassburger, B. Paliwal, K.T. Ramesh, D.P. Dandekar. ALON: a brief history of its emergence and evolution, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 223e236.
3. H. Li, P.Mina, N.Songa, A. Zhanga, J.Zhoua, H.Xiana, H.Liua, J.Fanga Rapid synthesis of ALON powders by low temperature solid-state reaction. *Ceramics International* 45 (2019) 8188–8194.

КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ «ЯДРО/ОБОЛОЧКА/ОБОЛОЧКА» НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ КАДМИЯ И ЦИНКА, ПОСЛОЙНО ЛЕГИРОВАННЫХ ИОНАМИ МАРГАНЦА, В (ПОЛИ)АКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЕ

А.А. Исаева

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.П. Смагин

Алтайский государственный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61, anastasya_isaeva_1993@mail.ru

Квантово-размерные структуры «ядро/оболочка/оболочка» на основе различных полупроводниковых материалов – одни из основных изучаемых объектов современных нанотехнологий. В качестве ядер и оболочек зачастую выступают соединения цинка и кадмия в различных комбинациях. Целенаправленное введение примесей переходных металлов, например, марганца при синтезе вышеупомянутых структур создает дефекты в кристаллической решетке,

следовательно, и дополнительные уровни энергии в запрещенной зоне полупроводника, что приводит к появлению уникальных оптических, электрических и магнитных свойств. Фиксирование данных структур в полимерной матрице позволяет получать композиты, обладающие достоинствами и полимера, и полупроводниковой структуры.

Целью данной работы являлось установление влияния ионов марганца на фотолюми-

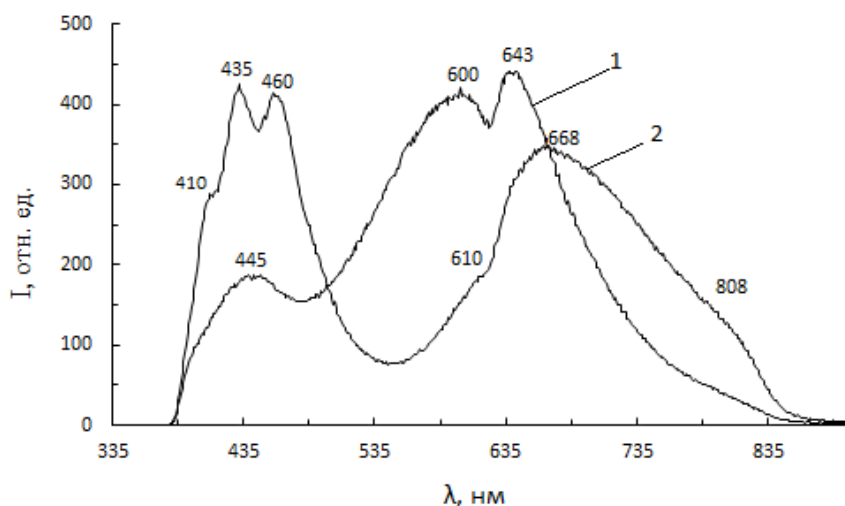


Рис. 1. Спектр фотолюминесценции композиций
1 – ПММА/[(Zn, Mn)S/CdS/(Zn, Mn)S], 2 – ПММА/[(Zn, Mn)S/(Cd, Mn)S/ZnS]

несцентные свойства наноструктур «ядро/оболочка/оболочка» при последовательном легировании слоев сульфидов цинка и кадмия в (поли)акрилатной матрице.

Для достижения поставленной цели методом коллоидного синтеза в среде метилметакрилата (ММА) путем последовательного наслаивания были получены наноструктуры (Zn, Mn)S/CdS/(Zn, Mn)S и (Zn, Mn)S/(Cd, Mn)S/ZnS, затем полимеризацией ММА растворы переведены стеклообразное состояние. Процессы синтеза и полимеризации образцов, а также регистрация спектров фотолюминесценции описаны в работе [1]. Концентрация прекурсоров, а именно трифторацетатов цинка, кадмия и марганца, для каждого образца составляла $C_{Zn}=C_{Cd}=C_{Mn}=3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризуемой смеси, $C_{Mn}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. В качестве источника сульфид-ионов выступал тиацетамид, его концентрация составляла $3,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л для каждого слоя наноструктуры.

Спектры фотолюминесценции зарегистрированы при длине волны возбуждающего излучения 330 нм. При введении марганца в разные слои наноструктуры изменяется положение и структура полос в спектре фотолюминесценции, перераспределяется их интенсивность (рис. 1).

В первом случае интенсивной и достаточно широкой является полоса в области 485–835 нм.

Она связана с введением марганца во внешнюю оболочку, где он располагается в объеме кристаллической решетки и на поверхности частиц ZnS, создавая дополнительные центры фотолюминесценции. Полоса рекомбинационной люминесценции ZnS (445 нм) широкая, неструктурированная. Во втором случае более интенсивной является полоса 335–535 нм, связанная с внешней оболочкой ZnS. Введение марганца во внутренний слой приводит к перекрыванию полос рекомбинационной люминесценции легированного CdS и внутризонной люминесценции, связанной с ионами марганца (535–850 нм) [2]. Структура полосы исчезает, наблюдается bathochromное смещение ее максимума.

Таким образом, в работе показано, что полимерные композиты, содержащие наноструктуры (Zn, Mn)S/CdS/(Zn, Mn)S и (Zn, Mn)S/(Cd, Mn)S/ZnS, обладают интенсивной фотолюминесценцией. Введение марганца в различные слои наноструктуры позволяет изменять положение спектральных полос и их интенсивность. Изменяется природа процессов, приводящих к возникновению спектральных полос.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90023.

Список литературы

1. Isaeva A.A., Smagin V.P. *Russ. J. of Inorg. Chem.*, 2019. – V.64. – №10. – P.1199–1204.
2. Сагдеев Д.О. *Дисс. ... канд. хим. наук.* – Казань: КНИИТУ, 2019. – 160 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГАЗОПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ LaYbO_3

А.В. Касьянова^{1,2}, А.О. Руденко¹, Ю.Г. Лягаева^{1,2}
 Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Д.А. Медведев^{1,2}

¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
 620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20

²Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
 620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, nikeetina@gmail.com

Для эффективной работы электрохимических устройств на твердых электролитах (таких как топливные элементы, электролизеры, сенсоры, конвертеры энергии и др.) необходимо, чтобы используемые в них материалы обладали определенными функциональными характеристиками. Для обеспечения устойчивой работы

для удаления остатков углерода и органических примесей, после чего проводили механоактивацию и предварительный синтез при 1100 °С в течение 5 ч. Затем проводили спекание керамических образцов: первая стадия заключалась в прессовании синтезированных порошков в таблетки, а вторая – в спекании прессованных ма-

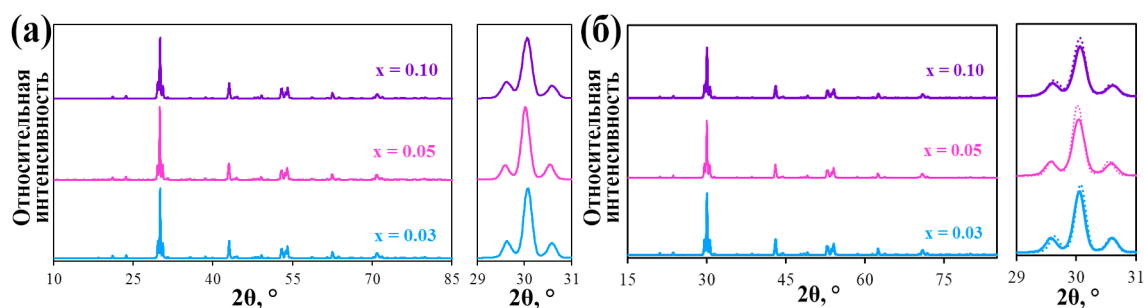


Рис. 1. Дифрактограммы спеченных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ до (а) и пунктирные линии на б) и после (основные линии на б) их обработки в потоке CO_2

устройств важно учитывать не только ионную проводимость, но и химическую стабильность составляющих их компонентов. Системы на основе иттербата лантана, допированного барием, предлагаются в качестве альтернативы традиционным системам на основе цератов и цирконатов бария, поскольку последние обладают недостаточной химической устойчивостью по отношению к углеродсодержащим компонентам газовой атмосферы. Образцы $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$ ($x=0,03, 0,05$ и $0,10$) были получены цитрат-нитратным методом синтеза. Нитраты индивидуальных компонентов были смешаны в стехиометрическом соотношении, растворены в дистиллированной воды и нагреты с добавлением лимонной кислоты до 80 °С. Затем для нейтрализации рН раствора добавляли раствор аммиака. Полученный раствор нагревали до 250 °С до полного испарения воды и самовоспламенения остатка с образованием мелкодисперсного порошка. Порошки отжигали при 800 °С

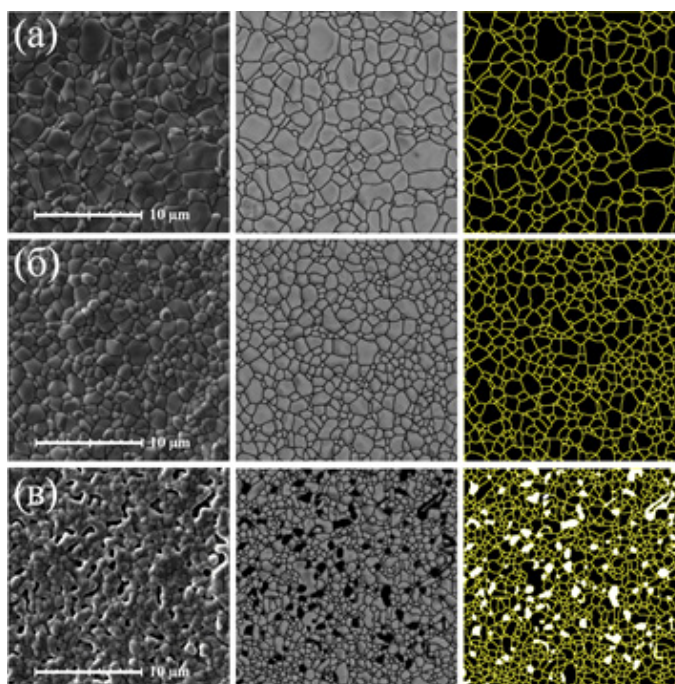


Рис. 2. Морфология поверхности спеченных материалов $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{YbO}_{3-\delta}$: $x=0,03$ (а), $x=0,05$ (б) и $x=0,10$ (в) в режиме изображения вторичных электронов (слева), границы зерен (в центре) и бинаризации изображения (справа). Поры показаны в виде белых объектов

териалов при 1450 °С в течение 5 ч. Результаты рентгенофазового анализа состава спеченных образцов (Rigaku D/MAX-2200VL/PC) представлены на рисунке 1. Морфологию поверхности образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии в различных режимах (TESCAN MIRA 3 LMU), рисунок 2. Измеренная относительная плотность полученных образцов керамики была выше 95%. Для определения химической стойкости к карбонизации спеченные и измельченные до порошкообразного состояния образцы выдерживали в потоке CO₂ при 700 °С в течение 5 ч. После обработки не было выявлено какого-либо смещения основных рефлексов или

образования новых, что указывает на высокую устойчивость этих фаз.

Используя предложенные условия синтеза и спекания можно получать однофазные газоплотные керамические материалы с высокой протонной проводимостью при сравнительно невысоких температурах спекания, допируя LaYbO₃ небольшими количествами бария ($x \leq 0,05$).

Данное исследование выполнено в рамках проекта РФФ 18-73-00001. Аттестация материалов была проведена в Центре коллективного пользования «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ СИЛИКАТНОГО МОДУЛЯ ЖИДКОГО СТЕКЛА НА КИНЕТИКУ ТВЕРДЕНИЯ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА

К.И. Киселева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.Н. Клименко

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, klimenko@muctr.ru*

Щелочеактивированные материалы на основе отходов металлургии и топливно-энергетического комплекса привлекают повышенный мировой интерес материаловедов благодаря своим преимуществам, связанным с ресурсо- и энергоэффективностью, высокой прочностью, коррозионной устойчивостью и долговечностью по сравнению с традиционным портландцементом [1]. Основным стимулом для дальнейшего развития таких материалов является всевозрастающий объем производства металлургических отходов и ужесточение экологических требований к уровню выбросов и хранению вредных веществ, вызывающие необходимость в поиске новых крупномасштабных путей утилизации отходов.

При разработке щелочеактивированных материалов на основе гранулированных доменных шлаков следует учитывать влияние многих факторов: тип, химический и фазовый состав, гранулометрия используемого шлака, состав и концентрация щелочного активатора, условия формования и отверждения. Всё перечисленное оказывает значительное влияние на микроструктуру и механические свойства конечного материала. Однако решающее влияние на прочность и долговечность щелочеактивированных мате-

риалов оказывает тип, концентрация и, в случае использования жидкого стекла, силикатный модуль (SiO₂/Na₂O) активатора. Силикатный модуль жидкого стекла оказывает значительное влияние на скорость щелочной активации шлака. Интенсификация полимеризации силикатных анионов способствует образованию C-S-H-геля с более совершенной и менее пористой структурой, что положительно влияет на развитие прочности шлакощелочных материалов [2].

Таким образом, целью данного исследования является изучение влияния силикатного модуля жидкого стекла на кинетику твердения, микроструктуру и прочность щелочеактивированных композиций на основе гранулированного доменного шлака. Объектом исследования являлся гранулированный доменный шлак ПАО «Тулачермет» (ГОСТ 3476-74), который подвергали щелочной активации раствором силиката натрия - жидкое стекло (ГОСТ 13078-81) для синтеза шлакощелочного материала строительного назначения. Использовали жидкое стекло с силикатным модулем SiO₂/Na₂O=3 и SiO₂/Na₂O=1, который получали путем добавления NaOH к раствору с силикатным модулем 3. В качестве ведущих свойств выбрали прочность при сжатии, плотность, водостойкость и водопо-

Таблица 1. Влияние силикатного модуля жидкого стекла на физико-механические свойства щелочеактивированных композиций на основе гранулированного доменного шлака

Время твердения	Прочность на сжатие, МПа	Водостойкость, $K_{разм}$	Открытая пористость, %	Водопоглощение, %	Средняя плотность, $кг/м^3$
$SiO_2/Na_2O=3$					
1 сут.	14±3	0,5	2	1,1	2 170±30
28 сут.	102±8	0,8	10,5	4,9	2 260±20
$SiO_2/Na_2O=1$					
1 сут.	39±7	1	1	0,5	2 300±20
28 сут.	129±10	1	5,2	2,3	2 300±20

глощение. Испытания проводили на 1 и 28 сутки твердения при комнатной температуре. Результаты испытаний представлены в таблице 1.

Результаты исследования свидетельствуют о значительном влиянии силикатного модуля на развитие прочности шлакощелочных материалов. Использование жидкого стекла с модулем $SiO_2/Na_2O=1$ приводит к росту прочности, особенно значительному на ранних сроках твердения, и достижению водостойкости уже на первые сутки, в отличие от образцов, активированных жидким стеклом с модулем $SiO_2/Na_2O=3$. Положительное влияние снижения силикатного модуля жидкого стекла на скорость щелочной активации шлака подтверждают данные от-

крытой пористости образцов на 28 сутки твердения. Низкие значения пористости в первые сутки твердения нерелевантны и объясняются высоким содержанием собственной влаги в образцах из-за низкой гидравлической активности доменного шлака. Однако в обоих случаях наблюдается одинаковая тенденция значительного снижения пористости и водопоглощения с понижением силикатного модуля жидкого стекла, что свидетельствует об интенсификации активации и более полном протекании реакций гидратации в высокощелочной системе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г-2020-023

Список литературы

1. Pacheco-Torgal F. et al. *Handbook of Alkali-Activated Cements, Mortars and Concretes / Elsevier Ltd., 2014.– 830 p.*
2. Zhang D. et al. *Microstructure and phase evolution of alkali-activated steel slag during early age // Constr. Build. Mater., 2019.– V.204.– P.158–165.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЙ ЗАМЕЩЕННЫХ АПАТИТОВ *in situ* В СРЕДЕ ЖЕЛУДОЧНОГО СОКА

А.А. Кисельникова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.С. Петровская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zerogooff@gmail.com

Использование гидроксиапатита является перспективным в изготовлении препаратов кальция для применения в пероральной форме. Однако, биологический гидроксиапатит плохо растворим и почти не усваиваем в организме, в связи с чем возникла проблема повышения биодоступности выпускаемых препаратов за счет различных модификаций гидроксиапатита [1].

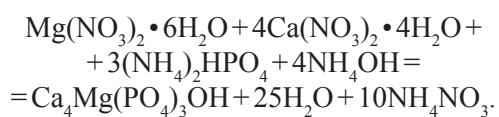
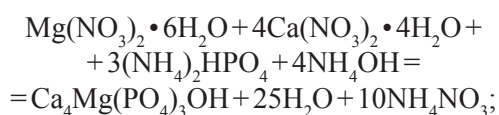
В лабораторных условиях гидроксиапатит (ГАП) можно получать методом осаждения из

растворов, твердофазным синтезом, золь-гель методом и др. Наиболее распространенный – метод осаждения, или жидкофазный синтез. Метод не требует дорогих реагентов и технического оборудования. Порошки гидроксиапатита, полученные жидкофазным методом, однородны по структуре. Сложность метода заключается в контроле большого числа параметров синтеза: смешение прекурсоров, значение рН, температура [2].

Таблица 1. Высвобождение кальция при растворении в модельном растворе желудочного сока SGE

№ пробы	Содержание CaO, %	Содержание MgO, %	Кинетика выхода Ca		
			По расчету		По анализу, г/л
			На 1 г	На 0,5 г	
С3М2-30	35,7	17,0	0,255	0,128	0,707
С3М2-60					0,753
С4М-30	46,1	8,2	0,329	0,165	0,988
С4М-60					1,169

Синтез проводился по следующим реакциям:



Синтез образцов проводился по следующей методике:

1. Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ концентрацией 0,3 М вносится в колбу и нагревается на электрической плите;
2. В нагретый раствор $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ вводятся капельно растворы $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$;
3. pH раствора доводится до значения 8,97 порционным добавлением 25 % раствора аммиака;
4. Раствор доводится до температуры 80 °С;
5. Маточный раствор с осадком выдерживается в течении 48 ч;
6. Закристаллизовавшийся осадок отделяется методом центрифугирования;
7. Отделенный от маточного раствора осадок помещается в чашки Петри и высушивается в сушильном шкафу при $T = 105$ °С в течение 24 ч.

Список литературы

1. Орловский В.П., Ежова Ж.А., Родичева Г.В., Коваль Е.М., Суханова Г.Е., Тезикова Л.А. Изучение условий образования гидроксиапатита в системе $\text{CaCl}_2 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ (25 °С) // Журнал неорганической химии, 1992. – Т.37. – Вып.4. – С.881–883.
2. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области керамических биоматериалов // Российский химический журнал, 2000. – Т.94. – №6. – Ч.2. – С.32–45.

Для исследования были взяты порошки замещенного гидроксиапатита дисперсностью 40 мкм. Навеска образцов 0,5 г.

Модель желудочного сока SGE без пепсина представляет собой 0,2 % раствор NaCl в 0,1 М растворе HCl, pH 1,2. Растворение двух образцов проводилось с выдержкой в течение 30 и 60 минут для каждого образца при поддержании температуры раствора модели желудочного сока 37 ± 1 °С и непрерывном помешивании при помощи лопастной мешалки. Полученные растворы исследовались методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП. Исследование образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с ИСП проводилось на спектрометре iCAP 6300 Duo Thermo Scientific. Для исследования высвобождения исследуемые растворы маркировались следующим образом: С3М2-30 – Ca_3Mg_2 -ГА, 30 мин, С3М2-60 – Ca_3Mg_2 -ГА, 60 мин, С4М-30 – Ca_4Mg -ГА, 30 мин, С4М-60 – Ca_4Mg -ГА, 60 мин. Данные по высвобождению кальция представлены в таблице 1.

Закключение: в ходе проведенной работы было проведено исследование поведение полученных в ходе жидкофазного синтеза магний-замещенных гидроксиапатитов в среде желудочного сока SGE без пепсина. Гидроксиапатиты $\text{Ca}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ показал высокое высвобождение кальция в модельной среде желудочного сока.

ИЗУЧЕНИЕ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА РЕЗИСТИВНО НАГРЕТЫХ КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ МЕМБРАН С Ag-МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

И.В. Ковалев^{1,2}, И.А. Мальбахова¹

Научный руководитель – к.х.н., н.с. М.П. Попов

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, kovalev.ivan.vyacheslavovich@gmail.com

Кислород-проницаемые (КП) мембраны на основе оксидов со смешанной ион-электронной проводимостью широко используются в различных инновационных технологиях. Они на 100% селективны по отношению к кислороду и подходят для применения в высокотемпературных процессах.

Область рабочих температур таких мембран начинается свыше 600 °С, поскольку при этих температурах мембранные материалы обладают высокими ион-электрон проводящими свойствами. Это позволяет напрямую нагревать КП мембраны, пропуская через них электрический ток. В нашем предыдущем исследовании были показаны перспективы нагрева КП мембран переменным током и его преимущества по сравнению с традиционным печным [1]. Нагрев током позволяет повысить энергоэффективность мембран и обеспечить быстрое и легко контролируемое управление температурой реактора. Помимо перечисленных преимуществ использование тока для нагрева открывает доступ к поверхности мембраны, что позволяет изучать механизмы кислородной проницаемости *in situ* различными физико-химическими методами.

Для проведения исследований с использованием метода фазовой инверсии были получены микротрубчатые мембраны состава $Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,75}Fe_{0,2}Mo_{0,05}O_{3-\delta}$, который в свою очередь получили механохимически в ходе смешения порошков оксидов и солей металлов. Считается, что модификация поверхности КП мембран серебром приводит к увеличению кислородных потоков и снижению энергии активации [2]. С целью повысить показатели наших КП мембран, а также изучить совместное влияние резистивного нагрева и модификации поверхности на кислородные потоки, нами были получены наночастицы серебра, синтезированные в высококипящих растворителях, использованные для приготовления коллоидного раствора [3]. После нанесения серебра на поверхность мембраны осуществляли ее нагрев переменным электрическим током и затем измеряли кислородную проницаемость.

По результатам работы были получены данные о влиянии нагрева переменного тока на кислородную проницаемость КП мембран с модифицированной серебром поверхностью.

Список литературы

1. Popov M.P., Bychkov S.F., Nemudry A.P. // *SolidStateIon*, 2017.– V.312.– P.73–79.
2. Da Costa L., et al. // *J. Membrane. Sci.*, 2009.– V.340.– P.148–153.
3. Titkov A.I., et al. // *J. Incl. Phenom. Macro*, 2019.– V.94.– P.287–295.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ИЗ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Е.А. Козловская, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев
Научный руководитель – к.т.н., доцент Д.О. Лемешев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Мууская 9, kozlovskaya@muctr.ru

В настоящее время важным направлением химической технологии является создание материалов с несколькими функциональными свойствами. Лидирующие позиции в современном материаловедении занимают поликристаллические керамические материалы.

В частности, одним из наиболее перспективных направлений развития керамической промышленности является производство прозрачной керамики. Интерес к данному направлению возникает в связи с созданием приборов и материалов для применения в аэрокосмической и оборонной областях.

В последнее время возрастает популярность получения прозрачной керамики из алюмомагниево-шпинели (АМШ), Основными преимуществами шпинели является доступность сырьевых материалов и относительная простота производства [1].

Спекание полученных образцов сопровождается наличием газовых включений, так называемых пор, которые являются центрами рассеивания световых лучей, в результате которых снижается светопропускание материала. Для интенсификации процесса спекания на различных стадиях необходимо применять спекающие добавки.

Такие добавки различают по механизму их действия. К ним относят LiF, B_2O_3 , MgF_2 и др. Так, введение 1 мас. % MgF_2 позволяет получить изделия со значениями светопропускания до 85% [3]. Добавка LiF образует жидкую

фазу, инициируя спекание по жидкофазному механизму. Изделия с добавкой LiF в количестве 1 мас. %, полученные горячим прессованием, имели светопропускание в видимой области до 80% [4]. Оксид бора B_2O_3 также образует расплав, но, в отличие от LiF, испаряется в процессе спекания, что сохраняет монофазность системы. В работе [5] получены изделия из АМШ с добавкой B_2O_3 в количестве 0,15 мас. % методом горячего изостатического прессования. Светопропускание материала составляло до 80%.

Целью настоящего исследования является изучение влияния концентрации добавки оксида бора на свойства керамики из алюмомагниево-шпинели.

Алюмомагниево-шпинель получена методом гетерофазного соосаждения с последующим синтезом при температуре 1200 °С. Добавку оксида бора вводили в количестве 5,0–6,0 мас. %. Обжиг образцов проводился в вакуумной печи при температуре 1750 °С. После обжига определены значения открытой пористости и средней плотности и выделены образцы, которые обладают наиболее оптимальными свойствами (рис. 1, 2).

На основании экспериментальных данных можно увидеть, что образцы с концентрацией добавки 5,5 мас. % обладают наиболее удовлетворительными свойствами – открытой пористостью 4,5% и средней плотностью 3,37 г/см³. Таким образом, введение добавки оксида бора с концентрацией 5,5 мас. % позволяет

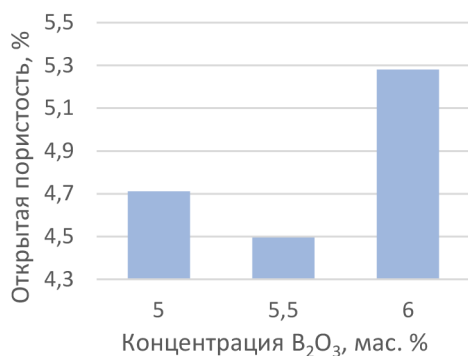


Рис. 1. Влияние концентрации B_2O_3 на открытую пористость образцов

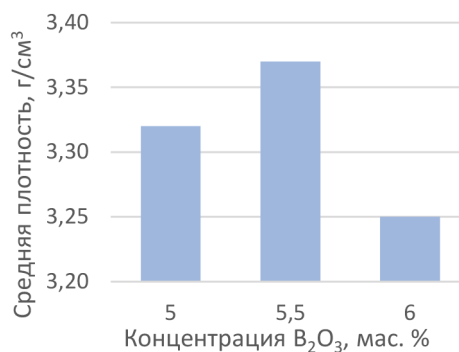


Рис. 2. Влияние концентрации B_2O_3 на среднюю плотность образцов

получать плотную керамику из алюмомагниево-шпинели, однако наблюдается неполное прохождение процесса спекания. Для дальнейшего

увеличения плотности необходимо корректировать температурный режим.

Список литературы

1. Лукин Е.С. Теоретические основы получения и технология оптически прозрачной керамики. Учебное пособие. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1982. – 36 с.
2. Kong L.B., Huang Y., Que W., Zhang T. *Transparent Ceramics*. Switzerland: Springer International Publishing Switzerland., 2015. – 734 p.
3. Патент СССР № SU 1 196 333 A1, 30.12.1983.
4. Merac M.R. // *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2013. – №10. – P.33–48.
5. Tsukuma K. // *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 2006. – №114. – P.802–806.

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА CuI-PPy

А.О. Конаков^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., г.н.с. Е.В. Золотухина^{1,3}

¹Институт проблем химической физики РАН

142432, Россия, Московская область, г. Черноголовка, пр-т академика Семенова 1

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва, Ленинские горы 1

³Московский физико-технический институт
Россия, Московская область, г. Долгопрудный, пер. Институтский 9, artjom7777@gmail.com

Йодид меди рассматривается в качестве катализатора при проведении большого числа органических реакций: Соногашира, Ульмана, Хека, Стиллса [1] и электрокатализатора [2]. При проведении реакций активность катализатора от цикла к циклу достаточно быстро снижается из-за окисления поверхности йодида меди. Одним из способов сохранения и повышения активности катализатора является получение нанодисперсного йодида меди в полимерной оболочке, которая снижает окисление поверхности йодида меди. В литературе лишь недавно описано полу-

чение композиционного материала CuI-PANI [2] в одну стадию.

Целью данной работы являлось получение композиционного материала (КМ) – йодида меди в матрице полипиррола (CuI-PPy), с преимущественным содержанием кристаллов CuI размером в диапазоне от единиц до сотен нм, в одну стадию. Полипиррол был выбран как полимер с высокой электропроводностью в широком диапазоне pH, что является преимуществом при проведении электрохимических реакций на КМ на его основе [3], а мономер – пиррол – хорошо растворим в воде, что позволяет значительно

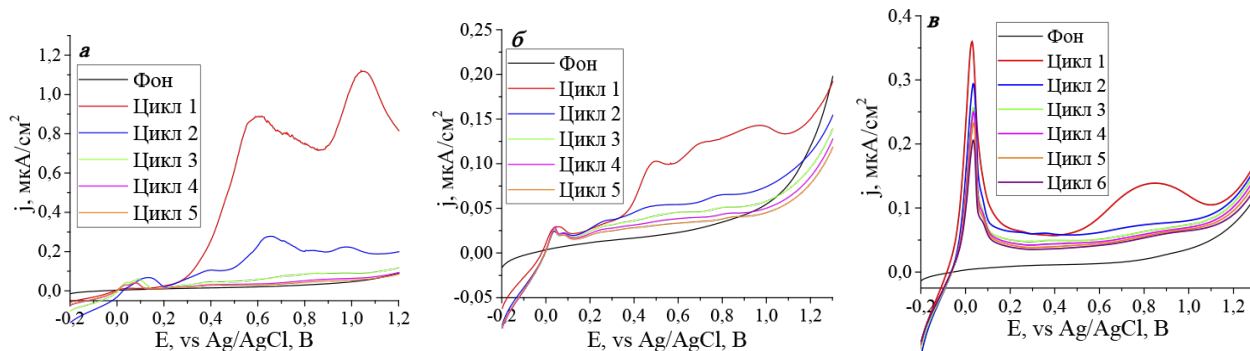


Рис. 1. Вольтамперограммы окисления HCOOH, снятые на CG/CuI (а), ПКМ CuI-PPy №1 (б), ПКМ CuI-PPy №2 (в) в растворе 50 мМ HCOOH, 10 мМ KH₂PO₄

упростить синтез КМ. Также следует отметить, что в литературе отсутствуют данные о получении КМ CuI-PPy в одну стадию. Для синтеза КМ на основе CuI и полипиррола в данной работе варьировали концентрации и последовательность добавления компонентов-прекурсоров редокс-синтеза, идеология которого изложена в предыдущих работах [4], получая образцы КМ с разным размером и содержанием йодида меди.

В процессе работы были получены КМ CuI-PPy в одну стадию с варьированием концентрации реагентов в растворе синтеза. По данным СЭМ КМ №1 содержит кристаллы в форме треугольной призмы (CuI) со структурой маршита (по данным РФА) размером несколько мкм в большом количестве. Содержание CuI составляет ~88%. Для КМ №2 на поверхности не

наблюдается кристаллов CuI в микрометровом диапазоне, тогда как данные РФА свидетельствуют наличие кристаллов CuI со структурой типа маршита и в этом образце. Содержание CuI ~23%. Размер частиц неорганической фазы КМ №2 по данным ПЭМ составляет ~5–10 нм.

На рисунке 1 представлены вольтамперограммы окисления муравьиной кислоты, снятые на CuI и КМ №1 и №2, нанесенных на стеклоуглеродный электрод капельным методом с инертным полимерным связующим. На КМ №2 наблюдается четкий пик окисления HCOOH (рис. 1в) при 0,05 В, скорость деградации которого в 3,2 раз ниже, чем на CuI и КМ №1.

Работа выполнена по теме государственного задания 0089-2019-0007, номер государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5.

Список литературы

1. Kumar M. et al. // *Catalysis Science Technology*, 2017.– V.7.– №13.– P.2857–2864.
2. Myeni N. et al. // *Materials Research Express*, 2019.– V.6.– №10.– P.1050a7.
3. Skotheim T.A. *Handbook of Conducting Polymers. Conjugated Polymers: Theory, Synthesis, Properties and Characterization.*– CRC Press, Boca Raton, 2007.– 1320 p.
4. Talagaeva N.V. et al. // *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2015.– V.19.– №9.– P.2701–2709.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ 2-(2-(2-МЕТОКСИЭТОКСИ)ЭТОКСИ) АЦЕТАТА МЕДИ ГИДРАЗИНГИДРАТОМ В ВОДЕ

Н.Д. Кочнев¹

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О.А. Логутенко²

¹Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, nekit_1479@list.ru

В связи с развитием цифровых технологий наночастицы металлов, в частности серебра, золота, меди и никеля стали широко использоваться в составах паст и чернил для 2D- и 3D-печати электропроводящих элементов печатной электроники [1, 2]. Обычно, в составах используется серебро, благодаря его высокой электропроводности и стойкости к окислению, однако довольно высокая цена препятствует его широкому распространению. В связи с этим растет спрос на более дешевые металлы, например, медь, которая также обладает высокой электропроводностью, но при этом она значительно дешевле, чем серебро. Таким образом, необходимость разработки оптимальных методов для получения устойчивых наночастиц меди к окислению

и агрегации является особо актуальными. Среди различных форм нано- и микрочастиц особый интерес вызывают пластины, поскольку наличие у них геометрической анизотропии приводит к тому, что такие частицы обладают уникальным спектром плазмонного резонанса.

Цель настоящей работы состояла в разработке метода получения монодисперсных частиц меди, стабилизированных оксиэтилированной карбоновой кислотой, которые могут представлять значительный интерес для разработки электропроводящих материалов, в том числе чернил и паст. Было исследовано влияние различных факторов, таких как температура, время, концентрации реагентов и др., на морфологию и размер частиц меди. Ожидалось, что

2-(2-(2-метоксиэтокси)этокси)уксусная кислота (МЭУК), из-за наличия карбоксильной группы, должна более прочно связываться с поверхностью частиц меди, предотвращая их агрегацию и окисление [3].

Результаты проведенных экспериментов показали, что в отсутствие стабилизатора (МЭУК) образуются бесформенные агрегаты размером 200–400 нм. По данным РФА, данный продукт является чистой закисью меди Cu_2O . В присутствии МЭУК образуются пластины меди.

Список литературы

1. *Silver nanoparticles as pigments for water-based ink-jet inks* / S. Magdassi, A. Bassa, Y. Vinetsky, A. Kamyshny // *Chemistry of Materials*, 2003.– V.15.– P.2208–2217.
2. Kamyshny A., Steinke J., Magdassi S. *Metal-based inkjet inks for printed electronics* // *The Open Applied Physics Journal*, 2010.– V.4.– P.19–36.
3. *Synthesis of silver nanoparticles stabilized by carboxylated methoxypolyethylene glycols: The role of carboxyl terminal groups in the particle size and morphology* / A.I. Titkov, O.A. Logutenko, A.M. Vorobyov, E.Yu. Gerasimov, N.V. Bulina, Yu.M. Yukhin, N.Z. Lyakhov // *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2019.– V.94.– №3–4.– P.287–295.

СПЕКАЮЩАЯ ДОБАВКА V_2O_3 КАК АКТИВАТОР СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ MgAl_2O_4

Д.С. Ксенева, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев
Научный руководитель – к.т.н., доцент Д.О. Лемешев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Мюсская 9, d.ksenevaa@gmail.com

В настоящее время прозрачная керамика становится одной из важнейших составляющих в сферах применения, подвергающихся очень высоким термическим и механическим напряжениям. Алюмомагниева шпинель (MgAl_2O_4) (АМШ) благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая температура плавления, большая механическая прочность, химическая стойкость, низкая диэлектрическая константа и маленькие электрические потери, хорошее сопротивление удара и превосходные оптические свойства, претендует на звание наиболее перспективного материала для изготовления прозрачной керамики с повышенными эксплуатационными характеристиками [1]. Существенной проблемой получения керамики из АМШ заключается в том, что без применения спекающих добавок практически невозможно получить высокоплотный материал. Так же, существующие методы получения прозрачной керамики достаточно дорогие [2].

Изучена зависимость размера и морфологии наночастиц меди от условий их синтеза, в том числе от температуры, времени восстановления, концентрации меди, стабилизатора (МЭУК), гидроксида натрия и гидразингидрата. Установлено, что при температуре 60°C , времени синтеза 45 минут и мольном отношении меди к МЭУК и NaOH , равном 1:2 и 1:2, образуются пластины металлической меди размером 300–500 нм и толщиной в среднем 50–70 нм.

Целью работы был синтез порошка MgAl_2O_4 стехиометрического состава с последующим изучением влияния спекающей добавки V_2O_3 различных концентраций на получаемые свойства спекаемых образцов из АМШ.

Алюмомагниевою шпинель получали по методу термического синтеза. Для получения прекурсора керамики использовали гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и основной карбонат магния $m\text{MgCO}_3 \cdot n\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ в соотношении 71,67 мас.% и 28,33 мас.% соответственно в пересчете на оксиды. Синтез проводили при температуре 1200°C , основываясь на результатах дифференциальной сканирующей калориметрии. В качестве активатора спекания выбран оксид бора V_2O_3 . Спекающую добавку вводили в шпинель на стадии помола в планетарной мельнице в количестве 5, 5,5 и 6 мас.%. Формование заготовок проводили полусухим прессованием при давлении 100 МПа. В качестве временной технологической связки (ВТС) использовали парафин. Выжиг ВТС проходил в силитовой печи

Таблица 1. Открытая пористость, средняя плотность и диаметральная усадка образцов, обожжённых при 1700 °С

Концентрация добавки, %	P_0 , %	ρ_c , г/см ³	$\Delta l/l$, %
5	5,9	2,68	20,3
5,5	10,6	2,62	15,8
6	15,5	2,54	15,6

при температуре 1100 °С с максимальной выдержкой 1 час. Обжиг керамических образцов проходил в вакууме при температурах 1700 °С и 1750 °С в течение 15 часов с выдержкой при максимальной температуре в 3 часа.

После обжига проводили определение открытой пористости (P_0), средней плотности (ρ_c) и диаметальной усадки ($\Delta l/l$). Результаты представлены в таблице 1 и 2.

Проанализировав значения огневой усадки образцов после обжига при 1700 °С, можно сделать вывод, что максимального уплотнения позволяет добиться концентрация оксида бора 5 мас. %. Как видно из значений открытой пористости, материал после обжига при 1700 °С обладает высокой пористостью и низкой плотно-

Таблица 2. Открытая пористость, средняя плотность и диаметральная усадка образцов, обожжённых при 1750 °С

Концентрация добавки, %	P_0 , %	ρ_c , г/см ³	$\Delta l/l$, %
5	5,3	3,23	22,9
5,5	9,6	3,18	21,1
6	15,0	3,01	21,0

стью. в данном случае целесообразным является увеличение температуры обжига.

После анализа значения огневой усадки образцов после обжига при 1750 °С, сделан вывод, что оптимальное значение спекающей добавки так же, как и при обжиге при 1700 °С – 5 мас. %. При увеличении температуры с 1700 °С до 1750 °С значение усадки увеличивается, следовательно, более высокая температура обжига способствует лучшему спеканию и получению более плотного материала.

Однако, были получены достаточно высокие значения открытой пористости у спеченных образцов. Это объясняется испарением спекающей добавки B_2O_3 в процессе высокотемпературного обжига.

Список литературы

1. Лукин Е.С. *Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития* / Е.С. Лукин. и др. // Конструкции из композиционных материалов, 2015. – №3. – С.24–36.
2. L.B. Kong, Y.Z. Huang, W.X. Que, T.S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z.L. Dong, D.Y. Tang auth. *Transparent Ceramics*, 2015. С.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКА ВОЛЬФРАМА НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ

А.С. Кутищев, А.А. Дитц

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.А. Дитц

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ask92@tpu.ru

Керамика из нитрида алюминия (AlN) является перспективным материалом для применения в микроэлектронике в виде подложек, и в последние годы широко изучается и разрабатывается. Получение изделия включает в себя следующие стадии: производство порошков, формование изделия, спекание и последующее вжигание металлизационного слоя. Возможность объединения двух последних стадий в одну (многослойного совместного спекания) по-

зволяет уменьшить количество производственных операций, что в свою очередь значительно снижает материальные, энергетические и временные затраты на изготовление подложек.

Для определения возможности совместного спекания AlN и W необходимо знать значения линейной и объемной усадки обоих материалов. Для алюмонитридной подложки полученной методом шликерного литья процесс обжига ведут

при температуре 1850 °С и времени выдержки 4 ч, линейная усадка составляет от 15 до 17%.

В работе проводили исследование процесса спекания порошков вольфрама для определения усадки.

Для работы использовался порошок вольфрама марки W 9,5 по ТУ 48-19-417-86, среднее значение удельной поверхности которого, определенное методом ПСХ, составляет 0,156 м²/г. Для управления усадкой при спекании составляли двух фракционную вольфрамовую композицию из мелко и крупнодисперсного порошка вольфрама. Содержание мелкодисперсного порошка варьировалось от 0 до 100 мас.% с ша-

гом в 10%. Для этого часть крупнодисперсного порошка вольфрама подвергалась измельчению в валковой мельнице в среде инертного растворителя при соотношении тв : ш : р = 1 : 3 : 1 в течение 50 часов до значения удельной поверхности 0,322 м²/г и $D_{cp} = 0,97$ мкм.

Смешение порошков проводили в фарфоровой ступке, готовую смесь порошков прессовали в пресс-форме, с последующем обжигом при температуре 1850 °С и времени выдержки 4 ч в среде азота.

После обжига на образцах определяли усадку, и исследовали микроструктуру скола. Дан-

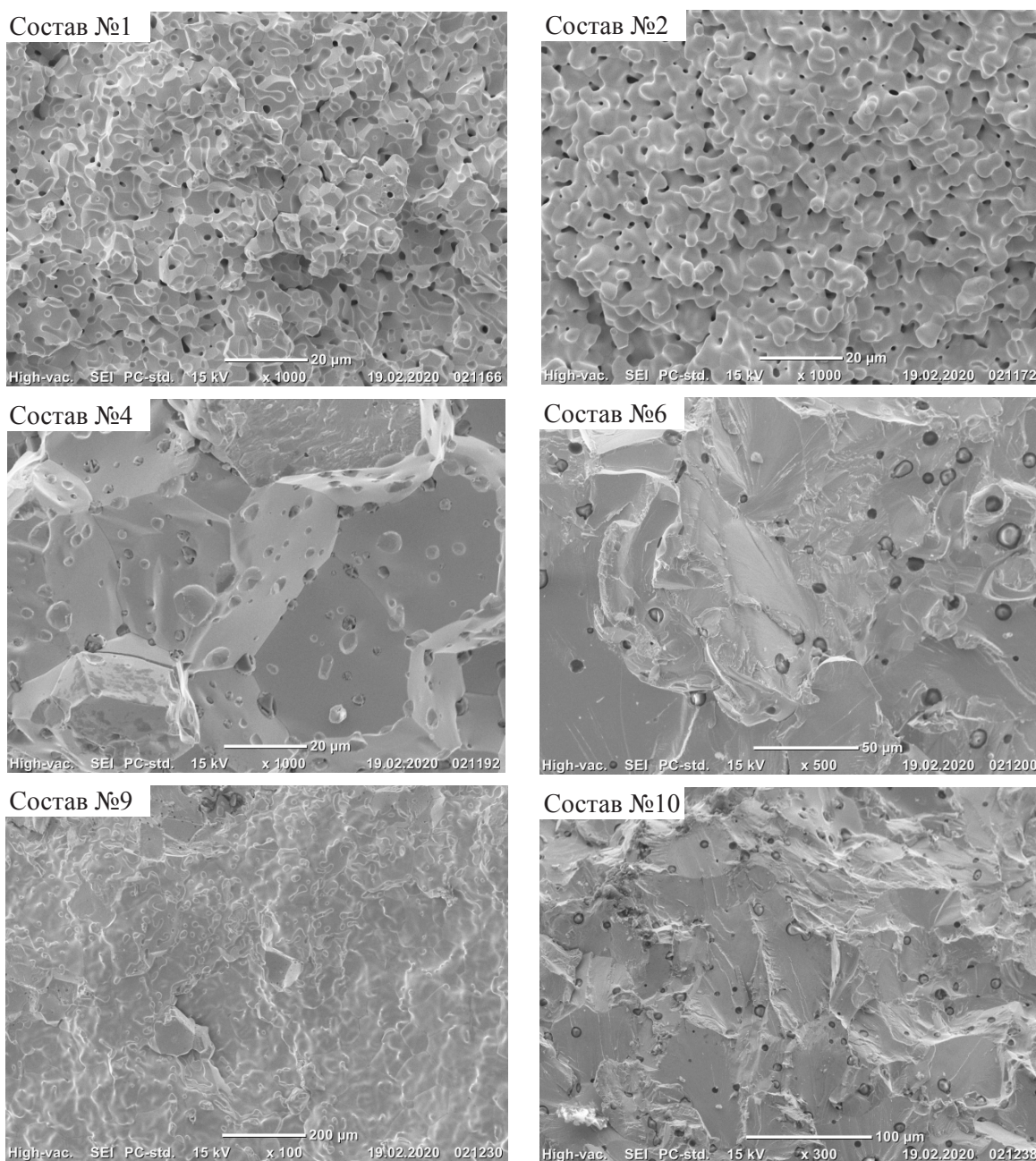


Рис. 1. Микроснимки скола вольфрамового образца

Таблица 1. Влияние количества мелкодисперсной фазы на усадку

Номер состава	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Линейная усадка, %	11,53	13,57	15,22	16,39	20,53	20,02	20,88	19,65	19,45	19,12
Объемная усадка, %	30,76	35,45	39,07	41,56	49,80	48,83	50,46	48,12	47,73	47,09

ные по усадке и микроснимки скола представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением количества частиц мелкой фракции усадка значительно увеличивается и достигает максимальных значений в 20%, при содержании 40–60 мас.%, при дальнейшем увеличении усадка незначительно уменьшается.

2. При содержании мелкодисперсной фракции менее 30 мас.% образцы не имеют сплош-

ности, имеют явно выраженные границы раздела между частицами. Такие составы будут иметь меньшую проводимость, и большее сопротивление, что негативно скажется на проводниковых свойствах металлизации.

3. На основании данных по усадке и микроструктуре скола можно сделать вывод, что состав №4 лучше остальных подходит для совместного спекания керамики и металлизационного слоя.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК $Cd_xPb_{1-x}S$, ПОЛУЧЕННЫЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ СООТНОШЕНИЯХ КОНЦЕНТРАЦИЙ СОЛЕЙ СВИНЦА И КАДМИЯ

А.Д. Кутявина¹, Л.А. Маскаева^{1,2}, В.Ф. Марков^{1,2}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

²Уральский институт ГПС МЧС России
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 22

Твёрдые растворы $Cd_xPb_{1-x}S$ – хорошо изученный материалы для микроэлектроники, которые нашли свое применение в различных устройствах: от солнечных элементов до детекторов инфракрасного излучения благодаря варьированию свойств узкозонного PbS за счет введения широкозонного сульфида кадмия ($E_g = 2,42$ эВ). Одним из самых простых и экономичных методов получения тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ является метод гидрохимического осаждения, не требующий сложного и дорогостоящего оборудования, а возможность легкого изменения состава позволяет регулировать структуру, морфологию, и, следовательно, функциональные свойства получаемых покрытий.

На рис. 1 приведены зависимости вольт-ваттной чувствительности тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ от концентрации соли кадмия в растворе при различных исходных концентрациях свинца. Максимальная величина фотоответа получена при отношении концентраций ионов свинца и кадмия $[Pb^{2+}]/[Cd^{2+}]$, равном 0,4–0,5, обеспечи-

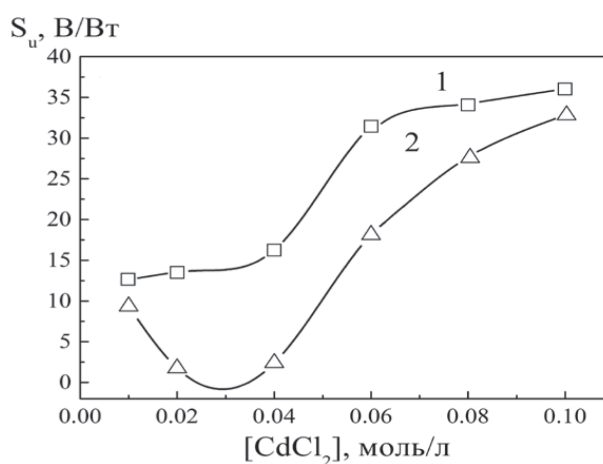


Рис. 1. Зависимость вольт-ваттной чувствительности тонких пленок $Cd_xPb_{1-x}S$ от концентрации $CdCl_2$ при содержании $Pb(CH_3COO)_2$ в реакционной ванне, моль/л: 0,06 (1) и 0,04 (2)

вающим наиболее благоприятные условия для формирования обогащенных кадмию твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ТИТАНА И АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЕРЕМЕННОГО ТОКА

В.А. Лаптева, Н.В. Усольцева
Научный руководитель – с.п. Н.В. Усольцева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, val22@tpu.ru*

В настоящее время получение нанодисперсных частиц представляет огромный интерес для многих областей науки. Такие системы имеют хорошие перспективы для использования их в качестве катализаторов, диагностических средств, а также для создания новых материалов, обладающих особыми физическими и механическими свойствами [1, 2].

Способы получения нанодисперсных частиц многочисленны и их выбор зависит от получаемой формы частицы и природы самого вещества. В основном получение наночастиц производят механо-, электро- и криодиспергированием, химической гомогенизацией, литографией, микроэмульсионным синтезом, электролизом.

В последние годы увеличивается спрос на новый вид продукции – высокочистый нанодоксид титана, обладающий уникальными фотокаталитическими свойствами и имеющий широкие возможности применения [1, 2]. В связи с этим остро стоит вопрос его получения. Одним из методов является электрохимический способ совместного получения двух оксидов [3]. В данной работе будет рассмотрен способ совместного получения оксидов титана и алюминия.

Электрохимическое окисление Al и Ti пластин проводилось в растворах NaCl с концентрацией 15 ± 5 % мас. под действием переменного тока, при плотности тока $1 \pm 0,5$ А/см² и темпера-

туре 80 ± 10 °С. Матрица планирования факторного эксперимента (ДФЭ) представлена в таблице 1.

В ходе эксперимента измерялись: средняя температура, напряжение сети U, изменение массы пластин Δm_{Ti} и Δm_{Al} за время эксперимента и скорость осаждения продуктов электролиза w. Результаты эксперимента представлены в таблице 2.

В соответствии с экспериментальными данными, наибольшая скорость разрушения пластин наблюдается в тех случаях, когда эксперименты проводятся при больших значениях плотности тока на этих пластинах.

Также можно заметить зависимость скорости осаждения продуктов электролиза от плотности раствора, которая обусловлена концентрацией и температурой раствора. Это говорит о влиянии среды и теплового движения частиц продукта электролиза на скорость осаждения частиц.

В ходе эксперимента установлено, что с увеличением плотности тока и концентрации электролита, в среде которого проводился электролиз, затраты энергии существенно не увеличиваются. Это объясняется тем, что при увеличении концентрации электролита возрастает электропроводность раствора, вызывая падение напряжения.

Таблица 1. Матрица планирования ДФЭ

№ опыта	ω_{NaCl} , %	$t_{эксп}$, °С	i_{Ti} , А/см ²	i_{Al} , А/см ²
1	+	–	–	+
2	–	+	–	+
3	+	+	+	+
4	–	–	+	+
5	+	–	–	–
6	–	+	–	–
7	+	+	+	–
8	–	–	+	–

Таблица 2. Результаты эксперимента

№ опыта	Δm_{Ti} , г	Δm_{Al} , г	w, мм/ч	U, В
1	0,0017	0,584	5	8,6
2	0,0016	0,692	10	9,3
3	0,0020	0,798	6	7,3
4	0,0028	0,612	8	10,8
5	0,0014	0,346	4	7,6
6	0,0012	0,356	9	9,0
7	0,0019	0,541	6	6,2
8	0,0025	0,510	8	10,6

Список литературы

1. Абдуллин И.Ш., Канарская З.А., Хубатхузин А.А., Калашиников Д.И., Гатина Э.Б. // Вестник Казанского технологического университета, 2012.– С.158–165.
2. Артемьев Ю.М. Введение в гетерогенный фотокатализ / Ю.М. Артемьев, В.К. Рябчук.– СПб.: Издательство Санкт-Петербургского университета, 1999.– 304 с.
3. Коробочкин В.В. Автореф. дисс. ... докт. техн. наук.– Томск: ТПУ, 2004.– 44 с.

СИНТЕЗИРОВАНИЕ ОКСОФУМАРАТА ВИСМУТА (III) ИЗ РАСТВОРОВ, ПО РЕАКЦИИ ТВЁРДОЕ-РАСТВОР И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Е.Е. Лунёва^{1,2}Научный руководитель – м.н.с. К.В. Мищенко²

¹Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, yevgeniyalunyova@gmail.com

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18

Широкое распространение в антихелико-бактерной терапии имеют органические соли висмута, в виду осаждения висмута и образования гликопротеинового комплекса на поверхности язвы. Эвентуальным гастропротектором представляется оксофумарат висмута, поскольку фумаровая кислота, являясь одним из интермедиатов цикла Кребса, регулирует метаболические процессы.

Растворимость в воде фумаровой кислоты составляет всего 6,3 грамма в 1 000 мл при 25 °С, а при 70±2 °С растворимость равна 31 грамм в 1 000 мл, поэтому синтез из растворов перхлората висмута проводился добавлением твёрдой фумаровой кислоты в реакционное пространство. Известно, что разбавление водой хлорнокислых растворов солей висмута не приводит к образованию гидрокомплексов, при этом не происходит захвата примесей из маточного раствора и последующего встраивания их в структуру осадка. Проведенные исследования по получению оксофумарата висмута со степенью осаждения R(Bi³⁺) равной 99,6% показали, что оптимальными условиями синтеза являются молярное соотношение (n) висмута Bi³⁺ к фумарат-иону C₄H₂O₄²⁻ равное 2 и температура (60±2) °С. По данным рентгенофазового анализа исчезают основные рефлексы исходной фумаровой кислоты с появлением новых рефлексов, отсутствующих в базе данных ISDD PDF-4+ (2011 г.). Проведённый химический анализ на определение содержания ионов висмута Bi³⁺ в продукте сопоставим с теоретическим расчи-

танном значением для вещества с брутто-формулой C₄H₄O₄Bi₂. Комплексные данные, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии и метода малоуглового рассеяния лазерного излучения свидетельствуют, что оксофумарат висмута – сферические частицы, 62,6% которых собираются в агрегаты с размерами 19–43 мкм. Сами сферические частицы имеют размер менее 4 мкм и состоят из нанопластинок с толщиной не более 100 нм.

Стандартным подходом к получению соединений висмута в промышленности является гидролитическое осаждение из азотнокислых растворов в виде оксогидроксонитратов висмута (ОГНВ) [1]. В настоящей работе рассмотрен синтез оксофумарата висмута с использованием в качестве прекурсоров твёрдых [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅•3H₂O (IV) и [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆•H₂O (II), поскольку по морфологии они являются плоско-

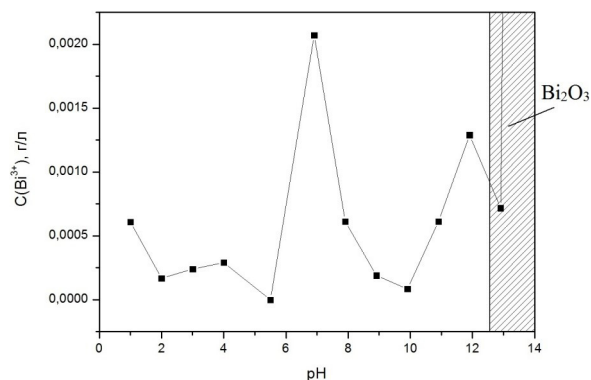


Рис. 1. Зависимость концентрации Bi^{3+} (г/л) от значения pH

призматическими кристаллами хорошо отделяемыми от маточного раствора. Синтез проводился при температуре $70 \pm 2^\circ\text{C}$ по реакции твердый ОГНВ – раствор фумаровой кислоты. При последующей промывке продукта горячим ($70 \pm 2^\circ\text{C}$) раствором фумаровой кислоты, содержание нитрат-ионов NO_3^- составляет не менее 1,73% из ОГНВ (IV) и не менее 1,24% из ОГНВ (II). На рентгенограммах полученных образцов присутствуют аморфизированные рефлексы оксофумарата висмута, следовательно образцы плохо окристаллизованы. Данные электронно-микро-

скопических снимков показывают, что оксофумарат висмута, полученный из ОГНВ (IV) – это частицы с размером 3–30 мкм, а из ОГНВ (II) – 5–12 мкм. При этом частицы имеют сферическую форму, состоят из мелких нанопластин и не собираются в агрегаты.

Проведенные исследования по обработке оксофумарата висмута растворами соляной кислоты и гидроксида калия в широком диапазоне pH и температуре $23 \pm 1^\circ\text{C}$ (рис. 1) показали, что максимальная концентрация Bi^{3+} в растворе составляет $2,07 \cdot 10^{-3}$ г/л при $\text{pH} = 6,908$.

Список литературы

1. Юхин Ю.М., Барышников Н.В., Афонина Л.И., Татаринцева М.И. Очистка висмута при гидролизе азотнокислых растворов

// Журн. прикл. химии, 1990.– Т.63.– №1.– С.14–18.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА МЕТОДОМ КОНТРОЛИРУЕМОГО ОКИСЛЕНИЯ-ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

И.А. Мальбахова, И.В. Ковалев, А.М. Воробьев
Научный руководитель – к.х.н. А.И. Титков

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, malbakhova.inna@yandex.ru

В настоящее время, ввиду истощения традиционных энергетических ресурсов, остро стоит проблема разработки методик альтернативной энергетики. Одной из наиболее активно развивающихся областей альтернативной энергетики является водородная энергетика, обладающая рядом преимуществ, таких как экологичность продуктов сгорания, распространенность водорода в окружающей среде, высокая теплота сгорания [1].

Существует несколько факторов, ограничивающих повсеместное введение водорода в качестве энергоносителя. Одним из этих факторов является жесткое требование к чистоте водорода. Существует три основные методики очистки водорода: адсорбция с переменным давлением, криогенная дистилляция и мембранное разделение. Первые два метода требуют большое количество энергозатрат и не обеспечивают должную степень очистки водорода, в то время как мембранная технология является дешевой и эффективной альтернативой для сепарации водорода от смесей газов [2].

Металлические плотные мембраны являются наиболее распространенным типом водород-

ных мембран из-за высокой селективности по водороду, высокой температурной и механической прочности. За последние 20 лет наиболее изучаемым типом металлических мембран являлись мембраны на основе палладия. Однако у таких мембран есть ряд недостатков, таких как низкая устойчивость к серосодержащим соединениям, высокая стоимость, недостаточные для парового риформинга рабочие температуры. В качестве альтернативы палладию все большую популярность завоевывает никель, не обладающий вышеперечисленными недостатками, характерными для палладия. В то же время, никель обладает низким значением водородной проницаемости, что ограничивает его использование для водородселективных мембран [3].

Одним из методов повысить значение водородной проницаемости является создание мембраны с высокой удельной поверхностью. Данному условию удовлетворяют мембраны со структурой hollow fiber, сочетающие в себе высокопористые слои для большого значения массообмена и плотные слои для обеспечения высокой газовой селективности. В нашей работе для решения поставленной задачи предложе-

но использовать получение заготовок из оксида никеля методом обратной фазовой инверсии с последующим контролируемым восстановлением до никеля. Контроль условий синтеза, таких как температура предварительного отжига, температура восстановления, время выдержки и т.д., позволяет добиться необходимой морфо-

логической архитектуры никелевой водородселективной мембраны. Полученные мембраны исследованы комплексом физико-химических методов, таких как сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, исследование мембран на газоплотность и водородную проницаемость.

Список литературы

1. Белый Ю.И., Терезулов Т.А. // *Вестник науки и образования*, 2016.– №5.– С.12–14.
2. Leimert J.M., Karl J. // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016.– V.41.– Is.22.– P.9355–9366.
3. Ockwig N.W., Nenoff T.M. // *Chemical Reviews*, 2007.– V.107.– P.4078–4110.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

С.Н. Манапова, А.Т. Оспанова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Т.К. Искакова

Satbayev University 050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сапиева 22а, sabinamanapova@gmail.com

Опасность коррозии имеет двоякий характер. С одной стороны, она приводит к безвозвратным потерям металла, уменьшению надёжности работы оборудования за счет разрушения металла, а с другой – она наносит глобальный экономический ущерб, связанный со стоимостью вышедшего из строя оборудования, его простоями, необходимостью разработки и проведения различного рода антикоррозионных мероприятий. Также нельзя исключать и экологические проблемы, в частности, вызванные прорывами нефтепроводов [1].

В предупреждении вышеуказанных негативных явлений ведущая роль принадлежит применению ингибиторов коррозии. При этом особое значение приобретает их эффективность [2]. Наиболее широко распространенными являются

ингибиторы на основе азотсодержащих соединений [3].

В связи с этим нами изучены антикоррозионные свойства солей сложных эфиров 4-алкилзамещенных пиперидолов в агрессивных средах на стали марки СТ-3, а также исследовано влияние их концентрации и строения на защитные свойства.

Для изучения влияния природы ацильной группы на антикоррозионную активность агентов в качестве объектов исследования были выбраны 4-замещенные пиперидины ИК-19 и ИК-20, содержащие алкильную, N-алкоксиалкильную, ацилокси-группу и анион органической кислоты.

Испытание ингибиторов коррозии проводили согласно ГОСТа 9.506-87 «Единая система

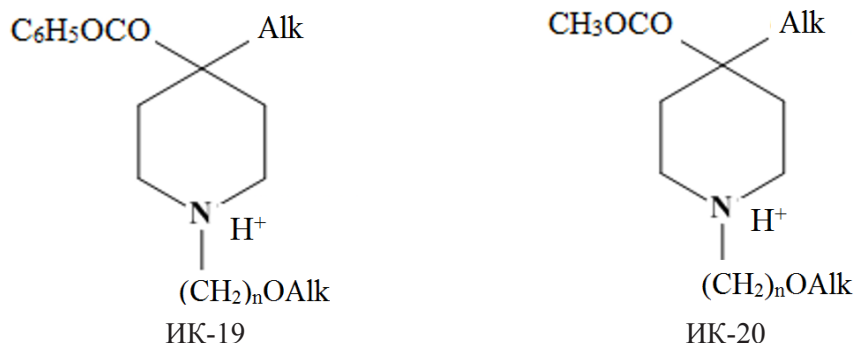


Схема. 1.

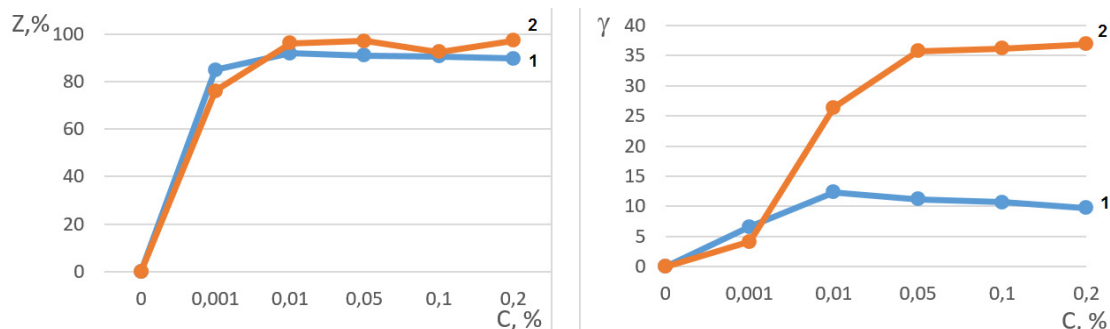


Рис. 1. Зависимость степени защиты стали от коррозии (Z, %) и эффективности ингибитора от его концентрации

защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Метод заключается в определении потери массы металлических образцов за время их пребывания в ингибированной и неингибированной агрессивной (кислой) среде с последующей оценкой защитной способности ингибитора по изменению скорости коррозии.

Установлено, что 4-замещенные пиперидины ИК-19 и ИК-20 являются потенциальными ингибиторами кислотной коррозии стали.

Как видно из рисунка 1 и 2, оба исследованные вещества проявляют высокую антикоррозионную активность в кислой среде, обеспечивая

при концентрации 0,001% защитный эффект около 80%, а максимальная степень их активности достигается при концентрациях 0,01–0,2% и составляет 90–97%. Следует отметить, что ИК-20 (4-ацетилокси) является более эффективным ингибитором коррозии стали, чем ИК-19 (4-бензоилокси), при этом эффективность ИК-20 оказалась почти в 3 раза выше, чем ИК-19.

Таким образом, показано что соли органических кислот 4-алкилзамещенных пиперидолов обладают ингибирующей коррозию стали активностью, при этом их эффективность зависит от природы ацильного остатка.

Список литературы

1. Давлетшина Л.Ф., Магадова Л.А., Силин М.А, Ефанова О.Ю., Исмагилов Ф.З., Ахметшин Р.М. Кислотная обработка нагнетательных скважин. Старые проблемы – новые решения // Территория Нефтегаз, 2009.– №3.– С.38–41.
2. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой.– М.: Физматлит, 2002.– 336 с.
3. Рахманкулов Д.Л. Ингибиторы коррозии. Основы теории и практики применения / Д.Л. Рахманкулов, Д.Е. Бугай, А.И. Габитов, М.В. Голубев, А.Б. Лантев, А.А. Калимуллин.– Уфа: Гос. изд-во науч.-техн. лит-ры «Реактив», 1997.– Т.1.– 296 с.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО ПРЕКУРСОРА ДЛЯ СИНТЕЗА ОЛОВСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДОВ

А.М. Минеев

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Д.А. Медведев

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620990, Россия, г. Екатеринбург, ул. Академическая 20

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, Alexey.Mineev@list.ru

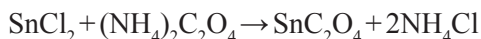
Сложнооксидные материалы имеют широкое применение, от энергетики и различных сенсоров до катализа и переработки углеводородов. Кроме распространенного твердофазного метода синтеза сложных оксидов, существуют также и различные растворные методы. Одним

из хорошо зарекомендовавших себя способов является сжигание нитрат-органических прекурсоров. Многие исследователи в качестве прекурсора олова используют SnCl_2 или SnCl_4 . Однако при сгорании хлор может переходить в газовую фазу не полностью, частично оставаясь

в решетке образующихся оксидов. Содержание галогенидов может существенно влиять на многие свойства сложнооксидных материалов, в том числе электропроводность [1]. Существуют также и различные безгалогенидные методы сжигания, однако они труднопроизводимы [2] или требуют сложных реагентов или условий [3–4]. Также многие из них неприменимы для синтеза допированных материалов вида $\text{MeSn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$.

В связи с вышеприведёнными трудностями поставлена цель – получить новый растворимый прекурсор олова, используя широко доступные реагенты без использования сложного оборудования.

В качестве исходных веществ для получения прекурсора были использованы $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, раствор аммиака и лимонная кислота. Сначала реакцией обмена был получен осадок оксалата олова:



Затем осадок был промыт дистиллированной водой достигая условий отсутствия реак-

ции на хлорид-ионы (при добавлении раствора AgNO_3). Затем оксалат олова был растворен при нагревании в концентрированном растворе лимонной кислоты. Полученный раствор был оставлен при комнатной температуре на сутки. Выпавший белый осадок отфильтровывали и высушивали. Элементный состав полученного вещества был определен с помощью элементного анализатора «Perkin Elmer PE 2400» серия 2 CHNS-O EA 1108.4.

Предполагаемая брутто-формула соединения $\text{SnC}_6\text{H}_5\text{O}_7$. Вероятная структура соединения требует уточнения. Полученное вещество представляет собой белый кристаллический продукт, плохо растворимый в воде. Растворимость резко повышается в присутствии аммиака. Полученный раствор не содержит галогенидов, устойчив в течение длительного времени и может быть использован для получения оксидов золь-гель методом, сжиганием нитрат-органических прекурсоров и другими растворными методами.

Список литературы

1. Tarasova N.A., Animitsa I.E. // *Russ J Electrochem.*, 2013.– №49.– P.698–703.
2. Stanulis A., Hardy A., De Dobbelaere C. et al. // *J Sol-Gel Sci Technol.*, 2012.– №62.– P.57–64.
3. Lu W., Schmidt H. // *J Sol-Gel Sci Technol.*, 2007.– №42.– P.55–64.
4. Licheron M., Jouan G., Husson E. // *Journal of the European Ceramic Society*, 1997.– №17.– P.1453–1457.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПЕНОСТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ПО ОДНОСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

А.Ю. Мисковец

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ayv10@tpu.ru

Известно, что пеностекло - наиболее эффективный теплоизоляционный материал в настоящее время, который относится к экологически безопасным, биологически устойчивым, негорючим и влагостойким материалам с хорошими показателями тепло- и звукоизоляции [1]. Из-за дефицита стеклобоя, возникает необходимость в расширении сырьевой базы, для производства пеностекла, что возможно осуществить за счет использования аморфных кремнеземсодержащих природных и техногенных материалов [2].

В работе в качестве кремнистого сырья выбраны трепел Потанинского месторождения и микрокремнезем Братского завода ферросплавов.

Как правило, для получения пеностекольных материалов применяется двухстадийная технология. В данной работе рассмотрен вариант одностадийной технологии, что позволяет получать пеностекольный материал на основе кремнеземистого сырья без предварительного изготовления гранулята в диапазоне температур 780–900 °С. Снижение температуры вспенива-

Таблица 1. Химические реакции и изменение энергии Гиббса

№ реакции	Химические реакции между компонентами композиции	Значение ΔG° , кДж/моль
1	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$	-351,817
2	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3$	-199,170
3	$\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-562,891
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-223,703
5	$\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2 \uparrow$	-2 996,280
6	$2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2 \uparrow$	-917,827
7	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow$	-525,958
8	$\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 + \text{CO}_2 \uparrow$	31 438,225

ния, происходит за счет введения в шихту плавня – в основном гидроксида натрия, что значительно повышает стоимость готовых гранул, т.к. для устойчивого стеклообразования необходимо от 13 до 22 мас. % щелочи в составе [3]. В данной работе рассматривается возможность получения вспененного материала без использования гидроксида натрия.

В качестве основных компонентов исходной смеси выбраны оксид кальция, карбонат натрия и кремнеземистое сырье. Выдвинута гипотеза о образовании гидроксида натрия между компонентами в процессе грануляции. Предварительно для оценки возможности протекания реакций между оксидом кальция и кальцинированной содой, а также дальнейшего взаимодействия с аморфным кремнеземом проведен термодинамический анализ реакций взаимодействия компонентов. Для расчетов использованы справочные данные [4] и программный пакет ПО Gaussian (метод DFT) при температуре процесса 353 К и 1 073 К. Результаты расчета приведены в табл. 1

Анализ реакций, протекающих на стадии гранулирования (1–4, $T=353\text{ К}$), показывает что они термодинамически возможны, более актив-

но протекает реакция образования метасиликата натрия. В реакции взаимодействия гидроксида кальция с карбонатом натрия равновесие смещено в сторону образования гидроксида натрия в следствии плохой растворимости карбоната кальция.

Анализ реакций, протекающих во время вспенивания (5–8, $T=973\text{--}1\,123\text{ К}$), показывает что наиболее активно протекает взаимодействие двойного карбоната с аморфным кремнеземом с образованием силикатов натрия и кальция, сопровождающееся плавлением непрореагировавшего двойного карбоната, а также образованных в процессе реакции силикатов, что обеспечивает достаточное для последующего вспенивания количество расплава. Согласно данным табл. 1, видно, что реакция между карбонатом натрия и аморфным кремнеземом идет только с образованием метасиликата.

Результаты, полученные в ходе проведения эксперимента, подтвердили выдвинутую гипотезу. Эмпирическим путем установлена возможность получения пористого материала по одностадийной технологии при температурах не превышающих 900°С .

Список литературы

1. Кетов А.А. Перспективы пеностекла в жилищном строительстве // *Строительные материалы*, 2016.– №3(735).– С.79–81., ВАК.
2. Казьмина О.В. Верецагин В.И. Абьяка А.Н. Расширение сырьевой базы для производства пенокристаллических материалов // *Строительные материалы*, 2009.– №7.– С.54–56.
3. Казанцева Л.К., Железнов Д.В., Сереткин Ю.В., Ращенко С.В. Формирование источника порообразующего газа при увлажнении природных алюмосиликатов раствором NaOH. *Стекло и керамика*, 2012.– №10.– С.37–42.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ КАРБИДА ФОЛЬФРАМА WC_{1-x} В ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ПЛАЗМЕННОЙ СТРУЕ

А. Насырбаев, Н.С. Шаненкова, Д.С. Никитин
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Сивков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, am1@tpu.ru*

В настоящее время карбид вольфрама является востребованным материалом во многих отраслях промышленности. Благодаря таким свойствам как высокая твердость и износостойкость, карбид вольфрама применяется в производстве конструкционных и инструментальных материалов. Ввиду схожему строению кристаллической решетки с платиной, карбид вольфрама обладает каталитической активностью подобной металлам платиновой группы [1]. Сегодня большой интерес вызывает использование материалов, произведенных на основе наночастиц и порошков, показывающих более высокие характеристики, нежели крупнозернистые аналоги [2].

В работе нанодисперсный продукт получен плазодинамическим методом синтеза в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе (КМПУ) [3]. Синтез продукта осуществлялся в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы, генерируемой КМПУ с графитовыми электродами. Была произведена серия экспериментов с различным соотношением используемых прекурсоров (смесь порошков вольфрама и технической сажи $C/W=0,5, 0,6, 2,5, 4,4, 8,3$). Электропитание к КМПУ подводилось от емкостного накопителя энергии ($C=6$ мФ, $U=3$ кВ). Эксперименты производились при нормальных

температуре и давлении в камере-реакторе, заполненной аргоном. Результатом синтеза стали порошкообразные продукты темно-серого цвета. Синтезированные материалы без предварительной обработки исследовались методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) и просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ).

По результатам XRD продукты синтеза состоят из кристаллической фазы кубического карбида вольфрама (WC_{1-x}), гексагональных фаз высшего и низшего карбидов вольфрама (WC и W_2C), а также непрореагировавших фаз вольфрама (W) и углерода (C). На рис. 1 представлена типичная XRD-картина продукта синтеза.

Совокупность микроснимков иллюстрирует увеличение содержания высокоплотных частиц, содержащих вольфрам, выделяющихся темным контрастом, с уменьшением закладываемого углерода.

Частицы карбидов вольфрама окружены оболочкой, состоящей из псевдоаморфного углеродного материала, составляющий массу избыточного углерода в составе продукта синтеза. Статистический анализ гранулометрического состава частиц, содержащих вольфрам, показал, что во всей серии продукт состоит преимущественно из частиц с размером менее 100 нм.

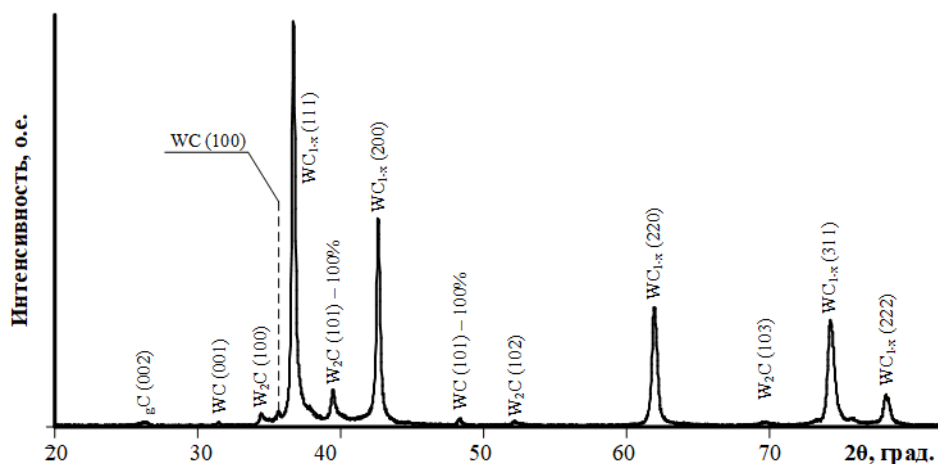


Рис. 1. Типичная рентгеновская дифрактограмма продукта синтеза

Результатом работы является проведение плазмодинамического синтеза нанодисперсного карбида вольфрама в гиперскоростной струе электроразрядной плазмы. Продукт синтеза исследован методами рентгеновской дифрактометрии (XRD) на дифрактометре Shimadzu XRD 7000 и электронной просвечивающей ми-

кроскопии (ТЕМ) на микроскопе Philips CM 12. Исследована зависимость морфологии частиц продукта синтеза от соотношения используемых прекурсоров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант №19-13-00120.

Список литературы

1. Singla G., Singh K., Pandey O.P. Synthesis of carbon coated tungsten carbide nano powder using hexane as carbon source and its structural, thermal and electrocatalytic properties // *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015.– Т.40.– №16.– С.5628–5637.
2. Гусев А.И. Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы.– М.: Физматлит, 2001.– 224 с.
3. Сивков А.А., Пак А.Я., Патент Р.Ф. №2431947. Н05Н 11/00, F41В 6/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель. Опубл. 20.10. 2011 // Бюл.– №29.

РОЛЬ СТРУКТУРНО-ВАКАНСИОННОЙ ДЕФЕКТНОСТИ СЕРЕБРА В СВОЙСТВАХ АНОДНО ФОРМИРУЕМЫХ ОКСИДОВ

М.Ю. Нестерова, С.Н. Грушевская, А.В. Введенский
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.В. Введенский

Воронежский государственный университет

394018, Россия, г. Воронеж, ул. Университетская площадь 1, nesterovamarija18@gmail.com

Анодное окисление металлов или сплавов позволяет получать оксидные фазы с контролируемым составом и прогнозируемыми свойствами. Предварительное селективное растворение сплавов системы Ag–Zn в кислом растворе приводит к появлению поверхностного слоя, обогащенного серебром и сверхравновесными вакансиями [1]. Данное обстоятельство способно ощутимо повлиять на кинетику последующего оксидообразования в щелочной среде и свойства растущих оксидов. Цель работы – определение характера влияния структурно-вакансионной дефектности серебра, заданной условиями предварительного селективного растворения серебряно-цинковых сплавов, на свойства анодно сформированного оксида серебра. Использован метод хроноамперометрии с синхронной регистрацией фототока.

Сплавы системы Ag–Zn с концентрацией цинка $N_{Zn} \leq 30$ ат. % подвергали селективному растворению (СР) цинка в течение 60 с в деаэрированном 0,01 М $HNO_3 + 0,09$ М KNO_3 (рН 2,16) при потенциалах термодинамической стабильности серебра ($E_1 = 0,4$; $E_2 = 0,5$ и $E_3 = 0,6$ В). В результате формируется поверхностный слой, представленный структурно-вакансионным се-

ребром. С увеличением потенциала СР концентрация сверхравновесных вакансий повышается. Сплавы, подготовленные таким образом, переносили в деаэрированный щелочной раствор 0,1 М КОН (рН 12,89) для потенциостатического образования оксида Ag(I) при $E = 0,56$ В.

Практически сразу после включения поляризации регистрируется положительный фототок, который свидетельствует о появлении на поверхности оксидной пленки с n-типом проводимости, вызванным преобладанием донорных дефектов. По мере накопления анодного заряда и утолщения оксидной пленки фототок довольно быстро возрастает, достигая некоторого стационарного уровня, что свойственно тонким оксидным пленкам толщиной, не превышающей ширины области пространственного заряда полупроводника [2].

Численная обработка зависимости фототока от толщины в критериальных координатах [2] позволяет определить максимальный фототок i_{max}^{ph} , коэффициент поглощения света α , ширину области пространственного заряда W и концентрацию донорных дефектов N_D . С повышением вакансионной дефектности поверхностного слоя

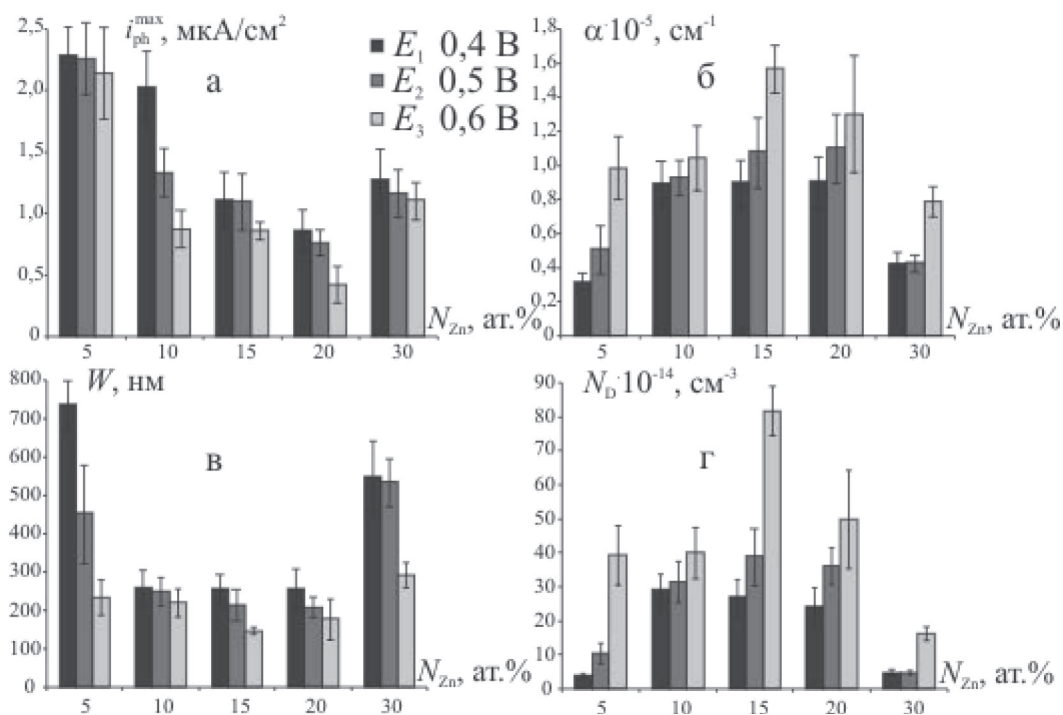


Рис. 1. Максимальный фототок (а), коэффициент отражения (б), ширина области пространственного заряда (в) и концентрация донорных дефектов (г) в оксиде Ag(I) на сплавах Ag–Zn после селективного растворения при E_1 , E_2 , E_3

каждого из исследованных сплавов наблюдается снижение i_{ph}^{max} и W , но увеличение α и N_D (рис. 1). Наличие зависимости свойств оксидной пленки от структурного состояния поверхности сплава позволяет предположить, что формирование

оксида, по крайней мере, на начальных стадиях, пока толщина пленки не превышает ширины ОПЗ, протекает преимущественно по механизму прямого окисления серебра, а не через стадии растворения/обратного осаждения.

Список литературы

1. Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. – Воронеж: Издательство Воронежского университета, 1988. – 205 с.
2. Введенский А.В., Грушевская С.Н., Кудряшов Д.А., Ганжа С.В. Тонкие оксидные пленки на металлах и сплавах. – Воронеж: Научная книга, 2016. – 296 с.

БАРИЙСОДЕРЖАЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Н.В. Новиков

Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Самченко

Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет
129337, Россия, г. Москва, Ярославское шоссе 26, novikov177@yandex.ru

В современном мире широкое распространение во многих отраслях получило использование ядерных технологий. Основными объектами, использующими ядерную энергию, являются объекты медицинского, научного, военного назначения и другие специальные сооружения. Как известно, помимо очевидных

преимуществ, использование таких технологий обладает весомым недостатком, выражающимся в оказании значительного вреда для окружающей среды и здоровья человека. В связи с этим, огромное научное и практическое значение получило создание специальных радиационно-защитных материалов.

Традиционно для защиты от радиационного воздействия применяются материалы на основе элементов с большими атомными номерами, такие как свинец, барий, железо и прочие, так как благодаря высокому заряду атома удаётся добиться эффективного ослабления гамма-излучения и снижения коэффициента выведения быстрых нейтронов. Главной характеристикой, обеспечивающей эффективную защиту барий-содержащего бетона от радиационного излучения, является высокая атомная масса бария, способствующая ослаблению излучений низких энергий, до 0,5 МэВ, также в баритовых бетонах не наблюдается вторичных гамма-излучений [1, 2]. Также применяется особо тяжёлый бетон на портландцементе в качестве вяжущего. Основной проблемой использования этого материала является то, что для обеспечения достаточных защитных свойств конструкция должна обладать большой толщиной, около 2,5 м [3]. Добиться экономии материала возможно за счёт введения в бетон добавки, повышающей радиационно-защитные и эксплуатационные свойства композиции.

Для решения данного вопроса предлагается использовать барийсодержащий наполнитель. На первом этапе исследований определялась возможность получения из низкосортного барита и жидкого стекла материала, содержащего гидросиликаты бария.

Выбор барита и жидкого стекла обусловлено тем, что для обеспечения однородности состава композиции важным критерием, определяющим характеристики композита, является сродство его компонентов, а барий и кремний обладают наилучшим сродством с бетоном.

Жидкое стекло – традиционно применяемое вяжущее вещество в радиационно-защитных бетонах. Благодаря ему можно регулировать наличие различных элементов, таких как натрий,

кремний, кислород и водород [4], что позволит контролировать помимо содержания тяжелых элементов еще и лёгкие.

Для возможности использования некондиционного барита, содержащего карбонат бария (BaCO_3 – витерит) были проведены исследования на модельных системах $\text{BaCO}_3\text{--Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2\text{--H}_2\text{O}$. В качестве витерита использовался реактив марки ч.д.а, в качестве силиката натрия – жидкое стекло с силикатным модулем 2,8.

Компоненты смешивались в соотношении $\text{BaCO}_3 : \text{Na}_2\text{O}\cdot n\text{SiO}_2$ 1 : 1; 1 : 2 и 1 : 3. Вода добавлялась до получения одинаковой растекаемости по текучестемеру МХТИ в пределах 55 мм.

Полученные суспензии перемешивали на магнитной мешалке при одновременном нагреве до 80 °С в течение 6 час, а затем выдерживали при комнатной температуре 24 час. Обработанные таким образом суспензии затем отмывались водой, высушивались и исследовались рентгенофазовым анализом.

Исследования показали, что на всех рентгеновских спектрах присутствуют пики с $d=0,67$; 0,636; 0,534; 0,394; 0,384; 0,301; 0,288 и 0,221 нм, характерные для гидросиликатов бария состава $\text{BaSi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Рентгеновские спектры характеризуются большой диффузностью линий, что характерно для тонкодисперсных наноструктурированных систем.

Таким образом, можно предположить, что при использовании минерального сырья барита, содержащего карбонат бария совместно с жидким стеклом можно получать добавку, содержащую гидросиликаты бария. Применение такой комплексной добавки позволит обеспечить бетону на основе стандартного портландцемента специальные свойства, которые позволят его использовать в условиях повышенной радиационной и коррозионной нагрузки.

Список литературы

1. Гришина А.Н., Королев Е.В. *Жидкостекольные строительные материалы специального назначения.* – Москва: Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, 2015. – 224 с.
2. Калашиников В.И., Демьянова В.С., Калашиников Д.В., Махамбетова К.Н. // *Строительные материалы*, 2011. – №8. – С.25–28.
3. Очкина Н.А. // *Современные инновационные технологии подготовки инженерных кадров для горной промышленности и транспорта*, 2018. – Т.1. – №4. – С.192–197.
4. Королев Е.В., Гришина А.Н., Сатюков А.Б. // *Нанотехнологии в строительстве*, 2014. – Т.6. – №4. – С.90–103.

РАЗРАБОТКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ ЧАГИ

Р.Р. Нутфуллин

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rtr4@tpu.ru

В настоящее время большой интерес научной медицины вызывает берёзовый гриб чага, который встречается в качестве наростов в результате поражения дерева. Клинические испытания [1] препаратов из чаги, проведенные при раке IV степени показывают, что у больных без кахексии уменьшается боль, повышается аппетит, увеличивается масса тела и т.д. За счет этого чага и препараты из нее являются довольно перспективными для применения в профилактической онкологии. Но области применения данного растительного сырья значительно шире. Это и бытовое применение в виде заварки для чая, настоев, различных напитков, в рыбоводстве [2]. К сожалению, при большом количестве различных исследований и широкой области применения сырья, технология производства сложнее, чем технология производства чаёв.

Целью данного исследования является проектирование оборудования для проведения процесса экстракции чаги для медицинских и повседневных нужд.

Методика исследований. Для определения кажущейся плотности из цельных кусков гриба были вырезаны образцы кубической формы. Линейные размеры образцов замерялись с точностью 0,1 мм штангенциркулем (по ГОСТ 166-89), взвешивание проводили на лабораторных весах ВСТ-150/5-0. Образцы были замочены в воде при комнатной температуре до достижения постоянства массы. В результате исследований получены кажущиеся плотности сухих и мокрых образцов. При сравнении образцов получены коэффициенты набухания. Результаты представлены в таблице 1.

Значительный разброс в показателях, по нашему мнению, обусловлен неоднородностью свойств чаги от поверхности к внутреннему объёму. Так же, была определена насыпная плотность измельчённого сырья согласно методике [3].

Согласно требованию фармакопеи [4], чага для экстрагирования должна быть измельчена

менее 7 мм. Проведённые опыты по измельчению чаги доступными нам способами (ручное разбивание и раздавливание, помол на дробилка щековая лабораторная ШД 10) дали значительную долю (до 20% от массы измельчаемого сырья) фракции менее 1 мм. Наличие мелкой фракции усложняет процесс очистки экстракта от муты.

Был определён насыпной вес фракций чаги:

- фракция $-7 +1$, г/см³ $-0,38$;
- фракция -1 , г/см³ $-0,43$.

Дальнейшие исследования проводились с фракцией $-7+1$ мм.

В качестве лабораторной установки и прототипа для проектирования технологического оборудования использовался экстрактор Сокслета, который обладает большим рядом преимуществ по сравнению с другими подобными установками. Он обладает довольно простой конструкцией, обеспечивает высокую эффективность экстрагирования и обладает максимальной движущей силой процесса экстракции.

Для повышения качества получаемого экстракта, увеличения энерго-эффективности и снижения затрат на получение концентрата экстракта из чаги, было принято решение конструктивно объединить экстрактор и выпарной аппарат с вынесенной греющей камерой.

Обсуждение результатов. Проведены исследования сырья, определены различные свойства материала, найден прототип аппаратуры, с помощью которой можно инновационно подойти к решению данной задачи и максимально интенсифицировать процесс экстракции в промышленных масштабах.

Таблица 1. Свойства кускового сырья

Кажущаяся плотность сухого, г/см ³	Кажущаяся плотность мокрого, г/см ³	Коэффициент набухания
0,27–0,39	0,62–0,83	1,4–1,45

Список литературы

1. Шашкина М.Я. Чага в онкологии [Текст] / Шашкина М.Я., Шашкин П.Н., Сергеев А.В. // Российский биотерапевтический журнал, 2005.– Т.4.– С.59–72.
2. Кобиашвили Г.А., Савушкина С.И. Применение экстракта чаги (*Inonotus obliquus*) в период инкубации икры золотой рыбки (*Carassius auratus*) // Символ науки, 2016.– №4–3.– URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/primeneniye-ekstrakta-chagi-inonotus-obliquus-v-period-inkubatsii-ikry-zolotoy-rybki-carassius-auratus> (дата обращения: 29.02.2020).
3. ГОСТ 30046-93 (ИСО 7971-86) Зерновые. Определение насыпной плотности зерна, называемой «масса гектолитра».
4. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ.– XIV изд.– Т.4.– Москва, 2018.– 1833 с.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ α - Si_3N_4 НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧАЕМОГО В СИСТЕМЕ $\text{AlN} - \beta$ - Si_3N_4

А.С. Орехов, А.А. Дитц

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alex.orekhov94@gmail.com

Нитриды кремния и алюминия являются ковалентными соединениями, для которых характерна низкая подвижность дефектов решётки и заторможенность диффузионных процессов. Данный аспект оказывает негативное влияние на процесс уплотнения и упрочнения материалов при спекании, что в дальнейшем приводит к неудовлетворительным показателям основных свойств.

Нитрид кремния существует в трёх полиморфных модификациях: α - Si_3N_4 , β - Si_3N_4 и γ - Si_3N_4 . α -фаза при высоких температурах, будучи нагретой до жидкой фазы, переходит в β -фазу, которая превосходит её в свойствах. Образование жидкой фазы α модификации, в совокупности с последующей кристаллизацией и переходом в β модификацию, по нашему мнению, может внести существенный вклад в интенсификацию процесса уплотнения и упрочнения при спекании. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование влияния добавки α - Si_3N_4 на свойства керамики на основе AlN и β - Si_3N_4 .

В составах в качестве спекающей добавки в композите использовался оксид иттрия. Для исследования влияния добавки α - Si_3N_4 , в шихте исходной керамики заменили 10% β модификации на α . Соотношения компонентов в составах приведены в таблице 1.

Образцы получали методом полусухого прессования при удельном давлении прессования 200 МПа. Спрессованные образцы подвер-

гались обжигу при температуре 1800 °С в среде азота с выдержкой в 2 часа. После обжига определяли относительную плотность, водопоглощение, предел прочности при 3-точечном изгибе и предел прочности при сжатии (рис. 1).

С введением в составы добавки α - Si_3N_4 наблюдается падение относительной плотности и возрастание водопоглощения. Это связано с появлением жидкой фазы в виде α - Si_3N_4 , которая делает структуру подвижной, частицы скользят друг относительно друга, а образованные в результате скольжения и поворотов пустоты не заполняются твердой фазой, в результате чего происходит разрыхление структуры и снижение относительной плотности. Увеличение значения водопоглощения указывает как на разрыхление структуры, так и на увеличение количества открытых связанных пор. Благодаря появлению жидкой фазы, массоперенос осуществляется по

Таблица 1. Соотношения компонентов в экспериментальных составах

Шифр состава	Соотношение компонентов в мас., %		
	AlN	β - Si_3N_4	α - Si_3N_4
A	50	50	
B	60	40	
C	70	30	
A(α)	50	45	5
B(α)	60	36	4
C(α)	70	27	3

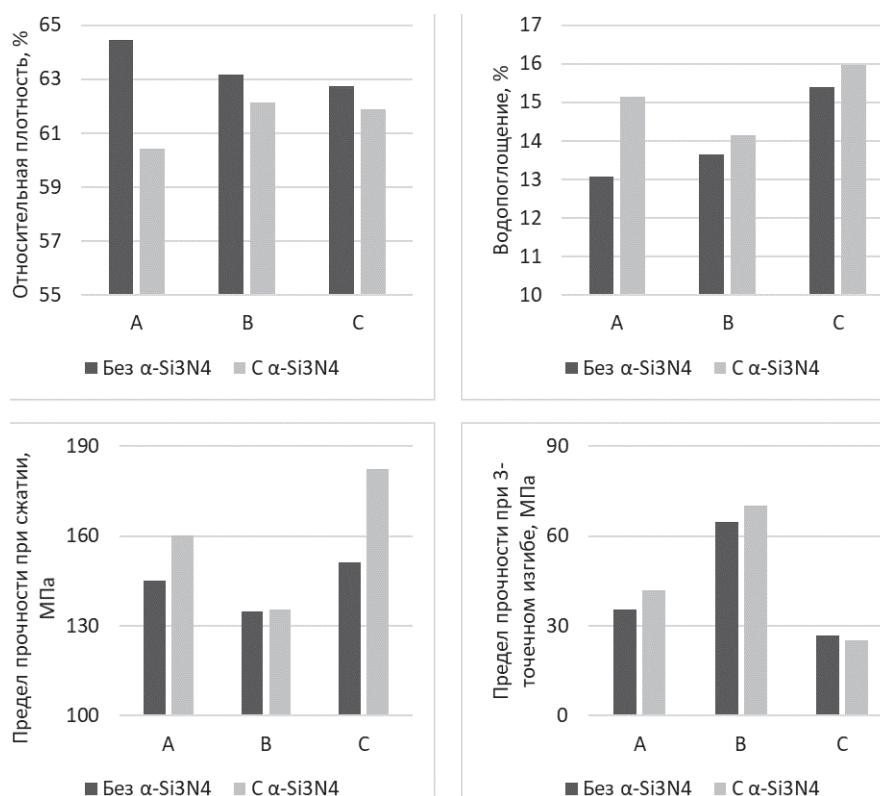


Рис. 1. Гистограммы свойств композитов

жидкофазному механизму, более мелкие поры сливаются в большие, образуя каналы из связанных пор, что приводит к увеличению значений водопоглощения.

Введение в составы α -Si₃N₄ повышает прочностные характеристики композитов. Это связано с появлением жидкой фазы α -Si₃N₄, которая способствует лучшему массопереносу в системе и интенсифицирует процессы спекания.

ИЗНОСОСТОЙКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИМИ ДОБАВКАМИ

С.С. Павлов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.А. Макаров

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, stepanahome@gmail.com

Керамика из оксида алюминия является одной из самых перспективных в отрасли конструкционных материалов. Высокая износостойкость и теплопроводность, а также электроизоляционные свойства и диэлектрическая проводимость, является основными преимуществами корундовой керамики по сравнению с другими материалами.

В данной работе в качестве исходного сырья использовали глинозем марки ГН-1 с содержанием корунда до 95%, а также четырехкомпонентную эвтектическую добавку CaO–ZnO–Al₂O₃–SiO₂. Определено оптимальное

массовое содержание добавки для мелющих тел Ш-4 и Ш-5. Также исследовано влияние добавки на структурно-чувствительные свойства материала и его микроструктуру.

Основной целью работы являлось снижение температуры спекания образцов до 1450–1550 °С при сохранении высокого уровня физико-механических свойств. Снизить температуру спекания позволяла четырехкомпонентная модифицирующая добавка, образуя жидкую фазу в процессе обжига [1, 2]. Последующее охлаждение способствовало получению плотного мелкокристаллического материала.

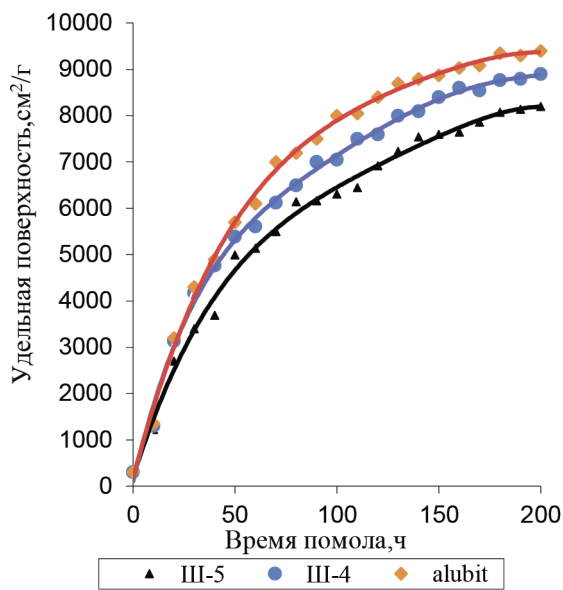


Рис. 1. Динамика измельчения кварцевого песка мелющими телами Ш-4, Ш-5 и Alubit

Исследования износостойкости и микроструктуры проводили на образцах в виде цилиндров $\varnothing=24$ мм, $h=24$ мм и балочек размером $40\times 6\times 4$ мм. Данные изделия формовали одноосным двусторонним полусухим прессованием при давлении 100 МПа. Далее производили обжиг в воздушной среде. Наилучшие образцы обладали относительной плотностью 98% и температурной спекания 1500 °С.

Динамику измельчения анализировали на самостоятельно изготовленных мелющих телах Ш-4 и Ш-5, отличающихся компонентным составом добавок, а также на иностранном аналоге Alubit путем истирания кварцевого песка и электроплавленного корунда (рис. 1, 2). В результате

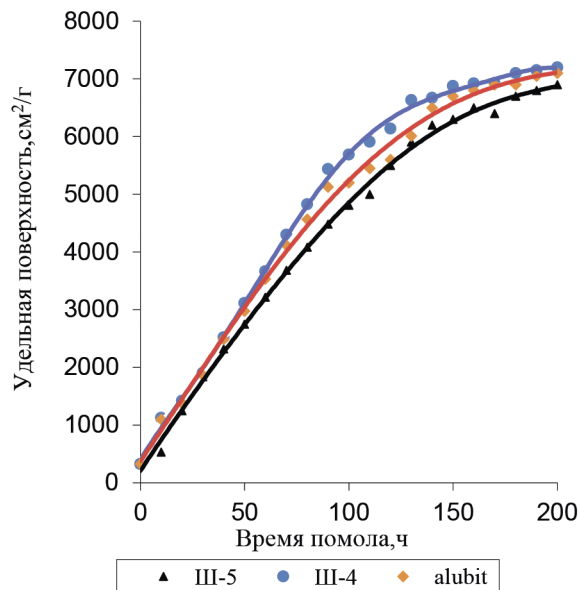


Рис. 2. Динамика измельчения электроплавленного корунда мелющими телами Ш-4, Ш-5 и Alubit

эксперимента установлено, что максимальная удельная поверхность наблюдается при измельчении мелющими телами Alubit (~9400 см²/г). Для наилучшего из разработанных материалов она составляет (~8900 см²/г).

В случае с электроплавленным корундом, максимальная удельная поверхность наблюдается при измельчении мелющими телами, изготовленными из состава Ш-4 (~7100 см²/г).

Таким образом, был разработан материал с температурой спекания 1550 °С, средней плотностью 3,57 г/см³ и закрытой пористостью ~2,0%. Анализ измельчения электроплавленного корунда показал, что разработанный материал Ш-4 не уступает иностранному аналогу Alubit.

Список литературы

1. Макаров Н.А., Евтеев А.А., Лемешев Д.О., Житнюк С.В. Расчет оптимальных режимов обжига керамики на основе оксидов циркония и алюминия // *Стекло и керамика*, 2014.– №8.– С.15–21.
2. Макаров Н.А., Евтеев А.А., Лемешев Д.О. Особенности спекания керамики в системе оксид алюминия – диоксид циркония с добавками эвтектических составов // *Техника и технология силикатов*, 2013.– №4.– С.2–8.

КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 4-ТИОКСО[1,3,5]ОКСАДИАЗОЦИНОВ И ПИРИМИДИН- 2-ТИОНОВ С ХЛОРИДОМ МЕДИ(I)

И.В. Парфенова, Д.А. Волкова
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузовлев

Тюменский государственный университет
625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 6, irinaparfenova1999@gmail.com

В существующей научной литературе на сегодняшний день координационным соединениям пириимидин-2-тионов и оксадиазоцинов уделяется незаслуженно мало внимания. Выбор данных органических веществ в качестве лигандов для соответствующих комплексов обусловлен широким спектром их биологического применения. Вещества данных классов проявляют противоопухолевую, противовирусную [1], антигипертензивную, антиаритмическую активность [2]. Координация S-донорных соединений с солями меди ключевым образом изменяет их физические, химические и биологические свойства [3].

Лиганды были синтезированы трехкомпонентной конденсацией по типу реакции Биджинелли. Синтез комплексов проводили по следующей схеме: хлорид меди(I) перевели в более лабильный и растворимый ацетонитрильный комплекс, далее, путем замещения молекулы ацетонитрила на молекулы 4-тиоксо[1,3,5]оксадиазоцина или пириимидин-2-тиона, получали

целевые комплексы в виде желтых стекловидных или порошкообразных осадков.

Образование координационных соединений было подтверждено методами ИК-, УФ-, ЯМР-спектроскопии. Были выращены кристаллы, пригодные для рентгеноструктурного анализа. Комплексы меди(I) имеют координационное число три и тригональную геометрию.

Изучена биологическая активность полученных соединений. В ходе исследования оценивалась их способность ингибировать биоллюминес-

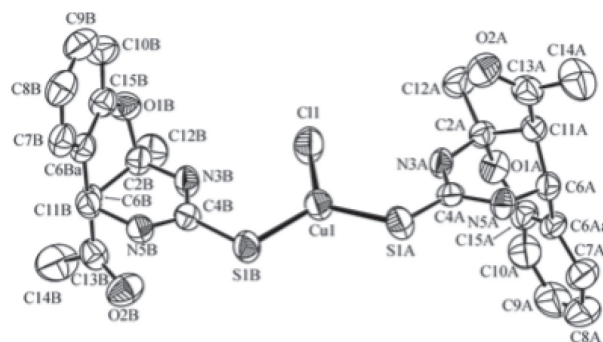
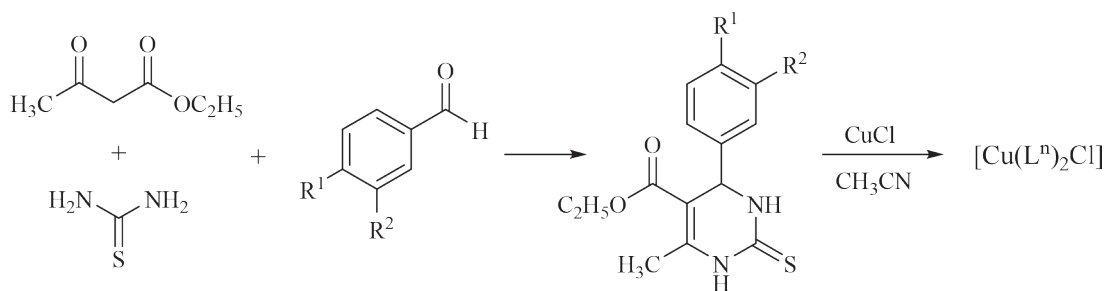
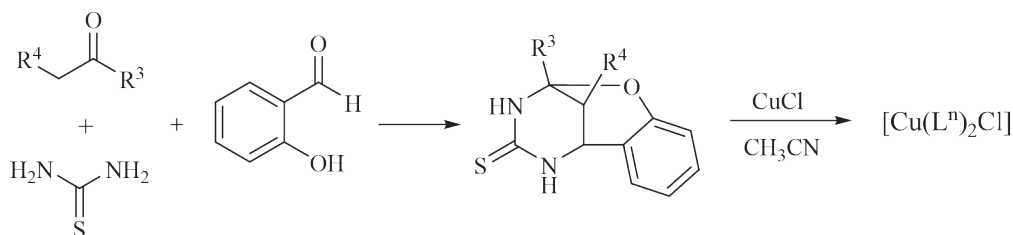


Рис. 1. Молекулярная структура $[Cu(L^5)_2Cl]$



L^1 : $R^1=H$, $R^2=NO_2$; L^2 : $R^1=OCH_3$, $R^2=H$; L^3 : $R^1=N(CH_3)_2$, $R^2=H$; L^4 : $R^1=F$, $R^2=H$



L^5 : $R^3=CH_3$, $R^4=C(O)CH_3$; L^6 : $R^3=CH_3$, $R^4=C(O)OC_2H_5$; L^7 : $R^3+R^4=(-CH_2)_4$

Схема 1. Схема синтеза органических соединений и комплексов меди(I) на их основе

ценцию бактериального репортерного штамма *Escherichia coli* K12 TG1 *lac::luxCDABE*. Сам хлорид меди(I), как и исходные лиганды, не проявили значительной биологической активности,

в то же время комплексные соединения проявляют выраженную антибактериальную активность при минимальной ингибирующей концентрации от 16 до 45 мкг/мл.

Список литературы

1. González-Ballesteros N., Pérez-Álvarez D., Rodríguez-Argüelles M. C., Henriques M. S. C., Paixão J. A., Prado-López S. // *Polyhedron*, 2016.– 119.– 112–119.
2. Papazoglou I., Cox P.J., Hatzidimitriou A.G., Kokotidou C., Choli-Papadopoulou T., Aslanidis P. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2014.– 78.– 383–391.
3. Santini C., Pellei M., Gandin V., Porchia M., Tisato F., Marzano C. // *Chem. Rev.*, 2013.– 114.– 815–862.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТАМПОНАЖНЫХ РАСТВОРОВ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

А.Е. Попова, В.В. Кабанова

Научный руководитель – профессор О.В. Казьмина

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

Тампонажные растворы повышенной плотности применяются при цементировании нефтяных и буровых скважин в условиях высоких пластовых давлений и температур. С этой целью в цементные растворы добавляют утяжелители, такой раствор имеет плотность свыше 1,9 г/см³. Качество утяжелителя цементных растворов оценивают по таким показателям, как удельная поверхность, плотность, отсутствие водопотребных добавок и гранулометрический состав. Для получения цементных растворов высокой плотности, необходимо, чтобы утяжелитель имел определенную удельную поверхность и был без примесей [1]. С этой целью используют различные материалы, например, феррофосфор, плотность которого составляет 7,69 г/см³ [2].

В ряде работ показана эффективность применения для этих целей различных утяжелителей, в частности немолотого кварцевого песка или магнетита [3]. Магнетит обладает более высокой плотностью, чем кварцевый песок, и

поэтому обеспечивает большее утяжеление тампонажного раствора.

В данной работе в качестве утяжелителя рассмотрен продукт, полученный путем выделения магнитной фракции из золошлаковых отходов (далее магнетит). В таблице 1 приведены некоторые характеристики рассматриваемого утяжелителя.

В ходе эксперимента установлен максимальный процент добавки утяжелителя, при котором плотность тампонажного материала соответствует требованиям ГОСТ 1581-96 и отвечает марке портландцемента с утяжелителем (ПЦТ III-Ут1): 60 % магнетитового утяжелителя к 40 % ПЦТ 1-G-CC-1 при В/Ц=0,32. При содержании утяжелителя в количестве 70 % и максимально пониженном водоцементном соотношении – 0,3, плотность материала составляет 2,2 г/см³, что соответствует марке (ПЦТ III-Ут2) [3].

Полученный цементный раствор марки ПЦТ III-Ут2 имеет недостаточную седиментационную устойчивость, что подтверждается большим во-

Таблица 1. Физические характеристики магнетитового утяжелителя

Показатель	Размерность	Нормативные требования	Результаты испытаний
Массовая доля общего железа	%	30–47	32,4
Насыпная плотность	кг/м ³	1 800–1 920	1 870
Крупность, не более	мм	0,5	соответствует
Содержание магнитной фракции, не менее	%	90	92,6
Массовая доля влаги, не более	%	10,5	0,7

доотделением – 18 мл (норма < 10,0 мл). Данное обстоятельство обусловлено низкой гидрофильностью частиц. Кроме того, экспериментально установлено длительное время загустевания – более 6 ч, что превышает значения ГОСТ и среднестатистическое время цементирования – 5 ч. При проверке сходимости результатов испытаний было выявлено, что плотность образцов тампонажного раствора с одним и тем же содержанием утяжелителя расходится в диапазоне $\pm 0,05$ г/см³, что указывает на непостоянство насыпной плотности утяжелителя. Это не

влияет на иные характеристики тампонажного материала.

Таким образом, цементный камень, полученный с добавлением магнетитового утяжелителя в количестве 60%, характеризуется повышенными прочностными свойствами, превышающими регламентируемые значения ГОСТ 1581-96, что дает возможность использования данного материала в качестве утяжеляющего наполнителя для тампонажных материалов, используемых при цементировании нефтяных и газовых скважин с повышенным пластовым давлением.

Список литературы

1. Булатов А.И., Данюшевский В.С. Тампонажные материалы. Учебное пособие для вузов. – М.: Недра, 1987. – 280 с.
2. Рязанов Я.А. Энциклопедия по буровым растворам. – Оренбург, М.: Летопись, 1995. – 230 с.
3. А.Г. Гурджиев Тампонажные растворы повышенной плотности // Бурение и нефтью, 2009. – №5. – С.40–41.
4. Исачев Л.М. Промывочные жидкости и тампонажные смеси. Учебник для вузов. – М.: Недра, 2013. – 310 с.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ГЕТЕРОФАЗНОЙ КОНВЕРСИИ K_2ZrF_6 В ГИДРОКСИД ЦИРКОНИЯ И ЕГО ТЕРМОЭВОЛЮЦИЮ

Пьяе Пьо

Наручные руководители – к.х.н., доцент А.В. Жуков; д.х.н., профессор С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, ruaerphyo881@gmail.com

Особый интерес к получению низкотемпературного метастабильного тетрагонального диоксида циркония обусловлен его применением в целом ряде областей современной науки и техники (конструкционные и ионообменные материалы, электроника, селективные адсорбенты, газоанализаторы, носители катализаторов и др.). Как правило, низкотемпературный метастабильный t-ZrO₂ получают термолизом гидроксида циркония, в частности, синтезированного методом гетерофазной конверсии из различных исходных соединений циркония [1].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния условий гетерофазной конверсии гексафтороцирконата калия K₂ZrF₆ растворами КОН в гидроксид циркония и его термоэволюцию.

Гексафтороцирконат калия контактировали с раствором 2,7М КОН (25 °С) в течение 5–120 мин (τ_k) в режиме, исключающем разрушение кристаллов. Продукт ГК промывали многократно водой, высушивали и подвергали термообработке при температуре 700 °С (дли-

тельность изотермической выдержки 2 ч). Продукт ГК и его термоэволюции изучали методом РФА.

Анализ дифрактограмм показал, что наряду с метастабильным t-ZrO₂ (>90%) в образцах, время контактирования фаз которых превышало 90 мин, в них присутствуют и другие фазы

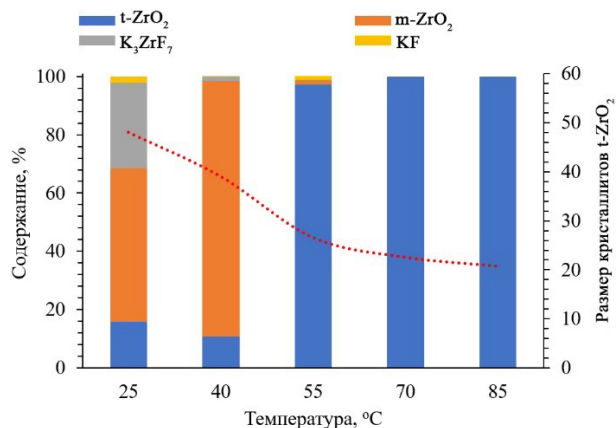


Рис. 1. Влияние температуры ГК на фазовый состав продуктов термообработки при 700 °С гидроксидов и размер кристаллитов t-ZrO₂

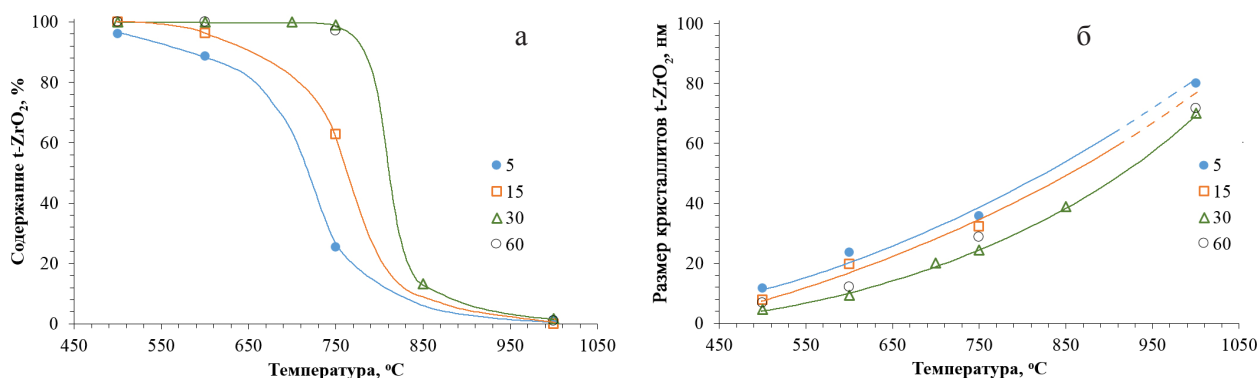


Рис. 2. Влияние температуры термообработки на содержание (а) и размер кристаллитов (б) $t\text{-ZrO}_2$ ($m\text{-ZrO}_2$ – 4%, K_3ZrF_7 – 1% и KF – 2%). Монофазный продукт был получен интенсификацией процесса конверсии. Увеличение температуры раствора KOH до 55 °C привело к исчезновению фазы K_3ZrF_7 и уменьшению содержания $m\text{-ZrO}_2$. Монофазный $t\text{-ZrO}_2$ получен при обработке K_2ZrF_6 раствором KOH при 85 °C. При повышении температуры раствора с 25 до 85 °C размер кристаллитов $t\text{-ZrO}_2$ снижается более чем в 2 раза (с 48 до 21 нм) (рис. 1).

Метастабильный тетрагональный диоксид циркония, полученный из гидроксида с $\tau_k=30$ мин, является устойчивым вплоть до

750 °C (~99% $t\text{-ZrO}_2$), свыше которой наблюдается резкое снижение его содержания (вплоть до 13% при 850 °C) (рис. 2, а).

Уменьшение длительности ГК и увеличение температуры термообработки приводит к росту размеров кристаллитов (рис. 2, б).

Таким образом, контактирование в течение 30 мин гексафтороцирконата калия с раствором 2,7М KOH , нагретым до 85 °C, обеспечивает получение рентгеноаморфного гидроксида циркония, термообработка которого при 700 °C приводит к кристаллизации метастабильного $t\text{-ZrO}_2$ с размером кристаллитов ~20 нм.

Список литературы

1. Жуков А.В., Чижевская С.В., Пьяе Пью., Панов В.А. Гетерофазный синтез гидроксида циркония из оксихлорида циркония // Неор-

ганические материалы, 2019.– Т.55.– №10.– С.1051–1058.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МДО-ПОКРЫТИЙ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ В РАЗЛИЧНЫХ АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Д.В. Раводина, В.А. Вершинников, М.О. Солодушкин
Научные руководители – к.т.н., доцент А.В. Гирн;
к.б.н., доцент М.В. Чижевская; к.х.н., доцент В.А. Миронова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, chizhevskay_mv@list.ru

Титан и его сплавы, благодаря повышенной коррозионной стойкости в атмосферных условиях и специфичностью ряда физико-химических свойств, являются в настоящее время перспективными материалами, применяемыми в различных областях. Микродуговое оксидирование (МДО) является перспективным процессом получения защитных покрытий на деталях машин и механизмов работающих в условиях изнашивания и присутствии агрессивных сред [1–3].

Актуальность исследования состоит в том, что коррозионная стойкость МДО покрытий титановых сплавов недостаточно изучена, в отличие от покрытий, используемых для алюминиевых сплавов [4].

Для проведения коррозионных испытаний были использованы образцы титановых сплавов марок ОТ-4 и ВТ-6, размерами 40×20 мм. Нанесение покрытий на титан марки ВТ-6 проводили в двух электролитах (№1 – $\text{KOH}+\text{Na}_2\text{SiO}_3$;

Таблица 1. Коэффициент коррозии МДО-покрытий титановых сплавов

Сплавы	BT-1			OT-4		
	Состав электролита для МДО					
	Без покрытия	KOH+Na ₂ SiO ₃	Na ₂ HPO ₄	Без покрытия	KOH+Na ₂ SiO ₃	Na ₂ HPO ₄
	Средняя толщина МДО-покрытия					
Коррозионные среды		25,8 мкм	21,57 мкм		24,41 мкм	24,2 мкм
H ₂ SO ₄ (конц.)	0,212	0,091	0,054	0,152	0,170	0,089
H ₂ SO ₄ (1 н)	0,0227	0,0006	0,005	0,022	0,0006	0,005
HCl (конц.)	0,605	0,505	0,006	0,465	0,421	0,3
HCl (1 н)	0,0003	0,0005	0,002	0,0004	0,0005	0,003
Na(OH) (1 н)	0,0004	0,002	0,0	0,0004	0,002	0,0

№2 – Na₂HPO₄). На титан марки OT-4 наносили покрытие в электролите KOH+Na₂SiO₃ (№3). Формирование покрытий производилось на установке ИАТ-Т. Покрытия наносили на следующих режимах МДО: плотность тока 35 А/дм²; продолжительность оксидирования 5 мин. На полученных образцах с покрытиями была измерена толщина полученного слоя (табл. 1).

Дальнейшие исследования полученных образцов были направлены на испытание коррозионной стойкости в химически агрессивных средах. В качестве агентов коррозии были выбраны растворы веществ, обладающие различной химической активностью: 1н раствор гидроксида натрия, концентрированная серная кислота (80%), 1н раствор серной кислоты, концентрированная соляная кислота (30%), 1н раствор соляной кислоты. Экспозиция образцов в средах проводилась в течении 5 дней, при стандартной температуре (25 °С).

Список литературы

1. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. – М.: Химия, 1975. – 816 с.
2. Гордиенко П.С., Гнеденков С.В. Микродуговое оксидирование титана и его сплавов. – Владивосток: Дальнаука, 1997. – 185 с.
3. Раводина Д.В., Трушкина Т.В., Михеев А.Е., Гирн А.В., Хоменко И.И. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титановых сплавах // Вестник СибГАУ, 2014. – №5(57). – С.180–186.
4. Трушкина Т.В., Гирн А.В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий в агрессивных средах // Вестник СибГАУ, 2014. – №1(53). – С.179–184.
5. ГОСТ 27597-88. Изделия электронной техники. Метод оценки коррозионной стойкости. – М.: Стандартинформ, 2006.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБЛАСТЕЙ ПИТТИНГООБРАЗОВАНИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т

Ш. Ражабов

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.С. Виноградова

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, vsvet@kstu.ru*

Аустенитные нержавеющие стали широко используются в различных областях промышленности – атомная, автомобильная, нефтегазовая, машиностроительная и т.д. [1].

Нержавеющие стали представляют собой сплавы железа и хрома с добавлением других легирующих элементов (Fe–Cr; Fe–Cr–C; Fe–Cr–Ni), используемых для модификации их структуры и свойств. Обычно в качестве легирующего элемента используют 12%-й хром [2]. В присутствии кислорода самопроизвольно образуется слой оксида хрома, стабильность которого может быть ограничена неорганическими включениями, что вызывает механическое или химическое ухудшение свойств сплава в зависимости от условий эксплуатации [3].

Питтинговая коррозия нержавеющих сталей протекает в результате локализованного растворения, которое начинается с пробоя пассивной оксидной пленки. Этот участок действует как анодная зона по сравнению с неповрежденной поверхностью (катодная зона). Чем больше разность потенциалов между анодом и катодом, тем больше плотность тока коррозии и быстрее происходит процесс питтингообразования. В растущих питтингах – элементах концентрации напряжений – при определенных условиях может развиваться коррозионное растрескивание под напряжением.

Цель работы заключалась в исследовании электрохимических характеристик областей питтингообразования для стали 12Х18Н10Т методом электрохимической импедансной спектроскопии на основе определения значений электрических параметров эквивалентной схемы.

Для определения значений электрических параметров состояния поверхности при различных стадиях питтинговой коррозии методом электрохимической импедансной спектроскопии предложено смещать значение потенциала в пределах дополнительного потенциодинамического базиса питтингостойкости, т.к. потенциодинамический потенциал питтингообразования

наиболее чувствителен к изменениям состояния поверхности по сравнению с другими характеристическими потенциалами.

Импедансная диаграмма для стали 12Х18Н10Т состоит из ряда импедансных спектров, каждый из которых оценивался для соответствующего смещения потенциала. Годограф импеданса, соответствующий пассивному состоянию, принимает форму прямых линий, расположенных под углом к действительным осям импеданса. Импедансные спектры отражают процесс роста метастабильных питтингов, а различие форм импедансных спектров вызвано тем, что рост питтингов сопровождается увеличением скорости процесса коррозии внутри них. Импедансные спектры в области развития стабильных питтингов принимают форму полукругов.

Для описания поведения системы на границе пассивного и локально-активного состояния поверхности, согласно литературным данным [4] была выбрана электрическая эквивалентная схема. Она включает в себя совокупность элементов, отражающих наличие пассивной поверхности электрода вне питтингов и активной поверхности внутри развивающихся питтингов. Для оценки схемы на ее пригодность для моделирования экспериментальных спектров импеданса использовали рассчитанный критерий $\chi^2 = 1,125 \cdot 10^{-5}$. Исходя из условия $\chi_{кр}^2 < 10^{-3}$ эквивалентную схему можно считать удовлетворительной.

Таким образом, по результатам исследования определены электрохимические параметры эквивалентной схемы – сопротивление раствора; емкость двойного электрического слоя; постоянный фазовый элемент; сопротивление переноса заряда; сопротивление пассивной пленки. Установлены зависимости их изменения от потенциала в пределах потенциодинамического базиса питтингостойкости. Динамика перехода из пассивного состояния в состояние роста устойчивого питтинга подтверждается результатами металлографических исследований поверхности стали.

Список литературы

1. McGuire M.F., et al., *Austenitic Stainless Steels, in Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), 2001.– Elsevier: Oxford.– P.406–410.*
2. Davis J.R., *Alloy digest sourcebook: stainless steels, 2000: ASM International.*
3. Fontana M.G., *Corrosion Engineering, 3/E, 2005: Tata McGraw-Hill Education.*
4. Kocijan, A. *Electrochemical and XPS studies of the passive film formed on stainless steels in borate buffer and chloride solutions / A. Kocijan, Č. Donik, M. Jenko // Corros. Sci., 2007.– V.49.– №5.– P.2083.*

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА НАТРИЯ НА ПОТЕНЦИАЛ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ РАСТВОРА ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

И.А. Рогова

Научные руководители – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин; к.т.н., доцент О.И. Налесник

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, inna.aleksenko92@mail.ru

Химически осажденные никель-фосфорные покрытия обладают рядом ценных свойств. При этом, процесс химического никелирования характеризуется низкой скоростью и высоким расходом компонентов раствора, что ограничивает его использование.

Процесс химического никелирования протекает при постоянном стационарном потенциале, равном – 0,48 В. Погружение алюминиевой пластины, покрытой цинковым подслоем, сопровождается ростом потенциала от – 0,90 В до – 0,48 В за счет самопроизвольного замещения цинкового подслоя (являющегося активатором процесса) на контактный никелевый слой. Данный процесс протекает быстро, и в течение нескольких секунд эксперимента цинк полностью сменяется на никель.

Разработанный ранее способ совместного химического и электрохимического никелирования позволяет получать покрытия с заданными физико-химическими характеристиками за счет катодного смещения потенциала [2]. При этом, невозможно точно установить, какой из процессов приводит к увеличению скорости осаждения никелевого покрытия. Таким образом, было проведено исследование влияния химической и электрохимической составляющей процесса на состав покрытий, полученных способом совместного нанесения никеля из раствора химического никелирования. При этом появилась необходимость использования раствора электролита никелирования без гипофосфита натрия с целью исключения протекания химического осаждения никеля. Отсутствие основного ком-

понента способствовало тому, что процесс электрохимического осаждения протекал при потенциале – 0,44 В. Так как данный потенциал на четыре сотых меньше потенциала, при котором идет совместный процесс, было решено использовать добавку, которая не будет влиять на качество получаемого покрытия. Следовательно, целью данной работы было установление зависимости влияния концентрации хлорида натрия на потенциал восстановления никеля из раствора химического никелирования

Исходя из состава электролита, была выбрана соль хлорида натрия, так как для стабилизации рН раствора используются гидроксид натрия и уксусная кислота. Проведя расчет, было установлено, что раствор гипофосфита натрия обладает большей сопротивляемостью, чем раствор хлорида натрия в два раза. Основываясь на этих данных и проведя расчет через концентрацию было найдено необходимое количество хлорида натрия равное 0,19 моль/л. Приготовив раствор с необходимыми компонентами и замерив потенциал, при котором ведется восстановление никеля

Таблица 1. Зависимость концентрации хлорида натрия на потенциал восстановления никеля

Концентрация хлорида натрия, моль/л	Потенциал восстановления, В
0,19	–0,98
0,10	–0,68
0,05	–0,58
0,03	–0,50
0,02	–0,48

ля, получили значение – 0,98 В. Следовательно, был сделан вывод о том, что влияние хлорида натрия на потенциал больше чем у гипофосфита, а следовательно, количество, необходимое для поддержания потенциала восстановления, необходимо подбирать вручную. В таблице 1 представлены результаты подбора.

Список литературы

1. Рогова И.А., Ильин А.П., Налесник О.И., Матренин С.В. Влияние смещения стационарного потенциала алюминиевой поверхности на свойства никель-фосфорных покры-

тия // *Izvestiya Tomskogo Politehnicheskogo Universiteta Inzining Georesursoy*, 2019.– Т.330.– №10.– С.209–215.

ВЫСОКОПРЕЛОМЛЯЮЩИЕ СТЕКЛА В СИСТЕМЕ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$

Н.А. Романов, Р.О. Алексеев, В.И. Савинков
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Сигаев

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, rotur87@yandex.ru

Актуальной задачей оптического материаловедения является разработка новых высокопреломляющих стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов. Основным редкоземельным компонентом, используемым при разработке высокопреломляющих оптических стекол, является оксид лантана, который используют прежде всего для получения высокого показателя преломления и высокого коэффициента дисперсии [1].

Анализ научной и патентной литературы показывает, что в целях получения оптических стекол с уникальным сочетанием оптических характеристик необходимо использовать в составе максимальное количество нестеклообразующих оксидов. Однако для подобных составов характерно явление фазового разделения, и поэтому сохраняется актуальность в проведении трудоемких работ по отысканию оптимальных соотношений компонентов в многокомпонентных системах.

В данной работе представлены высокопреломляющие стекла системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nb}_2\text{O}_5\text{--B}_2\text{O}_3$ с высокими концентрациями нестеклообразующих оксидов. По результатам серий синтезов в тиглях объемом 50 мл установлены границы устойчивого стеклообразования (в мол.%): (20–30) La_2O_3 , (0–32) Nb_2O_5 , (47–78) B_2O_3 . Значительную область в системе занимает область стабильной ликвиации, что согласуется с резуль-

татами исследований лантаноборатных стекол [2–5].

В зависимости от содержания основных компонентов, стекла внутри области стеклообразования характеризуются значениями показателя преломления и плотности в пределах 1,69–1,99 и 4,1–4,61 г/см³ соответственно. Стекла обладают высоким коэффициентом пропускания в видимой и ближней ИК области.

Зависимость показателя преломления от содержания компонентов системе представлена на рисунке 1, из которого следует вывод о неравномерном увеличении показателя преломления

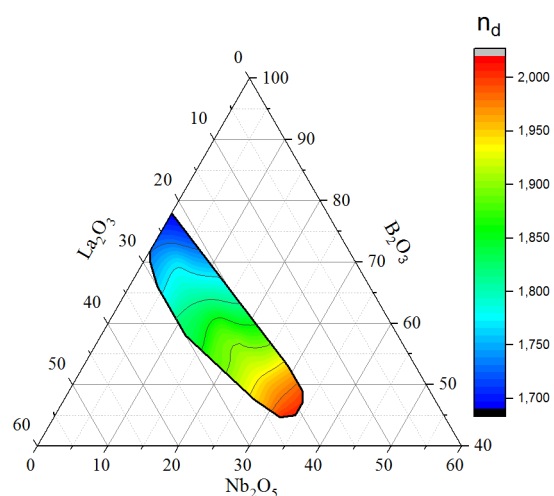


Рис. 1. Изолинии распределения показателя преломления в области стеклообразования

при некоторых соотношениях компонентов, что, вероятно, связано со структурными изменениями. Ниобий при содержании свыше 15 мол. % включается в структуру стекла в виде пар октаэдров NbO_6 , встраиваясь в борокислородных тетраэдрический каркас. При увеличении содержания оксида лантана с 20 мол. % связи между октаэдрами NbO_6 постепенно минимизируются.

Таким образом, изменяя соотношения компонентов в составе можно проводить синтез

стекла с различными значениями показателя преломления и плотности в вышеописанных пределах. Невысокая плотность материала в совокупности с разработанной методикой синтеза после дальнейшей модификации позволит получить востребованный высокопреломляющий оптический материал для оптических систем с лимитированной массой: аппаратов дистанционного зондирования земли, устройств «чтения-записи» и др.

Список литературы

1. Riker L.W. *The use of rare earths in glass compositions*, 1981.
2. Wu J., Stebbins J.F. *Cation field strength effects on boron coordination in binary borate glasses // Journal of the American Ceramic Society*, 2014. – V.97. – №9. – P.2794–2801.
3. Chakraborty I.N. et al. *Structure-property relations in lanthanide borate glasses // Journal of the American Ceramic Society*, 1985. – V.68. – №7. – P.368–371.
4. Dyamant I., Korin E., Hormadaly J. *Thermal and some physical properties of glasses in the La_2O_3 – CaO – B_2O_3 ternary system // Journal of non-crystalline solids*, 2008. – V.354. – №27. – P.3135–3141.
5. De Araujo A.C.V. et al. *Luminescence and properties of La_2O_3 – B_2O_3 – M_2O_5 : Ln (M=Nb(V) or Ta(V)) and La_2O_3 – B_2O_3 – M_2O_5 – $\text{PbO}/\text{Bi}_2\text{O}_3$ glasses // Journal of alloys and compounds*, 1998. – V.275. – P.738–741.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИОПСИДА ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

А.И. Сагун

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.М. Погребенков

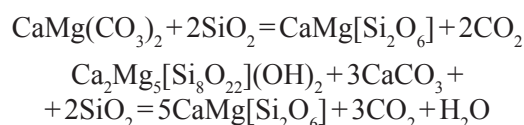
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ais43@yandex.ru

Введение. Диопсид – минерал, относящийся к группе пироксенов, обладающий относительно высокими диэлектрическими и прочностными характеристиками, позволяющими использовать его в качестве основной кристаллической фазы для различных изделий керамической промышленности. В работах [1–3] предлагалось использование природного диопсида для производства изделий строительной, бытовой и технической керамики. В регионах, не обладающих месторождениями диопсида, возможно использование местного природного сырья для уменьшения затрат на транспортировку сырья. Доломитовые и тремолитовые породы потенциально могут быть использованы для производства керамических изделий с кристаллической фазой диопсида, что позволит повысить экономическую эффективность выпуска такой продукции. Поэтому исследования процессов фазообразования при синтезе диопсида из смесей на основе природного доломита и тремолита являются актуальными.

Цель работы. Исследование процессов фазообразования при синтезе диопсида из доломита и тремолита.

Методика проведения работы. В качестве исходных материалов для синтеза диопсида были использованы доломит заиграевский, тремолит алгуйский, песок кумакский, мел технический МТД-2 по ТУ 5743-008-05120542-96.

Материалы измельчались в шаровых мельницах корундовыми мелющими телами до полного прохождения через сито №0063. Составы шихт (таблица 1) были составлены согласно стехиометрическим соотношениям по уравнениям реакций:



Обжиг смесей проводился в лабораторной электропечи с карбидокремниевыми нагревателями в диапазоне температур от 900 до 1300 °С с

Таблица 1. Компонентный состав исследуемых шихт

Шихта	Массовое содержание сырьевых материалов, % мас.			
	Доломит	Тремолит	Мел	Песок
1	60,53	–	–	39,47
2	–	65,90	24,35	9,75

шагом в 100 °С, с выдержкой при максимальной температуре в течение 30, 60 и 120 минут. Фазовый состав образцов был исследован на дифрактометре ДРОН-3М (CuK α -излучение).

Результаты. Образование диопсида в диапазоне температур обжига 900–1200 °С протекает с низкой интенсивностью: незначительное количество диопсида появляется при обжиге смесей при 1200 °С (выдержка – 2 часа). Более интенсивно образование диопсида протекает при температуре 1300 °С (таблица 2).

В результате обжига смеси на основе доломита сначала образуется окерманит

Таблица 2. Фазовый состав обожженных смесей

Вид смеси	Время выдержки, минуты		
	30	60	120
Смесь на основе доломита	Кварц, окерманит, диопсид	Диопсид, окерманит	Диопсид
Смесь на основе тремолита	Диопсид, кварц	Диопсид	Диопсид

Ca₂Mg[Si₂O₇], как минерала с более простой структурой диортосиликата. При увеличении времени выдержки окерманит взаимодействует с другими компонентами системы (кварц, остаточный оксид магния при декарбонизации доломита) с образованием диопсида.

Синтез диопсида из тремолита проходит легко вследствие кратности структуры диопсида структуре тремолита [3]. Это объясняется тем, что структура тремолита состоит из амфиболовых лент [Si₈O₂₂], которые представляют собой сдвоенные пироксеновые цепочки [Si₂O₆].

Список литературы

1. Верещагин В.И. и др. Диопсидовые породы – универсальное сырье для производства керамических и других силикатных материалов // *Промышленность строительных материалов. Керамическая промышленность*, 1992. – Вып.2. – 60 с.
2. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Фомина Н.П., Соколова Э.А. // *Стекло и керамика*, 1987. – №11. – 4.
3. Усов П.Г., Коновалова З.С., Верещагин В.И. // *Известия Томского политехнического института*, 1975. – 259. – 3.
4. Усов П.Г., Верещагин В.И., Цимбалюк Е.П. // *Известия Томского политехнического института*, 1975. – 6.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТНЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И ЦИНКА(II) С НИКОТИНАМИДОМ

В.А. Санникова

Научный руководитель – д.х.н. Т.Г. Черкасова

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя 28

Изучение комплексов переходных 3d-металлов с никотинамидом обусловлено возможностью получения соединений с разной структурой, комплексов ионного или полимерного типов, поскольку этот лиганд имеет три потенциальных донорных атома: азот пиридинового

кольца, азот аминогруппы и кислород карбонильной группы [1].

В настоящей работе описаны результаты термического исследования соединений [M(NA)₂(H₂O)₄]SiF₆•2H₂O, где M²⁺=Co(I),

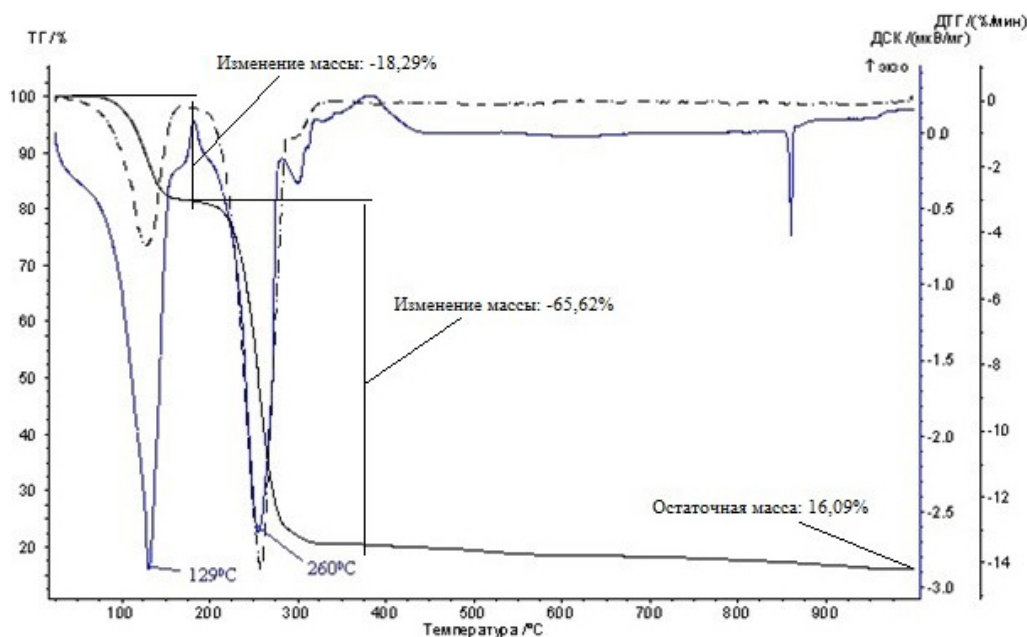


Рис. 1. Кривые термического разложения соединения IV на воздухе

Таблица 1. Результаты термического анализа комплексов I–IV

Соединение	атмосфера	температура потери воды, °С	температура потери гексафторосиликат-аниона и никотинамида, °С	Остаточная масса, %
I	воздух	150	270	17,5
	азот	156	281	15,1
II	воздух	134, 160	258, 293	16
	азот	142, 169	251, 299	13,3
III	воздух	173	270	21,2
	азот	172	272	15,9
IV	воздух	129	260	16,1
		132	267	13,8

Ni(II), Zn(III), NA=C₆H₆N₂O – никотинамид; [Cu(NA)₂(SiF₆)(H₂O)₂]·2H₂O (IV).

Полученные комплексы I–IV устойчивы при хранении на воздухе. При обезвоживании соединение I изменяет необратимо окраску от розовой до темно-фиолетовой, соединение II – от голубой до светло-зеленой, соединение III – от синей до светло-голубой.

Термическая деструкция соединений I–IV протекает в два этапа. Первый связан с потерей воды из координационной сферы комплексов, которая удаляется в температурном интервале 129–173 °С. Максимальная температура обезвоживания – 173 °С наблюдается в комплексе III, поскольку прочность связи металл-лиганд выше, чем в других соединениях за счет полимерного строения координационного соединения. Минимальная температура потери воды 129 °С в комплексе IV связана с завершенностью

3d-подуровня иона Zn²⁺, поскольку комплексообразование у катиона Zn²⁺ не сопровождается эффектом стабилизации полем лигандов [2]. Температура удаления воды из координационной сферы комплекса II больше (160 °С), чем комплекса I (150 °С), поскольку прочность координационной связи металл-лиганд выше в соединении II, это связано с тем, что радиус атома никеля (r=124 пм) меньше радиуса атома кобальта (r=125 пм).

Второй этап связан с разрушением связей в комплексах I–IV: разложением никотинамида и гексафторосиликат-аниона. На этой стадии для всех соединений характерна максимальная скорость потери массы в интервале температур 258–293 °С (рис. 1., табл. 1).

В атмосфере азота полученные комплексы разлагаются при более высоких температурах. Остаточные массы после прокаливания коор-

динационных соединений в атмосфере воздуха больше, чем в атмосфере азота (табл. 1).

Изучение кривых ТГ и ДТА соединений I–V позволило определить термическую устой-

чивость и наиболее вероятную последовательность процессов разложения соединений.

Список литературы

1. Т.В. Кокшарова, И.С. Гриценко, С.В. Курандо, Т.В. Мандзий // *Вісник ОНУ*, 2009.– Т.14.– №12.– С.91.
2. Гринвуд Н. *Химия элементов: в 2 т. Т.2* / Н. Гринвуд, А. Эрншо.– М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008.– 670 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ФАЗЫ $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$

К.Ж. Сейтбекова, Ж.И. Турсинова, М.Р. Абдраймова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.М. Матаев

Казахский национальный женский педагогический университет
 050000, Казахстан, г. Алматы, ул.Айтеке би 99, karimaseitbekova91@gmail.com

В последние годы перовскитоподобные манганиты с общей формулой $Ln_{1-x}B_xMnO_3$ (Ln является трехвалентным редкоземельным катионом, B -двухвалентным щелочноземельным катионом) приобрели широкий исследовательский интерес благодаря своим замечательным магнитным и транспортным свойствам, особенно демонстрируемым ими феноменам колоссального магнитного и электрического сопротивления и богатой физике за их новыми фазовыми диаграммами, что привело к потенциальному применению в магнитных, магнитоэлектрических, фотонных устройствах, инфракрасных

детекторах, а также в технологии спинтроники [1–4]. Двойное обменное взаимодействие Зенера между Mn^{3+} и Mn^{4+} для объяснения магнитных и электрических свойств этих соединений были введены ионы через носители заряда в кислородную орбиталь $2p$ [5]. Однако ряд исследований ясно показал, что различные факторы, такие как смешанная валентность, несоответствие размеров ионов, длины связей $Mn-O$, углы связи $Mn-O-Mn$, кислородная стехиометрия, искажение Янь-Теллера и эффект границ зерен, играют важную роль в электрических и магнитных свойствах марганца [6–7].

Таблица 1. Данные зависимости удельной теплоемкости от температуры в пределах температур 33,20 и 1502,70 °С

Температура °С	Удельная теплоемкость Дж • г ⁻¹ • К ⁻¹	Температура °С	Удельная теплоемкость Дж • г ⁻¹ • К ⁻¹
33,20378	0,4752	1141,571	0,2142
400,3715	0,2019	1142,649	0,2310
700,0927	0,2566	1501,66	0,4586
1010,216	0,1214	1502,709	0,4557

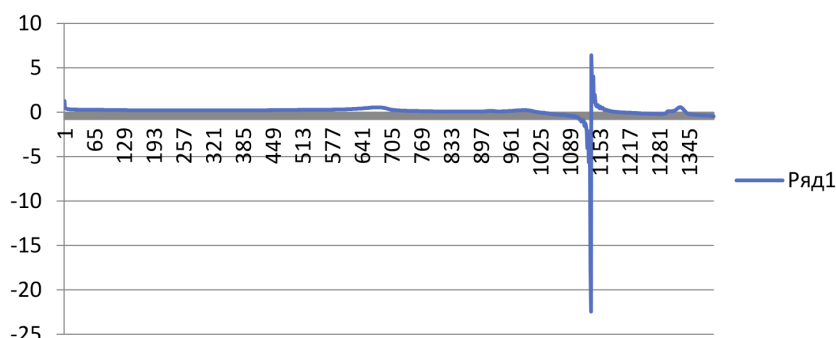


Рис. 1. Зависимость удельной теплоемкости от температуры

В данной работе золь-гель методом был синтезирован твердый раствор состава $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$. Рентгенографические характеристики исследованы на рентгеновском дифрактометре Miniflex 600. На основании индифференцирования рентгенограмм синтезированного хромито-манганита установлено, что хромито-манганит кристаллизуется в орторомбической сингонии со следующими параметрами элементарных ячеек: $Y_{0,5}Ca_{0,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ – $a=5,42 \text{ \AA}$, $b=7,51 \text{ \AA}$, $c=5,26 \text{ \AA}$, $Z=4$, $V_{\text{эл.яч.}}=214,74 \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=6,03 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}}=6,02 \text{ г/см}^3$.

Список литературы

1. Jin S., Tiefel T.H., Cormack M.Mc, Fastnacht R.A., Ramesh R., Chen L.H. // *Science*, 1994.– P.254–256.
2. Guo Z.B., Du Y.W., Zhu J.S., Huang H., Ding W.P., Feng D. // *Phys. Rev. Lett.*, 1997.– P.78–79.
3. Urushibara A., Moritomo Y., Arima T., Asamitsu A., Kido G., Tokura Y. // *Phys. Rev.*, 1995.– P.51–55.
4. Sun Y., Tong W., Xu X., Zhang Y. // *Phys. Rev.*, 2001.– P.63–64.
5. Zener C. // *Phys. Rev.*, 1951.– P.81–82.
6. Siwach P.K., Singh H.K., Srivastava O.N. // *Phys. Condens. Matter.*, 2008.– P.20–25.
7. Millis A.J. // *Phys. Rev.*, 1996.– P.53–59.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОРИСТОГО СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА

В.И. Семенова

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, stebeneva_valeriya@mail.ru

В настоящее время пеностекло выступает одним из универсальных теплоизоляционных материалов по комплексу свойств. Известными преимуществами пеностекла перед другими видами теплоизоляторов являются химическая и биологическая устойчивость, огнестойкость и водостойкость, прочность и стабильность физических параметров. Материал может быть применен в различных отраслях промышленности для решения вопросов энергосбережения. Введение модифицирующих добавок позволяет придавать пеностеклу дополнительные свойства – радиопоглощающие, абсорбционные и т.п. [1, 2].

Цель данной работы – проведение сравнительного анализа коэффициентов теплопроводности материала, полученных эмпирическим и расчетными методами.

Зависимость удельной теплоемкости от температуры сложных хромито-манганитов изучен методом дифференциально сканирующей калориметрии при постоянном давлении в интервале температур 33,20 и 1 502,70 °С (1 – рисунок).

Результаты показывают, что в данном диапазоне температур присутствует скачок при температуре 1 141 °С теплоемкости. Это доказывает стабильность внутренней структуры и отсутствия полиморфных превращений в исследуемом образце.

Основными компонентами для синтеза стеклокристаллического материала выбраны: бой тарного стекла, жидкое натриевое стекло, гидрофильная алюминиевая пудра. Химический состав основных компонентов представлен в таблице 1.

Состав композиции приведен в таблице 2.

Синтез материала осуществляли путем гомогенного смешения компонентов и температурной обработки в муфельной печи при температуре, не превышающей 100 °С. Плотность полученного материала составила $570 \pm 10 \text{ кг/м}^3$ при прочности при сжатии $2,0 \pm 0,2 \text{ МПа}$ и средним размером пор менее 3 мм.

Расчет коэффициентов теплопроводности проводили по эмпирической методике, предложенной в работе [3]. В основе расчета лежит процесс фазовых превращений при формирова-

Таблица 1. Химический состав компонентов

Компонент	Содержание соединений, мас. %					
	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
Стеклобой	73	14,6	6,6	3,4	2,3	0,1
Жидкое стекло	32	11	0,2	–	0,2	0,3

Таблица 2. Состав композиции

Компонент	Содержание, мас. %
стеклобой	58,0±1
жидкое стекло	35,0±1
алюминиевая пудра	1,5±1
вода	5,0±1

Таблица 3. Коэффициенты теплопроводности фаз материала

Коэффициент теплопроводности фазы	Значение коэффициента, Вт/(м•град)
твердая (λ_r)	0,815
жидкая ($\lambda_{ж}$)	0,479
газообразная (λ_g)	0,025

нии структуры стеклокристаллического материала.

$$\lambda = \frac{K_{Г1}}{1 - K_{Г1}} \cdot \frac{1}{\frac{K_{Г1}}{\lambda_r} + \frac{K_{Ж1}}{\lambda_{ж}} + \frac{K_{Г1}}{\lambda_g}} \quad (1)$$

где λ_r , $\lambda_{ж}$, λ_g – коэффициенты теплопроводности твердой, жидкой и газообразной фаз; $K_{Г1}$ – начальное содержание твердой фазы, отн.ед.; $K_{Г1}$, $K_{Ж1}$, $K_{Г1}$ – текущее содержание фаз, отн.ед.

Значения коэффициентов теплопроводности согласно справочным данным [3, 4], приведены в таблице 3.

Значение коэффициента теплопроводности материала согласно (1) составляет 0,114 Вт/(м•град). Эмпирические данные соотносятся с результатами лабораторного измерения (0,109 Вт/(м•град)), полученного с применением измерителя теплопроводности (марка МГ4).

Таким образом, полученный пористый стеклокомпозит можно отнести к тяжелым ячеистым теплоизоляционным материалам средней теплопроводности блочной формы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90099.

Список литературы

1. Semenova V.I., Kazmina O.V., Dorozkin K.V. // 14th IFOST.2019.– P.75–78.
2. Каранетян К.Г., Ковина Д.О. // Успехи современного естествознания, 2016.– 2.– С.25–27.
3. Лотов В.А., Кутугин В.А. // Стекло и керамика, 2008.– 1.– С.6–10.
4. Варгафтик Н.Б., Филиппов Л.П. Справочник по теплопроводности жидкостей и газов.– М.: Энергоатомиздат, 1990.– 352 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ФИЛЬТРОВАЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ *Escherichia coli* И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Е.С. Сыромотина, Д.В. Мартемьянов, А.П. Чернова, Е.В. Плотников
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liza_567@mail.ru

В сфере водоочистки серьезной проблемой является биообрастание фильтровальных модулей и слоя сорбционной загрузки, которое приводит к сокращению их срока эксплуатации [1]. Имеющиеся на рынке фильтровальные материалы против микробиологических примесей мо-

дифицированы компонентами, обладающими бактерицидными свойствами [2]. Они убивают бактерий, которые затем разлагаются в воде, образуя токсические вещества. Поэтому важно разработать сорбционный материал с бактериостатическими свойствами. Нашей целью было

Таблица 1. Бактериостатические свойства материалов

Содержание цинка в образце, % (мас.)	Зона подавления, мм
6,25	2,0±0,1
7,5	2,5±0,1
15	2,0±0,1

получение сорбционного материала с бактериостатическими свойствами, прекращающими размножение *E.coli*, но не убивающими их.

В качестве носителя нашего сорбента был взят розовый песок (месторождение – г. Киселёвск) с фракцией 0,5–0,1 мм. На его поверхности посредством термообработки был закреплен активный компонент – тонкодисперсные частицы цинка. В ранее представленной работе [3] было установлено, что бактериостатические свойства сорбента проявляются при иммобилизации цинка в количестве 5% к массе взятого песка. В данной работе увеличили содержание цинка и получили 3 образца модифицированного сорбента с разным содержанием цинка, % (масс.): 6,25; 7,5; 15.

Бактериостатические свойства полученных образцов анализировали по зоне подавления роста тест культуры *E.coli* (штамм ATCC 25922) на твердой питательной среде (МПА). Результаты представлены в таблице 1.

На основании полученных данных установили, что лучшим является образец с 7,5% цинка к массе песка.

Список литературы

1. Фрог Б.Н., Левченко А.П. *Водоподготовка*. – М.: МГУ, 1996. – 680 с.
2. Мартемьянов Д.В., Короткова Е.И., Галанов А.И. Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений // *Вестник Карагандинского университета*, 2002. – №3. – С.61–65.
3. Сыромотина Е.С., Мартемьянов Д.В., Плотников Е.В. Получение фильтровального материала для очистки воды от *Escherichia coli* и изучение его свойств // *Химия и химическая технология в XXI веке: тезисы докл. Всерос. Конф. (Томск, 20–23 мая 2019 г.)*. – Томск, 2019. – С.119–120.

Далее исследовали, как именно изменяются бактериостатические свойства сорбента в статических условиях. Количество КОЕ культуры *E.coli* определяли по изменению оптической плотности жидкой питательной среды (МПБ) с бактериями без негативного воздействия и с полученным сорбентом при длине волны 600 нм и толщине поглощения 10 мм на спектрофотометре UNICO 1201. Раствором сравнения служил МПБ без бактерий. По результатам была построена зависимость оптической плотности от времени (рис. 1).

На рисунке 1 наблюдается уменьшение оптической плотности у системы с бактериями с сорбентом в процессе культивирования. На основании этого можно говорить о бактериостатических свойствах полученного сорбента с 7,5% цинка к массе песка.

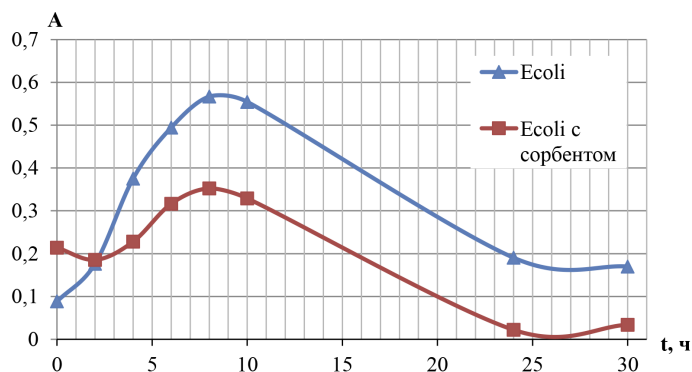


Рис. 1. Изменение оптической плотности жидкой питательной среды (МПБ) с бактериями

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО КОМПОНЕНТА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

Тан Ян, О.Ю. Задорожная, Е.В. Ватлина
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.А. Хабас

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, habas@yandex.ru

Фазовый состав алюмооксидной керамики представлен оксидом алюминия в α -модификации и оксидом циркония в тетрагональной и моноклинной формах. Так как оксиды алюминия и циркония не образуют соединений, в объеме образца они существуют в виде отдельных зерен Al_2O_3 и ZrO_2 . При любой дисперсности оксидных порошков шихты во время высокотемпературной термической обработки наблюдается увеличение размеров частиц за счет спекания и рекристаллизации, в то время как многие технические характеристики керамики зависят от величины ее частиц [1]. В композиционных материалах возможно взаимное влияние компонентов на спекание и рекристаллизацию отдель-

оксид циркония, присутствующий в шихте в качестве основного компонента (субмикронный порошок – $m-ZrO_2$) и в качестве спекающей добавки (размер частиц 60–80 нм – $n-ZrO_2$) претерпевает фазовые трансформации, что может отразиться на плотности и прочности композиционной керамики. Рентгенофазовым анализом установлено, что при температуре прокаливания 1550–1600 °С содержание моноклинной фазы ZrO_2 постепенно увеличивается, а тетрагональной уменьшается: в меньшей степени в образце, содержащем только $m-ZrO_2$, больше – в образцах на основе нанопорошка плазмохимического синтеза (рис. 1). Для образцов, изготовленных из порошков микронного размера, процентное

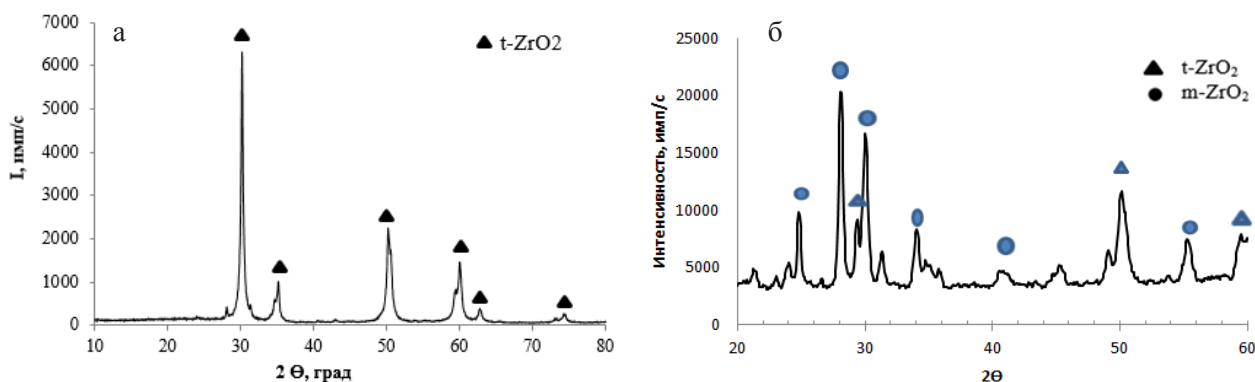


Рис. 1. Рентгенограммы наноразмерного оксида алюминия плазмохимического синтеза в исходном состоянии (а) и после спекания при 1580 °С (б)

ных зерен. Особое внимание в исследованиях свойств керамики сейчас уделяется применению наноразмерных порошковых компонентов.

Темой данного исследования было изучение влияния добавок нанодисперсных оксидов алюминия и циркония на свойства алюмооксидной керамики. Применение в качестве добавок одноименных оксидов перспективно в том случае, когда необходимо получение материала, не содержащего посторонних примесей. Известно, что введение небольших добавок (0,5–1,5 мас.%) наноразмерных порошков благоприятно сказывается на уплотнении в процессе спекания. В то же время стабилизированный

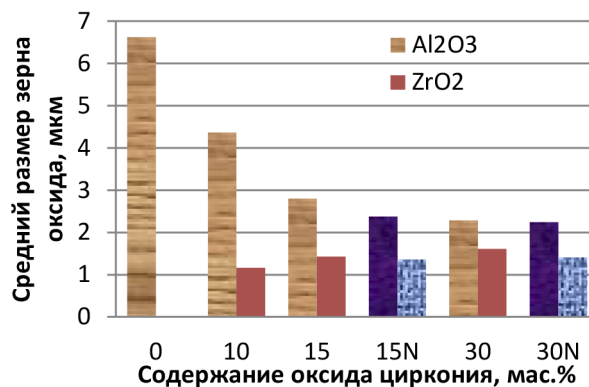


Рис. 2. Влияние компонентного состава на величину среднего размера зерна в алюмоциркониевой керамике, $T_{сп.} = 1580^{\circ}C$

содержание моноклинной и тетрагональной фаз при этих температурах примерно одинаково. Однако исследования показали, что дестабилизация структуры нанопорошка ZrO_2 плазмохимического синтеза, вводимого в шихту в качестве спекающей добавки, не приводит к снижению плотности и износостойкости алюмоциркониевой керамики.

Анализ размеров частиц керамики, спеченной при температуре $1580^\circ C$, свидетельствует

о том, что не только наличие ZrO_2 в составе керамики в исследуемом диапазоне ограничивает рост зерна оксида алюминия, а введение нанопорошка диоксида циркония (не более 15 мас.%) еще больше препятствует процессу рекристаллизации (рис. 2). Следствием чего является более мелкий размер зерна того и другого оксида и более высокие механические характеристики керамики.

Список литературы

1. *Керамические материалы на основе диоксида циркония* / Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В. и др. – М.: Техносфера, 2018. – 358 с.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

М.Н. Титов

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Ан

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, titov081197@gmail.com*

Использование сульфида вольфрама полученного с помощью метода самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) представляют интерес в трибологии, водородной энергетике.

На примере работ [1, 2] было показано влияние частиц сульфидов на уменьшение коэффициента трения, при этом сульфиды, полученные методом СВС имеют более лучшие значения коэффициента трения чем сульфиды, получаемые промышленными способами

Фотоэлектрохимические материалы на основе данных сульфидов могут найти практическое использование в получении наночешуек для фотокаталитического разложения воды в водородной энергетике. Для данного процесса используются двойные сульфиды железа и вольфрама или тройные на основе сульфидов железа, вольфрама и молибдена.

Целью данной работы является получение сульфидов вольфрама методом СВС с использованием смесей нанодисперсного порошка металла и элементарной серы, а также исследование их свойств для дальнейшего использования их при создании фотоэлектрохимических материалов.

Получение порошков металлов происходит на установке ЭВП. Принцип работы приведен в работе [3]. Основные параметры взрыва для получения порошков приведены в таблице 1. Все взрывы проводили в атмосфере аргона при давлении в 0,2 МПа.

Для синтеза сульфидов использовали реактор постоянного давления. Порошки металла и серы смешивали и формировали образцы цилиндрической формы ($d=30$ мм), затем смесь помещалась в установку. В установке смесь поджигалась, затем происходит реакция с видимым

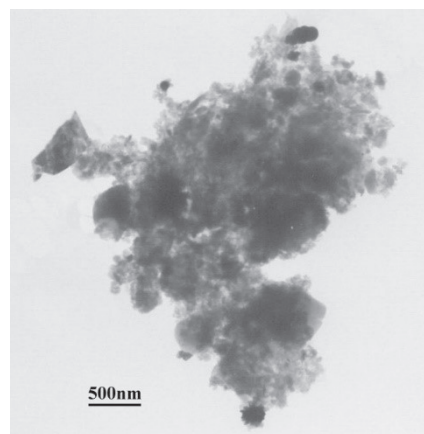


Рис. 1. Микрофотография частиц дисульфида вольфрама

процессом горения, повышения температуры и давления. Спустя 10 минут после окончания синтеза спек сульфидов собирается, измельчается и просеивается через сито с размером ячейки 45 мкм. Полученные сульфиды представляют собой слоистые агломераты с толщиной слоя от 10 до 60 нм и длиной от сотни нанометров до нескольких микрон. На рисунке 1 представлена фотография частиц дисульфида вольфрама полученных просвечивающим микроскопом.

В ходе работы были получены наноструктурные порошки вольфрама в среде аргона. Синтезируя данные порошки с порошком элементарной серы получены слоистые сульфиды

Список литературы

1. An V., Irtegov Y., & De Izarra C. *Study of Tribological Properties of Nanolamellar WS₂ and MoS₂ as Additives to Lubricants. Journal of Nanomaterials, 2014. [865839].*
2. Ан В.В., Иртегов Ю.А., Яворовский Н.А., Галанов А.И., Погребенков В.М. *Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена // Известия Высших*

Таблица 1. Параметры взрыва W проводников в атмосфере Ar

Индуктивность (мГн)	0,76
Емкость конденсатора (мкФ)	3,3
Напряжение (кВ)	31
Длина проводника (мм)	70
Диаметр проводника (мм)	0,24

вольфрама. Длина данных сульфидов составляет от сотни нанометров до нескольких микрон, толщина от 10 до 60 нм. Данный сульфид возможно использовать в триботехнических материалах или при получении фотоэлектрохимических элементов.

Ученых Заведений. Физика, 2011.– Т.54.– №11.– С.326–331.

3. Ильин А.П., Назаренко О.Б., Коршунов А.В. *Репорт. Особенности физико-химических свойств нанопорошков и наноматериалов.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012.– 196 с.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ-ПОЛИЛАКТИД

Н.Е. Торопков

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.С. Петровская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zerogoff@gmail.com*

Поиск оптимальных имплантатов для различных дефектов костей, все еще остается актуальной проблемой в инженерии костной ткани. Синтетический биоматериал должен быть похож или имитировать свойства кости и должен функционировать в качестве каркаса для ускорения регенерации костной ткани [1]. На данный момент известны многочисленные синтетические биоматериалы для возможных применений восстановления кости.

Композиты, приготовленные из поли (молочной кислоты), поликапролактона, поли (пропиленфумарата) и керамики, продемонстрировали значительный успех в тканевой инженерии [2]. Тем не менее существует физическое ограничение на количество наполнителя, которое может быть включено в составную матрицу, Кроме того, также необходимо обеспечить равномерное диспергирование наполнителя в матрице

для улучшения механических свойств. Было замечено, что функциональные группы, такие как фосфаты, сульфаты, фториды и гидроксильные группы, могут индуцировать зародышеобразование гидроксиапатита (ГАП) в полимере. Поэтому это исследование было направлено на разработку композитов для склеивания костей с хорошими механическими свойствами. Целью работы являлось исследование биоразлагаемых биомиметических композитов, полученных из полилактида и нано-гидроксиапатита, для замены костей.

Для получения композита использовали полилактид из D, L-лактида (ПЛА) и гидроксиапатита (ГАП), полученный методом осаждения. Исследуемые композиты на основе полилактида содержат ГАП в количестве 30%. В ходе проведенных механических испытаний было выяснено что прочность , что прочность на сжатие со-

ставила 150 МПа, прочность на изгиб – 42 МПа, энергия разрушения 4,3 кДж/м², что превосходит показатели естественной кости: прочность на сжатие губчатой кости – 60–90 МПа, прочность на изгиб – 32–49 МПа, энергия разрушения 2–3 кДж/м².

На рисунке 1 представлена сравнительная ИК-спектрограмма чистых образцов PLA, ГАП и композита PLA/ГАП, содержащего 30% ГАП и 70% PLA. Как видно из рисунка основные все характерные пики ГАП (PO_4^{3-} , OH^- , CO_3^{2-}) и PLA (C-O , C-H) появились в композите PLA/ГАП. В композите вибрация связи -C=O чистого PLA при 1761 см^{-1} сместилась до 1767 см^{-1} . Это движение может быть связано с образованием водородной связи между -OH ГАП и -C=O PLA. Также у композита появился пик на 1643 см^{-1} . Его можно интерпретировать как ковалентную связь с углеродом типа -C-O-C- . По всей видимости гидроксиапатит содержит частично карбонатную группу, которая под действием фосфатной группы образовалась между ГАП и PLA.

Заключение. В ходе проведенной работы показано, что сочетание гидроксиапатита и полилактида в одном материале, обеспечивают

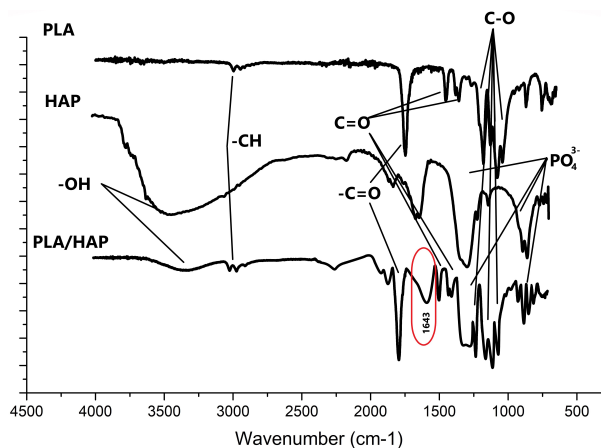


Рис. 1. Сравнительные ИК-Фурье диаграммы PLA, ГАП и композита PLA/ГАП

синергию физико-химических свойств исходных материалов открывая перспективу их использования в восстановительной медицине. Помимо этого, показано, что потенциально такие композиты могут упрочняться, образуя новые связи. Данные механических испытаний показывают принципиальную возможность для использования исследуемых композитов для использования в объемных структурах, несущих нагрузку.

Список литературы

1. Borrelli J, Prickett W.D. and Ricci W.M. Treatment of nonunions and osseous defects with bone graft and calcium sulfate // *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2003.– №411.– P.245–254.
2. Chuujuu T.G., Turner C.H., Warden S.J. Segmental bone regeneration using a load-bearing biodegradable carrier of bone morphogenetic protein-2 // *Biomaterials*, 2007.– №28.– P.459–467.

ПОЛУЧЕНИЕ ОСАДКОВ И ТОНКИХ ПЛЕНОК СУЛЬФИДА ИНДИЯ(III) МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

С.С. Туленин, К.А. Баранова, Д.С. Шаманаева

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель С.С. Туленин

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, stast1989@mail.ru

В настоящее время халькогениды индия(III), как соединения обладающие рядом уникальных электрофизических свойств, нашли широкое применение в микроэлектронике в качестве различных фотодиодов, датчиков ядерного излучения и основы для формирования халькопиритных соединений на основе халькогенидов меди и индия CuInX_2 – перспективных материалов

солнечных преобразователей второго поколения.

Известны различные физические и химические методы получения халькогенидов металлов, в том числе сульфида индия In_2S_3 . Одним из наиболее привлекательных является метод химического осаждения из водных сред. Метод технологически прост, не требует наличия вакуума и высоких температур и в ряде случаев позво-

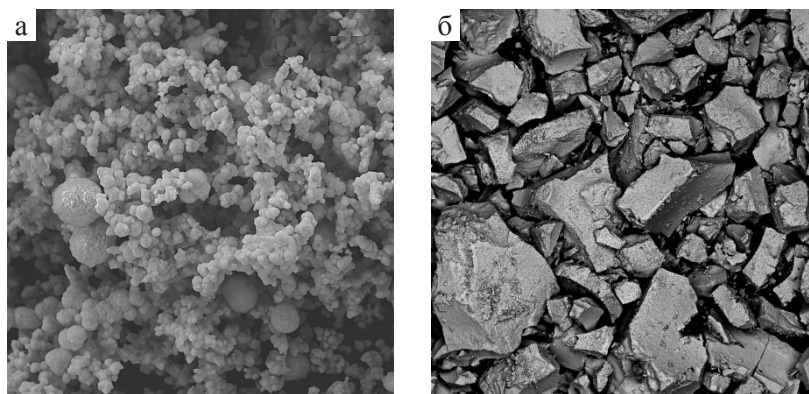


Рис. 1.

ляет получить пересыщенные твердые растворы чего добиться другими методами практически невозможно, также данный метод позволяет использовать широкую линейку водорастворимых солей металлов, так и халькогенизаторов, как источников сульфид-ионов в растворах [1]. Поэтому целью данной работы являлось получение осадков и тонких пленок сульфида индия(III) методом химического осаждения из водных сред с использованием различных халькогенизаторов.

Хорошо известно, что в качестве халькогенизаторов в гидрохимическом осаждении широко используются как органические тиосоединения, например, тиоамиды – тиокарбамид и тиоацетамид, так и неорганические соединения, например, сероводород, сульфид и тиосульфат натрия. Теоретические расчеты и предварительные эксперименты показали, что осаждение сульфида индия(III) маловероятно из систем содержащих тиокарбамид и его производные, однако оптимальными халькогенизаторами могут выступать тиоацетамид и тиосульфат натрия.

В ходе работы осадки сульфида индия(III) были успешно синтезированы в ректорах из молибденового стекла из реакционной смеси содержащей соль металла $\text{In}(\text{NO}_3)_3$, винную кислоту $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ и халькогенизатор, тиоацетамид CSCH_2NH_2 или тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Синтез проводили в термостатируемых условиях в течение 60–180 мин при температуре 353 К. В результате были получены осадки сульфида индия выраженного желтого и желто-красного цвета.

По данным рентгенофазового анализа набор дифракционных отражений и соответству-

ющих им межплоскостных расстояний свидетельствует о тетрагональной кристаллической структуре полученных сульфидов индия. Найденные значения постоянных кристаллических решеток для сульфидов составили $a=0,7640$ нм и $c=3,2300$ нм (в случае тиоацетамида), $a=0,7594$ нм и $c=3,2352$ нм (в случае тиосульфата натрия), что близко для монокристалла $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ($a=0,7618$ нм, $c=3,2295$ нм).

По данным растровой электронной микроскопии осадки сульфида индия, полученные с участием тиоацетамида (а), имеют мелкокристаллическую структуру с размером глобул от 1 до 5 мкм [2], которые в свою очередь состоят из наночастиц с линейным размером до 30 нм (увеличение 5000 крат). Наоборот осадки сульфида индия, полученные с участием тиосульфата натрия (б), крупнокристаллические. Отчетливо видны четкоограниченные частицы с линейными размерами от 90 до 760 мкм, на частицах имеются поры диаметром до 800 нм (увеличение 100 крат).

Также подтверждают образование халькогенидов индия(III) данные РФЭС и анализ. Основными элементами по данным EDX-анализа являются индий и сера. Их содержание в исследуемых осадках соответствует формульному составу In_2S_3 с небольшим дефицитом по индию: для осадков полученных с тиоацетамидом содержание индия – 39,7 ат.%, серы – 60,3 ат.%, для осадков полученных с тиосульфатом натрия содержание индия – 37,5 ат.%, индия, серы – 62,5 ат.%. Наличие кислорода в осадках не обнаружено.

Список литературы

1. Маскаева Л.Н., Марков В.Ф., Туленин С.С., Форостяная Н.А. *Гидрохимическое осаждение тонких пленок халькогенидов металлов.* – Екатеринбург: изд-во урал. ун-та, 2017. – 284 с.
2. Туленин С.С. // *Цветные металлы*, 2015. – №4. – С.28–32.

САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ДОПИРОВАННОГО МЕДЬЮ

Тхант Зин Пью, А.С. Васильев

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.Н. Морозов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, imoro3ob@gmail.com

Введение

В последнее десятилетие наноструктурированные пленки из диоксида титана, обладающие фотокаталитическими свойствами, стали объектами интенсивных исследований. Однако использование TiO_2 как фотокатализатора, осложняется ограниченным спектром его поглощения ($\lambda < 380$ нм) [1]. В связи с этим, в настоящее время основные исследования в области фотокатализа сосредоточены на создании новых и эффективных наноматериалов из диоксида титана с расширенным спектром поглощения.

Наиболее эффективных методов расширения спектральной чувствительности диоксида титана, без ухудшения его фотокаталитической активности, является введения примесей катионного, анионного или смешанного типа [2]. Согласно литературным данным, медь является доступным и перспективным допирующим компонентом TiO_2 [3].

Цель настоящей работы заключалась в получении с помощью электролитического и сольвотермального методов пленок из нанотрубок (НТ) TiO_2 , допированного медью, с пространственно упорядоченной наноструктурой.

Методика эксперимента

Исходные пленки из НТ TiO_2 получали методом анодирования металлических пластинок титана марки ВТ1-00 [4]. В качестве электролита использовали этиленгликоль, содержащий 4 мас. % H_2O и 0,5 мас. % NH_4F . Продолжительность анодирования составляла 3 часа. Модифицирование НТ TiO_2 медью (НТ Cu-TiO_2) осуществляли с помощью сольвотермально-

го метода в автоклаве. Процесс допирования проводили в 0,25 М растворе ацетата меди II. Кристаллизацию синтезированных пленок осуществляли путем термической обработки при температуре 450 °С и продолжительности 1 ч.

Результаты и их обсуждение

Используя метод анодирования титана и сольвотермальный метод допирования получены пленки НТ Cu-TiO_2 с контролируемым содержанием меди от 0 до 3,87 мас. % и постоянным содержанием фтора $1,02 \pm 0,17$ мас. %. Показано, что с увеличением температуры и продолжительности сольвотермального процесса наблюдается рост содержания меди в образцах НТ TiO_2 . С помощью СЭМ установлено, что процесс допирования не оказывает влияния на размеры исходных НТ и степень упорядоченности

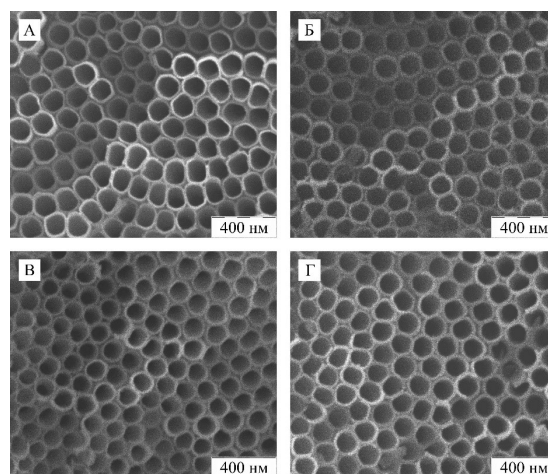


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ поверхности полученных пленок с различным содержанием Cu , %: (а) – 0; (б) – 0,76; (в) – 2,26 и (г) – 3,87

их в пленке. На рис. 1 представлены микрофотографии СЭМ участков поверхности синтезированных образцов пленок Cu-TiO₂ с различным содержанием меди.

Как видно, полученные пленки обладают открытой пористой структурой, состоят из плотно упакованных НТ с внутренним диаметром 115±10 нм, толщиной стенки 10±2 и длиной 17,2±1,1 мкм, а также обладают локальной гексагональной самоорганизацией (среднее значе-

ние числа НТ в гексагональном окружении составило 75±5 %).

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам центра коллективного пользования имени Д.И. Менделеева за исследования образцов с помощью СЭМ и ИСП-МС. Настоящая работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-00192).

Список литературы

1. Артемьев Ю.М., Рябчук В.К. Введение в гетерогенный фотокатализ.– СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999.– 304 с.
2. Valentin C.D., Pacchioni G. // *Catalysis Today*, 2013.– V.206.– P.12–18.
3. Ozge K.K., Kibar E., Kubra D. // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2015.– V.311.– №1.– P.176–185.
4. Mikhailichenko A.I., Morozov A.N., Denisenko A.V. // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2019.– V.53.– №4.– P.632–637.

СВОЙСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ДОБАВКОЙ СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

Тхет Наинг Мьинт

Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.Р. Кривобородов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, phaymyint.mgwe@gmail.com

Одно из направлений развития науки о цементе диктуется необходимостью разработки вяжущих со специальными свойствами, которые не обеспечиваются применением цементов общестроительного назначения. Наиболее детально изучены и в настоящее время получили довольно широкое распространение портцемента с добавкой сульфоалюмоферритного клинкера при двердении [2, 28], которые по скорости нарастания прочности иконечной ее величины могут конкурировать со специальными конструктивными материалами. Портландцементы с добавкой САФК обладают достаточными показателями прочности на сжатие и изгиб и низкой пористости.

Цель работы – являлось изучение свойства портландцемента за счет использования добавки сульфоалюмоферритного клинкера и гипса.

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

Наименование	Содержание оксидов, %					
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
ПЦ клинкер	0,32	23,19	4,53	2,21	66,01	2,26
САФК	0,09	12,84	2,56	23,05	49,94	1,80
Гипсовый камень	23,1	2,4	0,5	0,3	32,2	2,6

В работе были использованы: Портландцементный клинкер Подольского завода, сульфоалюмоферритный клинкер, производства АО «Подольск-Цемент», дисперсность ~3000 см²/г и гипс Новомосковского месторождения.

Цементы получали совместным помолом компонентов в лабораторной мельнице. Оценку тонкости помола осуществляли по остатку на сите №008 в пределах 7–8 %.

Физико-механические испытания: растекаемость (по расплыву стандартного конуса), схватывание цементного теста, прочность цементного камня на изгиб и сжатие производили в соответствии с национальными стандартами РФ. На первом этапе изучали роль сульфоалюмоферритного клинкера в формировании свойства портландцемента, на втором – влияние пластификаторов на прочность цементного камня.

Таблица 2. Свойства исследуемых цементов

Цемент	Тонкость помола, R_{008} , %	В/Ц	Расплав конуса, мм	Прочность, МПа, через сут.			
				при изгибе		при сжатии	
				2	28	2	28
ПЦ	7,6	0,4	112	14,5	24,7	51,6	90,4
с 5% САФК и 5% ГИПС	7,6	0,4	112	14,7	26,5	67,5	108,4

Результаты испытаний исходного портландцемента с добавками САФК и гипс приведены в табл. 2.

Как видно в таблице 2, соответственно прочность портландцемента с добавкой САФК много выше прочности исходного портландцемента. В целом добавка обоих видов активизирует процесс гидратации портландцемента, прочность его повышается.

Список литературы

1. Гаврюшин А.Д., Дмитренко И.В., Здоров А.И. Основные направления снижения энергоёмкости производства цемента // *Цемент и его применение*, 2009.– №4.– С.14–15.
2. Кривобородов Ю.Р., Бурлов А.Ю., Бурлов И.Ю. Применение вторичных ресурсов для получения цементов // *Строительные материалы*, 2009.– №2.– С.44–45.
3. S.V. Samchenko, D.A. Zorin. Influence of fineness of expansive on cement properties. // *Cement-Wapno-Beton*, 2008.– V.XIII/LXXV.– №5.– P.254–257.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНОГО КЛИНКЕРА

Тхет Наинг Мьинт, Тхет Паинг Аунг

Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю.Р. Кривобородов

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, phaymyint.mgwe@gmail.com

В настоящее время возникла острая необходимость повышения долговечности бетонных зданий и сооружений. На ремонт и восстановление ранее построенных объектов с применением бетона и железобетона тратятся огромные средства, которые могли бы быть использованы для нового строительства. Поэтому повышению долговечности бетонных сооружений уделяется большое внимание многих исследователей в разных странах. Длительная эксплуатация железобетонных сооружений напрямую связана с коррозионной стойкостью вяжущих, из которых приготовлен бетон. Поэтому рабочей научной гипотезой работы была возможность повышения коррозионной стойкости цемента при введении в его состав уплотняющих и расширяющихся добавок, обеспечивающих существенное снижение пористости твердеющего камня.

Сульфоферритный клинкер с добавкой гипс обладают достаточными показателями прочности на сжатие и изгиб и низкой пористости.

Цель работы – являлось повышение коррозионной стойкости цементного камня на основе сульфоалюмоферритного клинкера за счет использования добавки сульфоферритного клинкера и гипса.

В работе были использованы: сульфоалюмоферритный клинкер, производства АО «Подольск-Цемент» 3 000 см²/т и гипс Новомосковского месторождения.

Химический состав исходных материалов представлен на таблице 1.

Цементы получали совместным помолком компонентов в лабораторной мельнице. Оценка тонкости помола осуществляли по остатку на сите №008 в пределах 7–8%.

Таблица 1. Химический состав исходных материалов

Наименование	Содержание оксидов, %					
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
САФК	0,09	12,84	2,56	23,05	49,94	1,80
Гипсовый камень	23,1	2,4	0,5	0,3	32,2	2,6

Таблица 2. Свойства исследуемых цементов

Цемент	Тонкость помола, R ₀₀₈ , %	В/Ц	Расплав конуса, мм	Прочность, МПа, через сут.			
				при изгибе		при сжатии	
				2	28	2	28
САФК	7,6	0,42	112	3,22	4,3	7,55	10,6
95 % САФК с 5 % ГИПС	7,6	0,43	112	6,8	10,3	19,9	35,7

Физико-механические испытания: растекаемость (по расплаву стандартного конуса), схватывание цементного теста, прочность цементного камня на изгиб и сжатие производили в соответствии с национальными стандартами РФ. На первом этапе изучали роль сульфоалюмоферритного клинкера, на втором – влияние пластификаторов на прочность цементного камня.

Результаты испытаний исходного сульфоалюмоферритного клинкера с добавкой гипса приведены в табл. 2.

Как видно в таблице 2, добавка гипсового камня к сульфоалюмоферритному цементу вы-

зывает небольшое повышение водопотребности вяжущего. Соответственно прочность сульфоалюмоферритного клинкера с добавкой гипса выше прочности исходного сульфоалюмоферритного клинкера. В целом добавка гипса активизирует процесс гидратации сульфоалюмоферритного клинкера, прочность его повышается.

Выводы

Результаты физико-механических испытаний сульфоалюмоферритного клинкера с добавкой гипса показывают возможность ускорения реакции его гидратации и твердения. Значительный прирост прочности цементного камня наблюдается на всех стадиях гидратации.

Список литературы

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973, – 499 с.
2. Горшков В.С., Тимашев В.В. Методы физико-химического анализа вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1965. – 450 с.
3. Кривобородов Ю.Р., Кузнецова Т.В. Специальные цементы: уч. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2011. – 62 с.

КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА ГАЛЛИЯ

А.В. Ульянова, М.О. Сенина, Д.О. Лемешев
Научный руководитель – к.т.н. Д.О. Лемешев

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125480, Россия, г. Москва, ул. Героев Панфиловцев 20, Ulianovaav@yandex.ru*

В настоящее время для оборонного комплекса хорошо развита технологическая линия производства броневой керамики на основе AlON и Al₂O₃, которые обладают превосходны-

ми функциональными свойствами, что связано с высоким спросом оборонного промышленности. Однако изготовление изделий из этих материалов достаточно энергоемко и дорого, ввиду

использования высоких температур, сложного синтеза исходных порошков и высокой себестоимости оборудования и его обслуживания.

Поликристаллическая керамика на основе алюмомагниевого шпинели (АМШ), является одним из наиболее выгодных материалов для изготовления бронекерамики. По своим механическим свойствам она практически не уступает своим аналогам, $AlON$ и Al_2O_3 , а также имеет преимущество над ними, благодаря невысокой себестоимости сырья и простоты проведения синтеза, который проводится при более низких температурах обжига за счет введения спекающих добавок Ga_2O_3 , V_2O_5 , LiF и некоторых других соединений, которые способствуют понижению температуры спекания и подавлению высокоскоростного роста зерен, что влечет за собой понижение пористости материала [1].

Цель работы – исследование влияния спекающей добавки оксида галлия, а также температуры обжига на свойства керамики на основе алюмомагниевого шпинели.

В данном исследовании в качестве исходных компонентов использовали водные нитраты алюминия и магния ($Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ для получения прекурсора шпинели использовали метод обратного соосаждения из водных растворов нитратов магния и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении в пересчете на оксиды, посредством распыления в раствор осадителя.

Оптимальная температура синтеза порошка прекурсора для получения фазы АМШ была подобрана на основании результатов дифференциально-термического анализа и составляла $1200^\circ C$.

Для снижения пористости в материале в качестве добавки выбран оксид галлия, в количестве 7 мол.%. Добавка вводилась разными методами в прекурсор и в шпинель. Формование полуфабрикатов осуществлялось методом полу-

Таблица 1. Влияние температуры обжига и способа введения добавки на свойства керамики

Температура, $^\circ C$	Способ введения	Средняя плотность, $г/см^3$	Открытая пористость, P_o
1750	В прекурсор	3,20	8,3
	В шпинель	3,24	3,1

сухого прессования при давлении прессования 100 МПа. Обжиг образцов – при температуре 1700 и 1750 $^\circ C$ в вакууме с временем выдержки 3 часа.

При $T_{обжига} = 1700^\circ C$ были измерены значения средней плотности и открытой пористости материала – 2,21 $г/см^3$ и 11,0%, соответственно. Далее температуру обжига повысили до 1750 $^\circ C$ и при данной температуре были исследованы свойства образцов при различном способе введения спекающей добавки Ga_2O_3 (табл. 1).

Была измерена микротвердость у лучших по параметрам образцов, где спекающая добавка вводилась в синтезированную шпинель, $T_{обжига} = 1750^\circ C$. Среднее значение составляет $13,1 \pm 0,7$ ГПа.

Таким образом, из проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Оптимальные показатели открытой пористости и средней плотности наблюдаются при добавлении 7 мол.% оксида галлия, введенного после синтеза шпинели. При введении добавки в прекурсор – качество образца ухудшается.

2. С увеличением температуры обжига с 1700 до 1750 $^\circ C$ керамические свойства образцов улучшаются, что говорит о благоприятном влиянии повышения температуры обжига на свойства керамики из алюмомагниевого шпинели с добавкой оксида галлия.

3. Значения микротвердости образцов близки к теоретическим, из чего следует, что микроструктура керамики близка к совершенной.

Список литературы

1. Лукин Е.С., Попова Н.А., Глазачев В.С., Павлюкова Л.Т., Куликов Н.А. *Технология, свойства и применение оптически прозрачной*

оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов, 2015. – №3. – С.24–36.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ИМПЛАНТАТОВ ДЛЯ ОСТЕОСИНТЕЗА

А.Ю. Федоткин, П.В. Марьин

Научные руководители – к.ф.-м.н., н.с. А.И. Козельская; к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, fedotkin_sasha@mail.ru

Одним из перспективных методов формирования биоактивных кальций-фосфатных (КФ) покрытий на поверхности титановых имплантатов является метод ВЧ-магнетронного распыления (ВЧМР) КФ мишеней. ВЧМР позволяет осаждать покрытия на различные материалы, в том числе, на керамические. Этот метод является универсальным не только в плане материала подложки, но и мишени, используемой для распыления, что придает ему большую вариативность по сравнению с другими методами. Использование в качестве рабочего газа смеси аргона и азота при распылении КФ мишени, например, из гидроксиапатита (ГАП) позволяет формировать на поверхности изделий КФ покрытия, содержащее NO_x группы.

Оксид азота является важнейшим медиатором воспаления иммунной системы, с которым связаны регуляторное и защитное действие на организм. Как фактор антимикробной защиты NO включается в механизмы неспецифического иммунитета. В то же время, избыточное содержание NO оказывает повреждающее действие на ткани организма за счет модуляции воспалительного процесса и апоптоза. Поэтому особый интерес представляет получение на поверхно-

сти медицинских изделий покрытий с контролируемой концентрацией NO .

Целью данной работы является формирование покрытий на основе гидроксиапатита, допированных оксидом азота, для реконструктивной хирургии в травматологии, ортопедии, стоматологии.

Формирование $\text{ГАП}+\text{NO}$ покрытий осуществляли из плазмы ВЧ магнетронного разряда, возникающего при распылении твердотельной ГАП мишени, в атмосфере азота (N_2) и аргона (Ar) на установке, созданной на базе «Катод 1М». Параметры процесса: расстояние между мишенью и образцом – 38 мм, предварительное давление – $3 \cdot 10^{-3}$ Па, рабочее давление – 0,5 Па, удельная мощность $\sim 5,26$ Вт/см², время осаждения – 3 ч. Для формирования исследуемых групп покрытий использовали различные объемные соотношения рабочего газа к реактивному (Ar/N_2): 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100.

XPS спектры исследуемых покрытий представлены пиками, соответствующими группам CN , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Ca_3PO_4 (рис. 1 а,б). В группах $\text{Ar}50/\text{N}50$, $\text{Ar}25/\text{N}75$ и $\text{N}100$ наблюдается пик 397,5 эВ (рис. 1а), соответствующий NO , интенсивность которого увеличивается по мере увели-

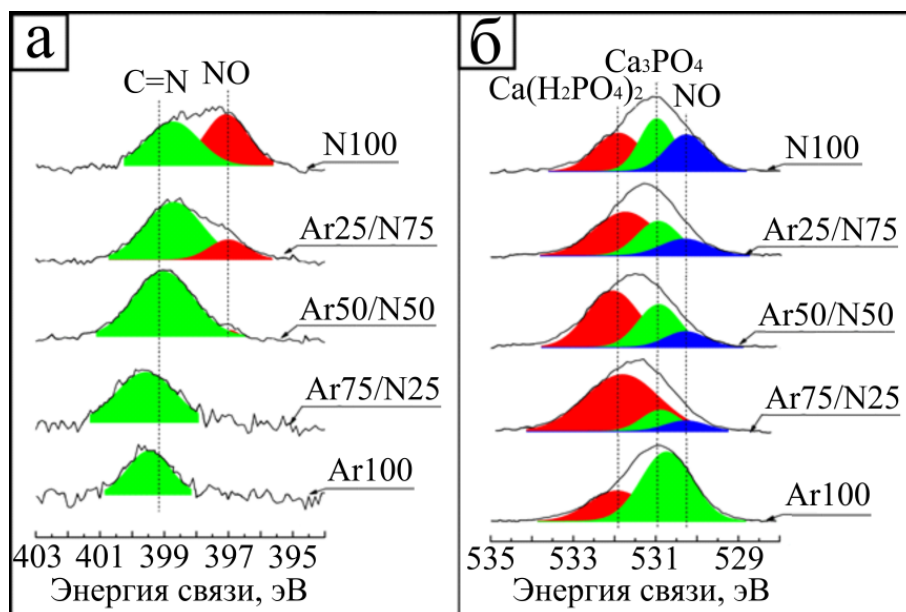


Рис. 1. XPS спектры исследуемых покрытий

Таблица 1. Свойства исследуемых покрытий

Соотношение газов	Ar100	Ar75/N25	Ar50/N50	Ar25/N75	N100
Толщина покрытия, нм	499±10	370±16	632±11	480±42	598±55
Шероховатость, нм	16,368	11,121	32,867	19,82	28,471
Краевой угол смачивания, град	68,7±6,6	82,8±11,5	105,4±1,7	86,0±5,9	109,2±2,9

чения содержания азота в смеси рабочих газов. Наличие CN объясняется наличием остатков органических растворителей.

Наибольшей толщиной и шероховатостью характеризуется покрытие группы Ar50/N50. Наиболее гидрофобными являются покрытия групп N100 и Ar50/N50, а наиболее гидрофильными – покрытия группы Ar100.

Исследование жизнеспособности мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток показало, что азот-содержащие покрытия групп Ar75/N25 и Ar50/N50 характеризуются досто-

верно лучшими показателями жизнеспособности. Дальнейшее снижение этого показателя по мере увеличения содержания азота в смеси рабочих газов объясняется возникновением цитотоксических свойств покрытий с дальнейшим ростом содержания NO.

Работа выполнена на средства субсидии на государственную поддержку ведущих университетов Российской Федерации в целях повышения их конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

ВЛИЯНИЕ ТИПА УНТ НА УПЛОТНЕНИЕ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2 , ПОЛУЧЕННЫХ СВОБОДНЫМ СПЕКАНИЕМ

Хаоце Лю, Цзин Ли, А.А. Леонов

Научный руководитель – инженер, м.н.с. А.А. Леонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, laa91@tpu.ru*

*Институт сильноточной электроники СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический 2/3*

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко используются для армирования различных материалов, с целью улучшения физико-механических, прочностных и трибологических свойств, а также для создания композитов с новыми функциональными свойствами. Существуют одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), которые представляют собой полую цилиндрическую структуру, сформированную из слоя графена и многостенные (МУНТ), которые состоят из вложенных друг в друга концентрических слоев свернутого графена. ОУНТ и МУНТ имеют высокие механические свойства и, находясь в матрице композиционного материала, могут принимать на себя долю механической нагрузки, тем самым повышая физико-механические свойства композита. Однако такие волокнистые углеродные наноматериалы в композиционных порошках могут существенно влиять на процессы прессования и спекания, а также на фазовый состав спеченных композитов, что непременно

сказывается на физико-механических свойствах. Таким образом, целью данной работы является исследование влияния добавок ОУНТ и МУНТ на уплотнение, фазовый состав и физико-механические свойства композитов на основе ZrO_2 , полученных свободным спеканием.

Нанопорошок $ZrO_2 + 3$ мол. Y_2O_3 (Tosoh, Япония) использовали в качестве матричного материала для создания композитов. ОУНТ марки «Tuball» с $S_{уд} = 546$ м²/г (OCSiAl, г. Новосибирск, Россия) и МУНТ марки «Таунит» с $S_{уд} = 103$ м²/г (НаноТехЦентр, г. Тамбов, Россия) использовали в качестве армирующих добавок. Смешивание УНТ с нанопорошком ZrO_2 осуществляли в среде этанола с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки [1, 2]. Получали композиционные порошки с 0,1, 0,5 и 1 мас. % ОУНТ и с 1, 5, 10 мас. % МУНТ. Из полученных порошков изготавливали компакты одноосным односторонним прессованием при 100 МПа, используя пресс ИП-500М-авто (ЗИПО, Россия).

Спрессованные компакты спекали в высокотемпературной вакуумной печи VHT 8/22-GR (Nabertherm, Германия) в течение 2 ч при температуре 1500 °С.

Показано, что при увеличении добавок ОУНТ (до 1 мас. %) происходит плавное снижение относительной плотности спеченных композитов с 99,20% до 97,52%. Плотность композита $ZrO_2/1$ мас. % МУНТ (98,66%) немного ниже плотности керамики ZrO_2 (99,20%). Однако более высокие концентрации добавок МУНТ (5 и 10 мас. %) затрудняют уплотнение/спекание композитов, что приводит к снижению относительной плотности до 81,22%, т.к. высокие концентрации волокнистых МУНТ подавляют проскальзывание и перегруппировку наночастиц ZrO_2 в процессе уплотнения.

В спеченной керамике ZrO_2 и композитах с ОУНТ идентифицируется только тетрагональная фаза диоксида циркония $t-ZrO_2$, посторонних фаз не обнаруживается (рис. 1а и 1б). Однако в композитах $ZrO_2/ОУНТ$ полученных электроимпульсным плазменным спеканием наблюдалось присутствие моноклинной фазы ZrO_2 [3]. В композитах с МУНТ (5 и 10 мас. %) кроме $t-ZrO_2$ фазы появляется кубическая фаза карбида циркония $c-ZrC$ (рис. 1в), что согласуется с [4]. Микротвердость композитов $ZrO_2/ОУНТ$ незначительно увеличивается с 12,77 ГПа (для керамики ZrO_2) до 13,64 ГПа (для композита $ZrO_2/0,5$

ОУНТ), что вероятно связано с уменьшенным размером зерна композита. Трещиностойкость композитов $ZrO_2/ОУНТ$ пропорционально увеличивается с $4,13 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до $4,60 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ с увеличением содержания ОУНТ. Композиты $ZrO_2/МУНТ$ имеют пониженную микротвердость и трещиностойкость, т.к. они имеют сниженную плотность и более высокое содержание «мягкой» фазы МУНТ.

Таким образом, показано, что ОУНТ являются предпочтительным материалом для армирования керамики ZrO_2 , т.к. в таких композитах более высокая плотность, не формируется примесных фаз и повышенные микротвердость и трещиностойкость.

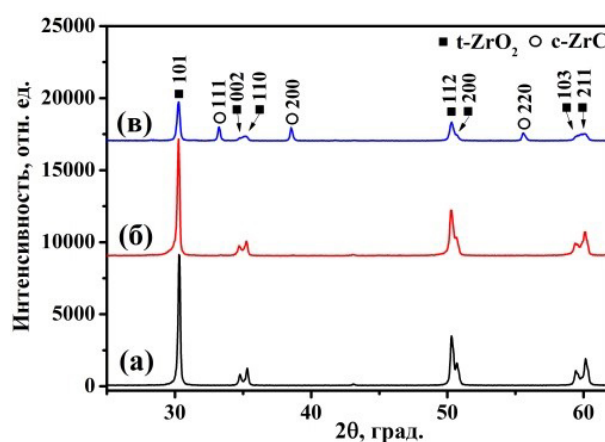


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы спеченной керамики ZrO_2 (а), композита $ZrO_2/1$ мас. % ОУНТ (б) и композита $ZrO_2/10$ мас. % МУНТ (в)

Список литературы

1. Leonov A.A. and Abdulmenova E.V. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2019.– V.511.– P.012001.
2. Leonov A. // *Mater. Today Proc.*, 2019.– V.11.– P.66–71.
3. Леонов А.А. и др. // *Рос. нанотех.*, 2019.– Т.14.– №3–4.– С.32–38.
4. Leonov A.A. et al. // *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2019.– V.1393.– P.012106.

ЗОЛЬ ГЕЛЬ СИНТЕЗ ПОРОШКА ДЛЯ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЛИНОЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА

Ф.Г. Хомидов, Х.Л. Усманов, Ш.М. Ниязова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор З.Р. Кадырова
 Институт общей и неорганической химии АН РУз
 100170, Узбекистан, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек 77-а

В настоящее время вызывает большой интерес исследования в области синтеза и изучения функциональных нанокompозитных материалов, в частности высокотемпературной нанокерамики, которые имеют особые физико-химическую и оптическую свойства как коррозионная стой-

кость, термостойкость, износостойкость, термическая и химическая стойкость, а также высокая прочность [1–2].

В этой связи значительный интерес представляют материалы на основе алюмомагниево-шпинели, которая является весьма перспектив-

Таблица 1. Результаты химического анализа исследуемых сырьевых материалов

Наименование сырья	Содержание оксидов на воздушно сухое вещество, мас. %						ППП, %
	Si ₂ O	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	R ₂ O	
Катал. МГПЗ	1,3–1,7	93–95	0,2–0,4	0,4–0,8	<0,25	0,2–0,4	1–1,4
Катал. ШГХК	6,0–6,7	85–87	1,6–1,8	1,3–1,5	<1,25	0,75–1,0	1,5–1,8

ным для изготовления огнеупорных материалов, ИК окон, обтекателей космических ракет, поскольку наряду с хорошими механическими и диэлектрическими свойствами, обладают оптической прозрачностью в области, как видимого спектра, так и в области ИК волн длиной 4,5 мкм [4]. Золь-гель метод играет важную роль для синтеза тонких керамических материалов. С использованием золь-гель метода можно получить наноструктурные оксидные порошки [1] при более низких температурах.

В данной работе проведены исследования по разработке способа получения алюмомagneзиевой шпинели золь-гель методом. Для этого в качестве исходных материалов использовали смеси тонкодисперсных оксидов, в том числе глиноземистые отходы катализатора в присутствии различных добавок. Нами использован тонкодисперсный гамма-глинозем как основной компонент, являющийся отработанным катализатором Мубарекского газоперерабатывающего завода (МГПЗ) и Шуртанского газохимического комплекса (ГХК). Результаты химического анализа глиноземистого отхода Мубарекского ГПЗ и Шуртанского ГХК приведены в таблице 1. Также использовали оксид магния, полученный путем обжига карбоната магния, HNO₃, глюкозу (C₆H₁₂O₆) безводный и 1%-ный раствор

полиакриламида, частично гидролизованный с помощью NaOH [3]. В исходную смесь вводили оксид циркония в качестве легирующей добавки в количествах от 0,5 до 2 процента от общей массы.

Введение легирующих добавок в состав шпинельной массы незначительно влияет на показатель светопреломления шпинели, изменение значения которого с введением и без введения добавок колеблется в пределах 0,001–0,004.

Результаты исследования показали, что оксид циркония приводят к образованию в алюмомagneзиевой шпинели вакансий, способствующих образованию самодиффузии катионов.

Таким образом, в результате проведенных исследований изучены и разработаны способы синтеза шпинели путем использования золь-гель метода. Рентгенофазовый анализ показал, что полученный тонкий керамический порошок, состоит из основной фазы шпинели (MgAlO₄). При использовании отходов Мубарекского ГПЗ и реактивного оксида магния марки «ч.д.а.», имеющего размеры частиц от 0,5 до 1 мкм образование (MgAlO₄) происходит эффективно.

Установлено, что процесс спекания в массах шпинельного состава протекает более интенсивно в присутствии минерализующей добавки оксида циркония в количестве 1,5–2%.

Список литературы

1. Морозова Л.В. и др. Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения. Перспективные материалы, 2011. – №S13. – С.561–568.
2. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных систем. – М.: Академкнига, 2006. – 309 с.
3. Димитров Ц.И., и др. Золь-гель синтез тонкого керамического порошка из отходов. Ресурсо и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: V между. конф. имени Д. И. Менделеева. – Москва, 2013. – С.90–92.

АРМИРОВАННАЯ НАНОВОЛОКНАМИ Al_2O_3 И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ЦИРКОНИЕВАЯ КЕРАМИКА С ПОВЫШЕННОЙ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬЮ

Цзин Ли, Хаоце Лю, А.А. Леонов

Научный руководитель – инженер, м.н.с. А.А. Леонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, laa91@tpu.ruИнститут сильноточной электроники СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр-т Академический 2/3

Керамические материалы на основе диоксида циркония (ZrO_2) занимают достойное место в различных отраслях промышленности и медицины. Керамика ZrO_2 используется для производства мелящих шаров, режущих инструментов, элементов запорной арматуры, термобарьерных покрытий, эндопротезов, зубных имплантатов и т.д. В некотором аспекте еще более широкому применению керамики ZrO_2 препятствуют недостаточная по сравнению с металлическими и композиционными материалами трещиностойкость. Один из подходов повышения трещиностойкости керамики, это введение в керамическую матрицу армирующих добавок, которые могут быть в виде частиц, пластинок, волокон или нанотрубок. В связи с этим, целью данной работы является получение армированной керамики ZrO_2 с повышенной трещиностойкостью.

В качестве матричного материала использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (TZ-3YS) коммерческой марки Tosoh (Япония). Армирующими наполнителями являлись одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) «Tuball» и нановолокна (НВ) оксида алюминия «Fibrall», предоставленные группой компаний OCSiAl (Новосибирск, Россия). Смешивание ОУНТ и НВ Al_2O_3 с нанопорошком ZrO_2 осуществляли в среде этанола с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки [1, 2]. По-

лучали композиционные порошки с 0,1, 0,5 и 1 мас. % ОУНТ и с 1, 5, 10 мас. % НВ Al_2O_3 . Из полученных порошков изготавливали компакты одноосным односторонним прессованием при 100 МПа, используя пресс ИП-500М-авто (ЗИПО, Россия). Спрессованные компакты спекали в высокотемпературной вакуумной печи VHT 8/22-GR (Nabertherm, Германия) в течение 2 ч при температуре 1500 °С.

В спеченных композитах наблюдается плавное снижение относительной плотности с 99,20 % (керамика ZrO_2) до 97,52 % (композит с 1 мас. % ОУНТ) и до 95,01 % (композит с 10 мас. % НВ) при увеличении армирующих добавок до максимального значения в выбранных диапазонах концентраций. Из рис. 1а видно, что трещиностойкость композитов с ОУНТ выше трещиностойкости керамики ZrO_2 , однако при увеличении содержания ОУНТ, трещиностойкость практически не изменяется и колеблется около среднего значения 4,5 МПа·м^{1/2}. Композит ZrO_2 /1 мас. % ОУНТ полученный электроимпульсным плазменным спеканием имел значение трещиностойкости равное 5,48 МПа·м^{1/2} [3], что выше такого для композита полученного свободным спеканием. По мере увеличения содержания НВ Al_2O_3 в композитах наблюдается повышение трещиностойкости (рис. 1б) с достижением максимального значения (6,03 МПа·м^{1/2}) при добавке 10 мас. % НВ, что на 46% выше значения тре-

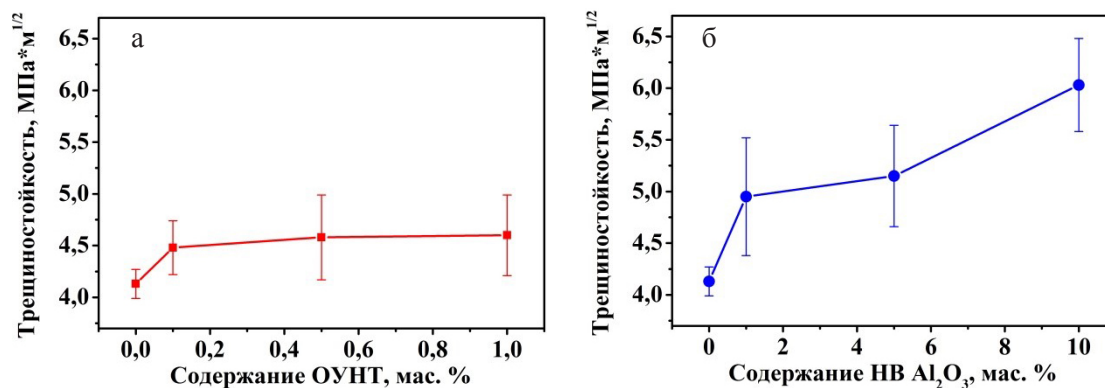


Рис. 1. Зависимости трещиностойкости композитов от содержания ОУНТ (а) и НВ Al_2O_3 (б)

щиностойкости, полученного для керамики ZrO_2 ($4,13 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$).

Выводы. Композиты, на основе ZrO_2 , армированные ОУНТ и НВ Al_2O_3 с повышенной трещиностойкостью могут быть получены свобод-

ным спеканием. Для композита с 1 мас. % ОУНТ наблюдается увеличение трещиностойкости на 11%, а для композита с 10 мас. % НВ Al_2O_3 на 46% по сравнению с неармированной керамикой ZrO_2 .

Список литературы

1. Leonov A.A. and Abdulmenova E.V. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng., 2019.– V.511.– P.012001.
2. Leonov A. // Mater. Today Proc., 2019.– V.11.– P.66–71.
3. Леонов А.А. и др. // Рос. нанотех., 2019.– Т.14.– №3–4.– С.32–38.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПЛАВАЮЩЕЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ МИКРОСФЕРЫ ИЗ ЗОЛОШЛАКОВОЙ ПУЛЬПЫ СЕВЕРСКОЙ ТЭЦ

А.В. Чернов

Научный руководитель – к.т.н., доцент В.В. Тихонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Chernov979797@yandex.ru

Золошлаковые отходы представляют собой техногенное сырье, которое с каждым годом только накапливается.

Переработка золошлаковых отходов путем извлечения ценных компонентов позволит высвободить занимаемые земли, которые можно использовать для новых нужд.

В настоящее время наиболее востребованным на рынке компонентом, извлекаемым из золы, является алюмосиликатная полая микросфера, образующаяся при факельном высокотемпературном сжигании каменного угля некоторых бассейнов на ТЭЦ [1]. Микросферы представляют собой полые алюмосиликатные шарики идеальной формы с гладкой поверхностью, естественным образом, в виду низкой

плотности (менее 800 кг/м^3), всплывающие в прудах-отстойниках золоохранилищ.

Северская ТЭЦ за десятилетия своей работы накопила только на золоохранилище №2 до десяти миллионов тонн золошлаков. Определённое нами в ранее выполненном обследовании золоохранилища содержание плавающей алюмосиликатной микросферы в залежи 0,25–0,3%, при среднем содержании в текущей сбросной пульпе 0,5–0,7%. При изолированном характере золоохранилища, двукратное снижение содержания вызвано, на наш взгляд, потерей плавучести частью плавающих микросфер при длительном контакте с водой, предположительно из-за наличия микропор и попадания воды во внутреннюю полость микросфер. Предварительно это подтверждается микрофотографиями (рис. 1) и тем,

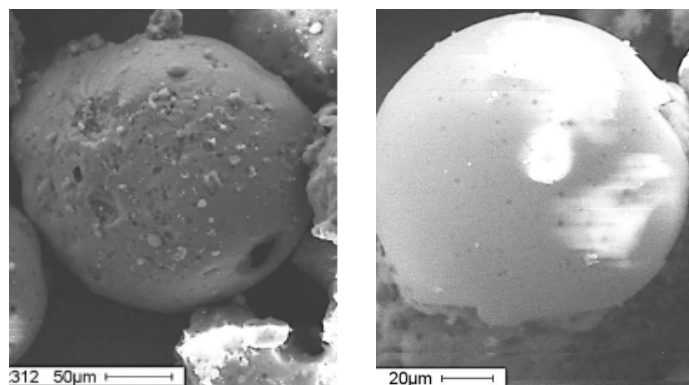


Рис. 1. Электронный микроснимок золы Северской ТЭЦ

что длительное (до 2 суток) высушивание в сушильном шкафу SNOL 58/350 при 105 °С привело к увеличению доли плавающих микросфер с 0,25–0,3 % до 0,4–0,45 %, в то время как обычное (в течении 1–2 часов) высушивание не приводит к увеличению доли плавающих микросфер. Это, в том числе, подтверждает затруднённую выход воды из внутренней полости сфер.

Извлечение из текущего сброса плавающих микросфер может быть перспективным, так как в текущем сбросе их содержание выше, чем в лежалых золошлаках.

В качестве устройства для исследований по извлечению плавающих микросфер из зольной пульпы нами рассматриваются гидроциклоны открытого типа, применяемые, например, в водоочистке сточных вод от плавающего мусора и нефтепродуктов [2]. Исследования мы проводим на модельной пульпе, основа которой представляет усреднённую зольную пульпу текущего

сброса Северной ТЭЦ отобранной в течении мая – августа 2019 года с известным (заданным) содержанием плавающих микросфер.

«Тычковый» эксперимент, выполненный нами на прототипе лабораторной установки открытого гидроциклона с диаметром цилиндрической части 500 мм, показал принципиальную работоспособность принципа извлечения. В первичном проведённом опыте было получено 45–48 % извлечение.

Нами было принято решение по проектированию испытательного стенда для изучения влияния технологических параметров и конструкции открытого гидроциклона на степень извлечения плавающих микросфер из пульпы. Особенную сложность в настоящий момент представляет организация установившегося замкнутого оборота пульпы в условиях лаборатории без изменения суммарного состава пульпы.

Список литературы

1. Поцелуев А.А., Арбузов С.И., Рихванов Л.П. *Микроэлементы в золах каменных углей и перспективы их комплексного извлечения // Природный комплекс Томской области. Т.1. Геология и экология. – Томск: Издательство ТГУ, 1995. – С.260–268.*
2. Найдено В.В. *Применение гидроциклонов в технологических процессах очистки природных и сточных вод // Исследование и промышленное применение гидроциклонов. – Горький, 1981. – 180 с.*

РАЗРАБОТКА ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

Е.В. Чуклин

Научный руководитель – к.т.н., В.В. Тихонов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ecoboost.roar@gmail.com*

При эксплуатации производственных и муниципальных котельных, тепловых электростанций, а также некоторых других производств, функционирующих на твёрдом топливе, от 10 до 20 % сжигаемого угля переходит в ЗШМ, которые, в свою очередь, транспортируются и хранятся в отвалах. В настоящее время в РФ объём накопленных отходов отраслей теплоэнергетики оценивается приблизительно в 2 млрд. тонн, что занимает более 20 тыс. га земли.

ЗШМ обладают целым рядом полезных свойств и при нарастающем дефиците ресурсов потребность в их использовании будет только расти.

Физико-химические свойства ЗШМ зависят как от способа золоудаления (сухое или мокрое), так и от времени хранения. В ряде случаев, лежалые отвалы ЗШМ в качестве сырья для вторичного применения, могут представлять даже больший интерес в виду больших накопленных объёмов и произошедших физико-химических изменений.

По данным нашего обследования золоохранилища Северной ТЭЦ более 70 % накопленного объёма ЗШМ приходится на фракцию менее 0,1 мм при общей влажности в залежи от 31 до 57 % (таблица 1). Регламентируемая нормативными документами по применению ЗШМ влажность должна быть не более 15 %. Мелко-

Таблица 1. Гранулометрический состав

№ образца	Гранулометрический состав, размер фракций в мм, содержание фракций в %										
	> 10 мм	10–5 мм	5–2 мм	2–1 мм	1–0,5 мм	0,5–0,25 мм	0,25–0,1 мм	0,1–0,05 мм	0,05–0,01 мм	0,01–0,002 мм	< 0,002 мм
1	0,7	5,1	3,4	0,7	1,9	4,7	16,2	31,5	29,6	2,8	1,7
2	0,0	0,1	0,9	0,3	1,0	2,4	10,5	35,0	44,3	4,3	0,6
3	0,0	0,4	2,4	1,1	3,6	5,7	14,8	27,5	34,2	7,0	0,6
4	6,5	2,6	2,8	0,4	1,0	2,2	8,9	59,3	0,2	13,5	1,6
5	0,0	0,0	1,5	0,4	1,1	2,5	15,6	41,3	32,0	2,9	1,8
Ср.	1,44	1,64	2,2	0,58	1,72	3,5	13,2	38,9	28,1	6,1	1,3

дисперсный состав – это как существенное преимущество данного материала, так и недостаток.

Использование ЗШМ в больших объёмах возможно только в непосредственной близости от золохранилища (проблемы с транспортировкой). Вместе с тем, все значимые потребители находятся на удалении от 5 до 200 км от хранилища.

По нашему мнению, для решения проблем с использованием ЗШМ наиболее перспективным решением является перевод в гранулированную форму. Процессы гранулирования уже достаточно давно известны, а также проработаны технологически и аппаратно.

В таблице 1 приведен основной гранулометрический состав ЗШМ.

Гранулированный материал в отличие от мелкодисперсного сырья не пылит, не нуждается

в обеспечении специальных условий транспортировки и хранения, проще подвергается сушке и технологичен в применении.

В зависимости от предполагаемого применения, нами были получены гранулы двумя методами: в смесителе-грануляторе (от 0,5 до 3 мм) и в тарельчатом грануляторе методом окатывания (от 5 до 20 мм.). Прочность гранул определялась выбором связующего. Полученные окатыванием гранулы достигали по прочности марки П300 в соответствии с ГОСТ 9757-90 «Гравий, щебень и песок искусственные пористые. Технические условия». Как готовый продукт, такие гранулы могут быть успешно применены в дорожном строительстве, в качестве отсыпок или же в роли заполнителей при приготовлении товарных бетонов.

Список литературы

1. Хлопицкий А.А., Макаrenchенко Н.П. // *Universum: Технические науки. Перспективы утилизации золошлаковых отходов тепловых электростанций*, 2013.– №1.
2. Классен П.В., Гришаев И.Г. *Основы техники гранулирования*.– М.: Химия, 1982.– 272 с.
3. РД 34.9.603-88. *Методические указания по организации контроля состава и свойств золы и шлаков, отпускаемых потребителям тепловыми электростанциями*.– М.: ВТИ, 1988.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА ЦИРКОНОВОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦИРКОНА

Ш.М. Шарафеев

Научный руководитель – д.т.н. профессор В.М. Погребенков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sms4@tpu.ru

Керамика на основе кристаллической фазы силиката циркония $Zr[SiO_4]$ представляет большой интерес для исследований, поскольку она обладает высокой химической стойкостью к действию различных корродиентов, огнеупорностью, а также высокой термостойкостью. Ограниченное применение тонкой технической цирконовой керамики в науке и технике в настоящее время связано с тем, что при ее производстве используется относительно дорогостоящий диоксид циркония.

Перспективным альтернативным способом получения керамики в системе ZrO_2-SiO_2 является использование природного цирконового концентрата, подвергнутого плазменной обработке [1], что позволяет произвести очистку исходного сырья от некоторых нежелательных примесей. Попадая в плазменную струю, силикат циркония диссоциирует и плавится. Получаемый при этом материал (PDZ – от англ. Plasma Dissociated Zircon) представляет собой сферические частицы, состоящие из кристаллического ZrO_2 , зерна которого соединены друг с другом прослойками из кварцевого стекла [2].

Измельченный PDZ представляет собой гомогенную смесь оксидов циркония и кремния, и может быть использован в качестве исходного сырья для синтеза цирконовой и бадделеитоцирконовой технической керамики [3], а также керамических пигментов [4].

В случае синтеза цирконовых пигментов интерес представляет дополнительная химическая активация PDZ с помощью его обработки небольшим количеством гидрофторида аммония (ГДФА) [5]. ГДФА преимущественно взаимодействует с аморфным диоксидом кремния, что приводит к образованию гексафторосиликата аммония (ГФСА), сублимация которого обеспечивает разрушение отдельных зерен материала.

Методика фторидной активации PDZ включала в себя измельчение, смешение с ГДФА, термообработку при $180^\circ C$ для проведения ре-

акции фторирования с последующим нагревом при $400^\circ C$ для удаления ГФСА. Для синтеза пигментов в полученные материалы вводился оксид кобальта в количестве 2, 4 и 6 % мас. и минерализатор (фторид натрия) в количестве 1 и 2 % мас. Шихты обжигались в электропечи при температурах $900-1100^\circ C$ с выдержкой в течение 2 часов.

При фторировании PDZ фторирующий агент взаимодействует не только с кремнеземом, но и с диоксидом циркония с образованием гексафтороцирконата аммония $(NH_4)_3ZrF_7$, который при последующем нагревании разлагается до тетрафторида циркония ZrF_4 .

Полученные пигменты имеют синюю, голубую и сине-зеленую окраску. Основными цветонесущими фазами в составе пигментов являются силикат кобальта $Co_2[SiO_4]$ синего цвета, а также оксид кобальта (II) CoO зеленого цвета.

Фазовый состав материалов сложен в основном фазами моноклинного диоксида циркония и силиката циркония. Интенсивность рентгеновских рефлексов фазы циркона увеличивается при увеличении температуры обжига, что свидетельствует об увеличении выхода фазы силиката циркония, а также об увеличении степени ее кристаллизации.

Образование окрашенных метастабильных твердых растворов типа $(Co, Zr)O_2$ и $(Co, Zr)SiO_4$ не обнаружено (анализ дифрактограмм для определения параметров элементарной ячейки проводился в PowderCell 2.4).

Цвет пигментов не меняется после их обработки различными кислотами, что говорит о том, что данные пигменты относятся к классу капсулированных [6]: в их структуре окрашенные соединения кобальта окружены оболочкой из прозрачных кристаллов силиката циркония и диоксида циркония.

Увеличение количества минерализатора приводит к увеличению интенсивности окраски пигментов за счет более полной кристаллизации силиката циркония [7].

Список литературы

1. Rendtorff N.M. et al. // *Proc. Mat. Sci.*, 2012.– №1.– P.337–342.
2. Evans A.M., Williamson J.P.H. // *J. Mat. Sci.*, 1977.– №12.– P.779–790.
3. McPherson R. Shafer B.V., Wong A.M. // *Comm. of the Am. Ceram. Soc.*, 1982.– №5.– P.57–58.
4. McPherson R. et al. // *J. Mat. Sci.*, 1985.– №20.– P.2597–2602.
5. Крысенко Г.Ф., Эпов Д.Г., Медков М.А. // *Труды Кольского научного центра РАН*, 2015.– №5.– С.75–80.
6. Пицц И.В. Масленникова Г.Н. *Керамические пигменты*.– Минск: Высшая школа, 1987.– 132 с.
7. Trojan M. // *Dyes and Pigments.*, 1987.– №8.– P.129–140.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ УГЛЕСОДЕРЖАЩЕГО КОНЦЕНТРАТА, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ ОТХОДОВ ТЭЦ

В.В. Шеховцов, Р.Е. Гафаров, М.А. Семеновых, О.Г. Волокитин
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Н.К. Скрипникова

Томский государственный архитектурно-строительный университет
 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная 2, GreexRayne@gmail.com

Для выявления перспективных направлений использования техногенных отходов были проведены исследования по выделению углеродсодержащего концентрата из золошлаковых отходов Западносибирской ТЭЦ (ЗШО) флотационным методом.

На рисунке 1 представлена рентгенограмма золошлаковой смеси ТЭЦ.

Техногенные отходы Западносибирской ТЭЦ представлены углеродсодержащими соединениями (пик 1, 2, 4, 8, 9, 13), и в основном аморфной стеклофазой, что выражено в виде характерного гало.

Для эффективной комплексной утилизации техногенных отходов была разработана экспериментальная лабораторная установка на кафедре «Прикладная механика и материаловедение»

Томского государственного архитектурно-строительного университета. Разработанная установка включает двух-стадийную обработку отходов с целью выделения углеродсодержащего концентрата. Принцип действия основан на введении порошковой смеси и ее барботирование в водной среде. ЗШО массой 10 кг предварительно высушивались при температуре 105 °С.

На рисунке 2 представлена рентгенограмма углеродсодержащего концентрата, выделенного из золошлаковой смеси Западносибирской ТЭЦ.

Анализ данных позволяет сделать вывод о высоком качестве, выделенного углеродсодержащего концентрата из золошлаковой смеси Западносибирской ТЭЦ (ЗШО) и перспективе его дальнейшего применения в композиционных материалах.

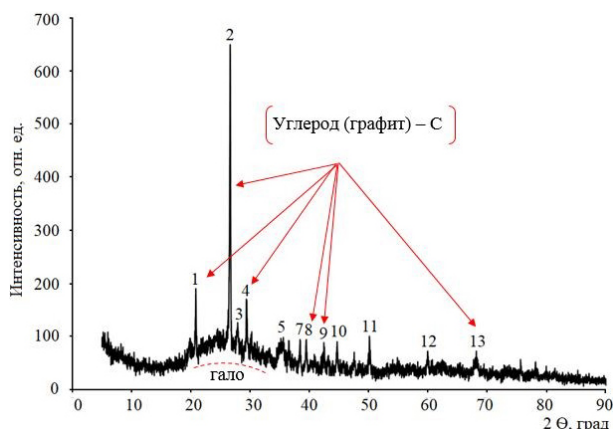


Рис. 1. Рентгенограмма ЗШО Западносибирской ТЭЦ

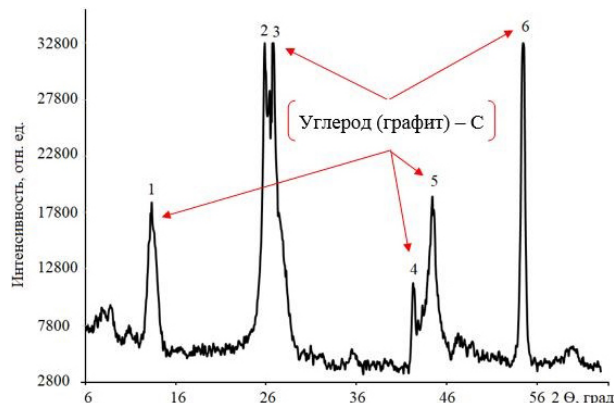


Рис. 2. Рентгенограмма углеродсодержащего концентрата

Список литературы

1. Чижевский В.Б., Гришин И.А., Шавакулева О.П. Разработка высокоэффективной технологии глубокой переработки и комплексного использования сталеплавильных шлаков / *Черные металлы*, 2016. – №9(1017). – С.18–23.
2. Вилкова Н.Г. Влияние свойств пен и пенных пленок на флотационное выделение органической жидкости / *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки*, 2016. – №2(14). – С.30–38.
3. Кармокова Р.Ю., Кармоков А.М., Рехвишвили С.Ш., Молоканов О.А. Сепарация жидкости в скрещенных электрическом и магнитном полях / *Известия Кабардино-Балкарского государственного университета*, 2018. – Т.8. – №2. – С.30–34.
4. Рубинштейн Ю.Б. Результаты исследований флотационного разделения золы уноса электростанций / Ю.Б. Рубинштейн, Е.К. Самойлова // *Горный информационно-аналитический бюллетень*, 2008. – №8. – С.388–396.

КОМПЛЕКСЫ СЕРЕБРА(I) С ПРОИЗВОДНЫМИ 2-АМИНОПИРИМИДИНА: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Н.А. Шеховцов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. К.А. Виноградова

Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаурентьева 3, shna1998@mail.ru

Координационные соединения металлов с электронной конфигурацией d^{10} (Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+}) привлекают внимание исследователей как эмиттеры для OLED устройств, применяющихся для создания различных дисплеев. Для синтеза люминесцирующих комплексов часто выбираются органические N-донорные лиганды на основе пиридина. В сравнении с пиридином, пириимидин обладает более выраженными π -акцепторными свойствами. Оба атома азота пириимидинового цикла могут участвовать в координации к металлу, что открывает большое структурное разнообразие получаемых комплексов. Соединения на основе пириимидина способны образовывать межмолекулярные $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ водородные связи, способствующие фотопереносу протона с атома азота аминогруппы на азот пириимидинового цикла. Работа посвящена син-

тезу комплексов серебра(I) с производными пириимидина – 2-амино-4-фенил-6-метилпириимидином (L^1), 2-амино-4-метилпириимидином (L^2) и 2-амино-4-фенилпириимидином (L^3).

Синтезированы и структурно охарактеризованы комплексные соединения $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_{0,55}(\text{NO}_3)_3]_n$ (**1**) и $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**) (рис. 1). По данным рентгеноструктурного анализа, комплекс **1** имеет полимерное 3D строение, обусловленное мостиковой функцией анионов NO_3^- и амбидентатной координацией пириимидинового цикла лиганда L^1 атомами N^1 и N^3 . Атомы серебра в данном комплексе находятся в искажённо тетраэдрическом и треугольном окружениях в соотношении 1:2. Комплекс **2** имеет двухъядерное строение за счёт мостиковой функции нитратогрупп (рис. 1). Атомы

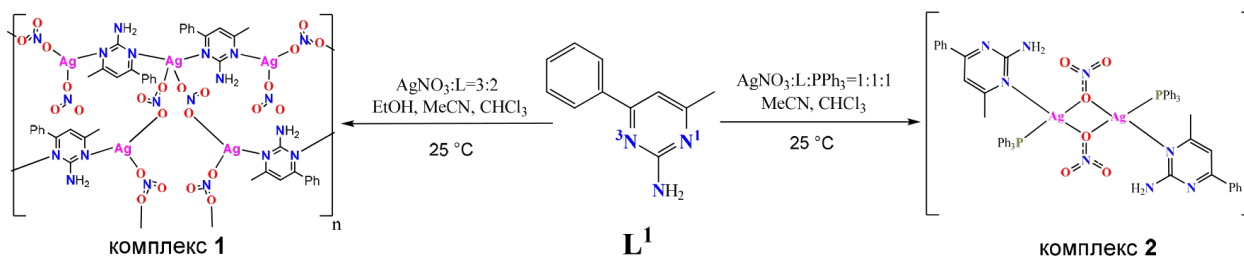


Рис. 1. Синтез и строение комплексов 1 и 2

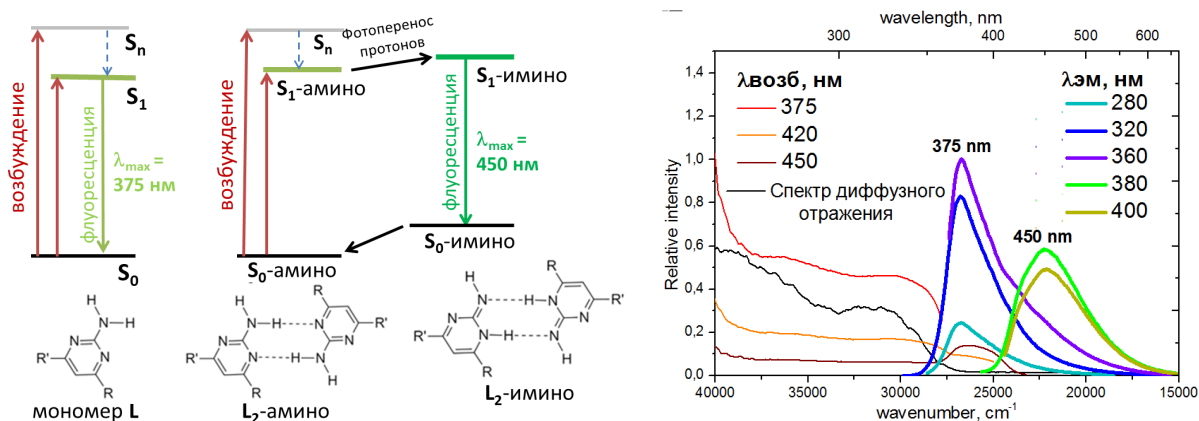


Рис. 2. Схема Яблонского электронных переходов L^1 и L^2 при фотовозбуждении (слева); спектры возбуждения и эмиссии L^1 (справа)

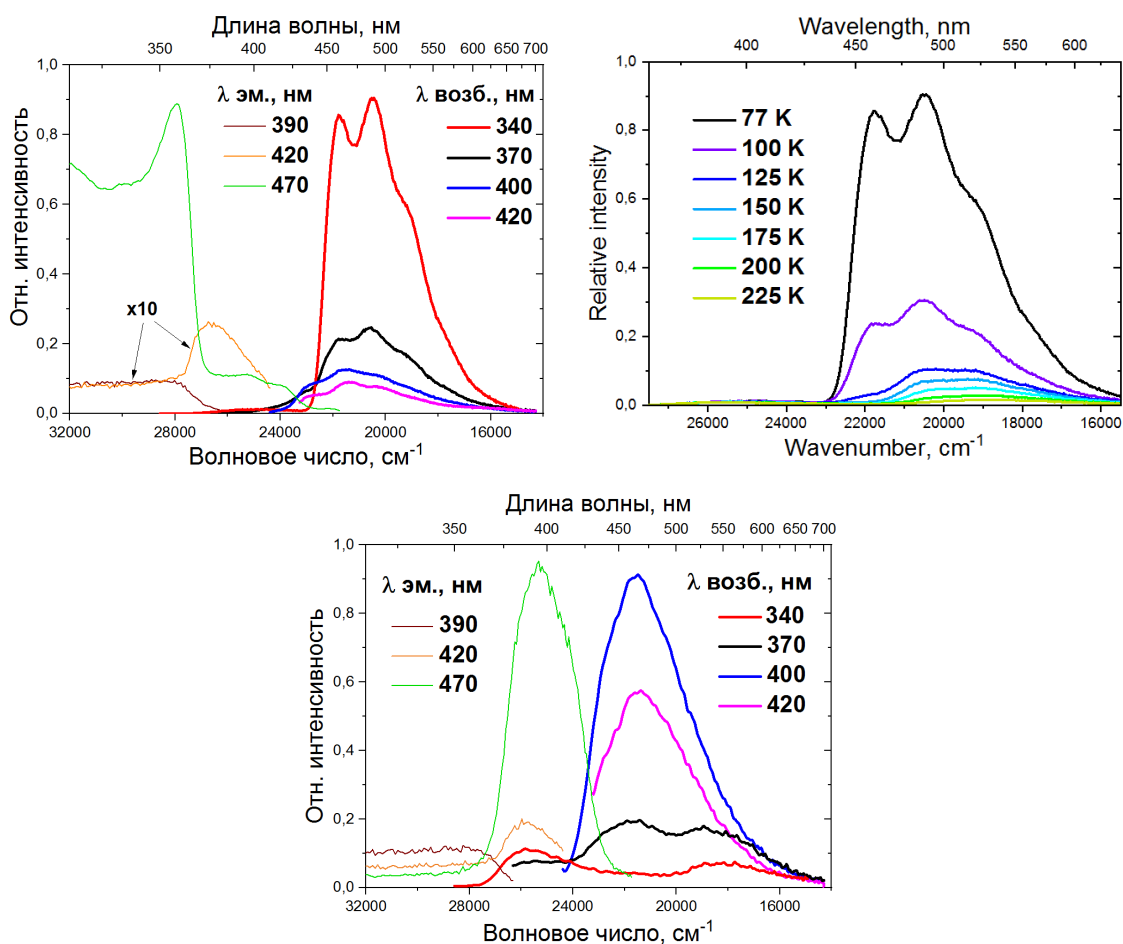


Рис. 3. Спектры возбуждения и эмиссии **1** (слева) и **2** (справа); зависимость люминесценции от температуры для **1** (по центру)

серебра находятся в искажённо тетраэдрическом окружении.

Исследованы фотолюминесцентные свойства L^1 , L^2 и комплексов **1** и **2** в твёрдом состоянии. Спектры эмиссии L^1 и L^2 зависят от энергии возбуждения и содержат по две полосы с максимумами при 375/350 нм и 450/445 нм соответственно и наносекундными временами

жизни. Высокоэнергетическая полоса эмиссии связана с флуоресценцией мономерной формы, низкоэнергетическая полоса – это флуоресценция димера, образованного при фотопереносе двух протонов (рис. 2). Спектры фотолюминесценции комплексов **1** и **2** зависят от длины волны возбуждающего света (рис. 3). Времена жизни возбуждённых состояний варьируются

от нано- до миллисекунд, что говорит о наличии нескольких механизмов эмиссии. Комплекс 1 демонстрирует термохромизм люминесценции: цвет свечения изменяется с сине-зеленого при

77 К до желто-зеленого при 225 К и белого при 300 К ($\lambda_{\text{возб}} = 340 \text{ нм}$).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для молодых учёных МК-1219.2020.3.

Список литературы

1. Romanov A. S., Jones S., Yang L., Conaghan P. J., Di D., Linnolahti M., Credgington D., Bochmann M. // *Adv. Optical Mater*, 2018.– №1801347.

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОСМИЯ ВОЛОКНАМИ ФИБАН

А.А. Широкая

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.В. Дрогобужская

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева ФИЦ КНЦ РАН*

184209, Россия, г. Апатиты, Мурманской обл., ул. Академгородок 26а, a.shirokaia@ksc.ru

Осмий, как и другие элементы платиновой группы (ПМ), обладает уникальными свойствами. Он является самым твердым, химически устойчивым, самым тяжелым и самым хрупким металлом платиновой группы. Этот элемент нашел применение в химической промышленности, медицине, авиации и ракетостроении. Осмий входит в тройку самых дорогих металлов мира, стоимость порошка его изотопа ^{187}Os варьируется на уровне 15–200 тыс. \$ за грамм, цена металлического осмия ~42 \$ за грамм [1].

Поскольку металлы платиновой группы (МППГ) – это металлы-спутники меди и никеля, они перераспределяются по всему циклу медно-никелевого производства и неизбежно попадают в промпродукты, технологические растворы и отходы. Существует необходимость извлечения МППГ, и в поисках решения этой задачи был выбран сорбционный метод как более технологичный и эффективный.

Среди множества сорбционных материалов особый интерес для извлечения МППГ представляют сорбенты с привитыми amino- и карбоксильными группами. К таким материалам относятся волокнистые сорбенты ФИБАН – модифицированные волокна на основе полиакрилонитрильного (ПАН) волокна «Нитрон».

В данной работе проведены исследования по сорбционному извлечению осмия с применением ФИБАН А-5 и ФИБАН АК-22. Толщина

волокон составляет 20–30 мкм, они устойчивы к агрессивным средам и температурам до 120 °С.

Для работы использовали волокна в хлоридной форме. Исходный раствор осмия с массовой концентрацией 1 г/дм³ готовили из соли K_2OsCl_6 и стабилизировали введением 3 М HCl. Модельные растворы готовили разбавлением исходного. Кислотность растворов регулировали введением растворов HCl и NaOH. Реальные технологические растворы были отобраны на медно-никелевом производстве Мурманской области.

Сорбцию проводили в статических условиях при соотношении Т:Ж=1:100 при комнатной и повышенной температуре (70–80 °С).

Концентрацию осмия определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе ELAN 9000 DRC-e (Perkin Elmer). Спектры осмия регистрировали на спектрофотометре UV-VIS SPECORD M40 (Carl Zeiss).

Исследование спектров модельных солянокислых растворов осмия проводили в исходной кислой среде, при pH 1 и при pH 3, а также после взаимодействия с сорбентом. Определили, что изменение кислотности растворов до pH 3 не приводит к видоизменению спектральных линий осмия, так как наблюдали стабильные максимумы в областях $30 \cdot 10^3$ и $27 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$. При введении в исследуемый раствор сульфат-ионов наблюдали небольшой гипсохромный сдвиг, а при введении в хлоридную систему нитрат-и-

онов этот сдвиг был более значительным с существенным изменением формы пика в области $30 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$.

Сорбция осмия волокнами ФИБАН из модельных хлоридных растворов проходит более полно при концентрации хлорид-ионов $0,2 \text{ моль/дм}^3$ и значительно лучше в области значений pH. Степень извлечения составила 90–98% при извлечении волокнами ФИБАН АК-22 и 60–93% при извлечении волокнами ФИБАН А-5.

При введении в систему сульфат-ионов также наблюдали более эффективное извлечение волокнами ФИБАН АК-22, $R \geq 94\%$. Отмечено, что изменение температурного режима не влияет на извлечение осмия из модельных растворов.

При работе с технологическими растворами с высоким содержанием матричных элементов относительно осмия были получены внушительные результаты. При содержании осмия $\sim 0,4 \text{ г/дм}^3$ при суммарной концентрации Cu, Ni, Co, Fe, Se $\sim 27,5 \text{ г/дм}^3$, получены значения $R=99\%$ при извлечении волокнами ФИБАН АК-22 как при исходной кислотности раствора, так и при pH 3. При извлечении осмия из сульфатного раствора с содержанием осмия $\sim 5 \text{ мг/дм}^3$ при суммарной концентрации Cu, Ni, Co, Fe, Te $\sim 29 \text{ г/дм}^3$, $R=99\%$ (ФИБАН АК-22). При извлечении ФИБАН А-5, $R=59\%$ (исходный), $R=74\%$ (при pH 1).

Таким образом, ФИБАН АК-22 выбран приоритетным материалом для извлечения осмия.

Список литературы

1. *Один из самых дорогих металлов мира осмий и его стоимость за грамм [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://prodragmetally.ru/> Дата обращения: 24.11.2019.*

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ИОНОВ СЕРЕБРА (I) С 18-КРАУН-6 ЭФИРОМ В ВОДНО- ТЕТРАГИДРОФУРАНОВЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ ПРИ 298 К

О.А. Эпов, М.Ю. Пенин

Научные руководители – д.х.н., профессор П.В. Фабинский; старший преподаватель Д.А. Феофанов
Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31
tsarevich.epov@yandex.ru 1; studfht@mail.ru 2.

Краун-эфиры – вещества, которые образуют комплексы с высокой степенью селективности, в зависимости, как от размеров молекулярной полости, так и радиуса центрального иона комплексобразователя. Эфир 18-краун-6 (18К6) наиболее селективен по отношению к катионам серебра (I) [1, 2], что исследовано нами [3] и другими учеными в некоторых полярных растворителях, кроме тетрагидрофурана (ТГФ). ТГФ дипольный момент которого составляет 1,75D, сравнимый с полярностью воды (1,84D) [4], что позволит использовать его как альтернативный растворитель для селективной адсорбции катионов.

Процесс комплексобразования исследован методом прямого потенциометрического титрования нитрата серебра (I) раствором 18К6 при постоянной температуре 298 К. В качестве индикаторного электрода использован серебряный, а

в качестве сравнительного – стеклянный. Электроды были откалиброваны по воспроизведению электродной функции к обратимому иону по стандартным методикам [5].

Перемешивание раствора осуществлялось стеклянной ленточной мешалкой. Постоянная температура поддерживалась погружением измерительной ячейки в жидкостный термостат типа KRIOVIST-5. Контроль температуры ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) и измерение ЭДС проводился с помощью pH-метра-термометра НИТРОН-pH ($\pm 1 \text{ мВ}$). Каждая точка титрования выдерживалась для термостатирования исследуемого раствора и достижения постоянного значения ЭДС измерительной ячейки [4].

Для изучения влияния содержания ТГФ в составе смешанного водно-органического растворителя на устойчивость комплекса серебра (I) с краун-эфиром были приготовлены растворы

с мольными долями (N) ТГФ от 0,1 до 0,6. По результатам измерения ЭДС были рассчитаны константы устойчивости комплекса и построен график зависимости $\lg K_y = f(N)$.

Увеличение устойчивости комплекса Ag^+ с 18К6, с ростом концентрации органического растворителя, можно интерпретировать с точки зрения теории жёстких и мягких кислот и оснований Пирсона. ТГФ относят к жестким основаниям [4], а ион Ag^+ – к мягким кислотам [6], поэтому сольватация катиона растворителем затруднена и это не мешает координации ионов серебра (I) с краун-эфиром, что подтверждается литературными данными [3, 7].

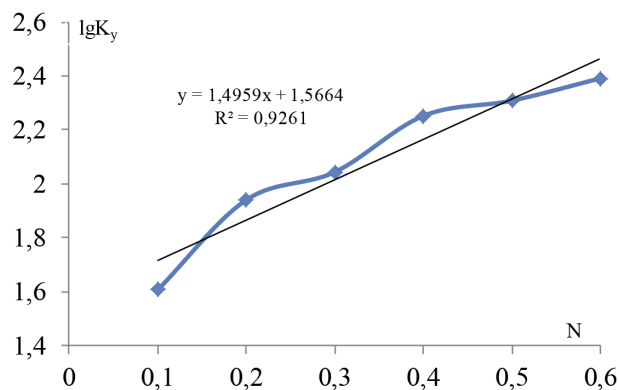


Рис. 1.

Список литературы

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение.– М.: Мир, 1986.– 363 с.
2. Фегтле Ф. Химия комплексов «гость – хозяин».– М.: Мир, 1988.– 511 с.
3. D.A. Feofanov, M.Yu. Penin, O.A. Erova and P.V. Fabinskii. // J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2019.– 12(3).– 374–381.
4. Бартон Д. Общая органическая химия. Том 2. Кислородсодержащие соединения.– М.: Химия, 1982.– 856 с.
5. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов.– Харьков: Изд-во Харьковского Ордена Трудового Красного Знамени гос. ун-та им. А.М. Горького, 1959.– 822 с.
6. Москва В. В. // Соросовский образовательный журнал, 1996.– №12.– С.33–40.
7. М.А. Ковалева, П.В. Фабинский, Д.А. Феофанов, В.А. Федоров // Вестник Таджикского национального университета. Серия естественных наук. 1/4 (153).– Душанбе, 2014.– С.50–54.

Секция 2

Химия и химическая технология органических веществ и материалов

НОВЫЕ АЗИДОПИРАЗОЛЫ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНЬЮГАТОВ С БИСПИДИНАМИ

А.И. Балалаева, А.И. Далингер, А.В. Медведько, С.З. Вацадзе
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Россия, г. Москва, Ленинские горы 1, zurabych@gmail.com

В докладе будет рассказано про получение новых азидов на основе пиразолов и их применение в качестве компонентов реакции азид-алкинового [3+2]-циклоприсоединения с целью выхода на новые конъюгаты биспиридинов и функционализированных азолов [1].

Отдельное внимание будет уделено обсуждению конформационного поведения полученных соединений в кристаллической фазе и в растворах [2].

Будет сделано заключение о перспективности изучения конъюгатов биспиридинов с азолами как рецепторных компонентов супрамолекулярных ансамблей и органокатализаторов, а также лигандов для металлокомплексного катализа.

Авторы благодарят Российский научный фонд (грант №19-73-20090) за финансовую поддержку данных исследований.

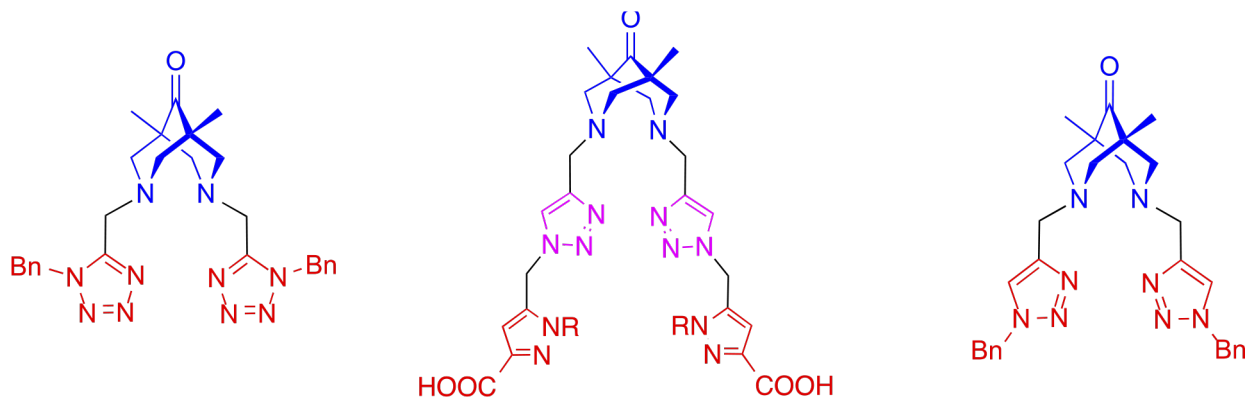


Схема 1.

Список литературы

1. Вацадзе С.З. и др. // ХТС, 2020.– Т.56.– №2.– С.180–191.
2. Vatsadze S.Z. et al. // Mendeleev Commun., 2020.– 30.– 344–346.

МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОСНОВЕ

Е.В. Третьяков, П.А. Федюшин, В.Е. Романов, И.А. Заякин

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, tretyakov@nioch.nsc.ru

В последние десятилетия в научной литературе наблюдается значительный интерес к магнитным материалам, обладающим молекулярной архитектурой. Один из эффективных способов формирования такой архитектуры состоит в синтезе комплексов переходных металлов с органическими парамагнетиками. Особый интерес в качестве лигандов представляют бирадикалы, что связано с возможностью формирования в них обменного канала с заданной величиной и знаком обменного взаимодействия между неспаренными электронами, и с тем, что предварительно сформированный обменный канал в ходе комплексообразования может быть встроен в магнитный мотив вещества [1–3]. Развитие обозначенного подхода к конструированию магнитных материалов требует систематического получения рядов полифункциональных моно- и бирадикалов, гетероспиновых комплексов с ними и выявления присущих комплексам магнитно-структурных корреляций [4].

Цель доклада – осветить достижения последних лет в направленном конструировании полифункциональных монарадикалов, а также триплетных, синглетных и вырожденных бирадикалов, и их квалифицированного использования в синтезе сложных гетероспиновых систем [5–7].

Особое внимание будет уделено достижениям в химии полифторированных нитроксильных радикалов – новой группы перспективных органических носителей спина, обладающих высокой кинетической стабильностью [8].

Исследование выполнено за счет гранта Минобрнауки (Партнерская программа Юбера Кюрьена – А.Н. Колмогорова, идентификатор RFMEFI61619X0116).

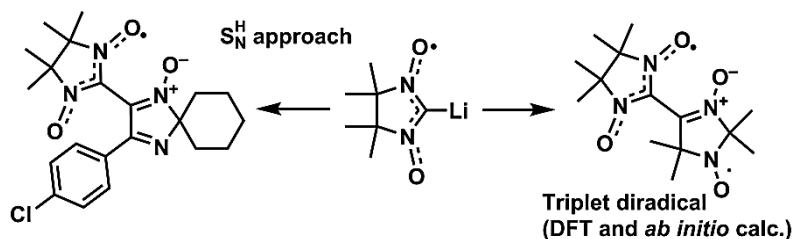


Схема 1.

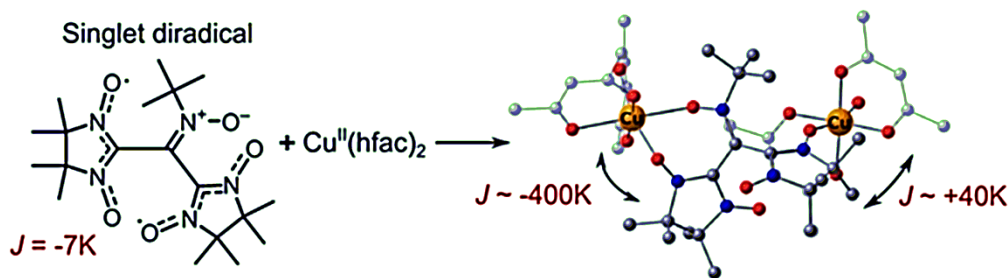


Схема 2.

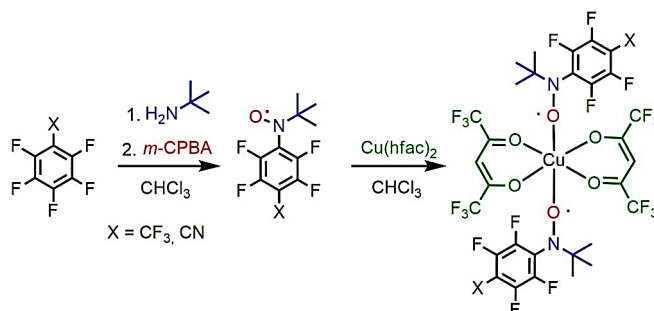


Схема 3.

Список литературы

1. Caneschi A., Gatteschi D., Laugier J., Rey P. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1987.– V.109.– P.2191–2192.
2. Ovcharenko V.I. *Metal–Nitroxide Complexes: Synthesis and Magnetostructural Correlations*. In: "Stable Radicals: Fundamentals and Applied Aspects of Odd-Electron Compounds", R.G. Hicks, ed., John Wiley & Sons, Ltd.: Wiltshire, 2010.– 606 p.
3. Luneau, D. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020.– P.597–604.
4. Tretyakov E.V., Ovcharenko V.I. // *Russ. Chem. Rev.*, 2009.– V.78.– P.971–1012.
5. Tolstikov S., Tretyakov E., Fokin S., Suturina E., Romanenko G., Bogomyakov A., Stass D., Maryasov A., Fedin M., Gritsan N., Ovcharenko V. // *Chem. Eur. J.*, 2014.– V.20.– P.2793–2803.
6. Haraguchi M., Tretyakov E., Gritsan N., Romanenko G., Gorbunov D., Bogomyakov A., Maryunina K., Suzuki S., Kozaki M., Shiomi D., Sato K., Takui T., Nishihara S., Inoue K., Okada K. // *Chem. Asian J.*, 2017.– V.12.– P.2929–2941.
7. Tretyakov E.V., Fedyushin P.A., Panteleeva E.V., Stass D.V., Bagryanskaya I.Yu., Beregovaya I.V., Bogomyakov A.S. // *J. Org. Chem.*, 2017.– V.82.– P.4179–4185.
8. Tretyakov E., Fedyushin P., Panteleeva E., Gurskaya L., Rybalova T., Bogomyakov A., Zaytseva E., Kazantsev M., Shundrina I., Ovcharenko V. // *Molecules*, 2019.– V.24.– P.4493.

НОВЫЕ ХИМИОТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ, ЭФФЕКТИВНЫЕ В ОТНОШЕНИИ ЭМЕРДЖЕНТНЫХ ВИРУСОВ – СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ДЕЙСТВИЯ

О.И. Яровая¹, А.С. Соколова¹, Д.С. Баев¹, Д.Н. Щербаков²

¹Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

²ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор»

630559, Россия, Новосибирская область, Новосибирский р-н, п.п. Кольцово, ooo@nioch.nsc.ru

Инфекционные заболевания представляют собой одну из основных проблем здравоохранения и, как следствие, приносят большой ущерб для национальной экономики и мировой экономики в целом. Вследствие увеличения туризма и глобализации торговли, распространение инфекционных агентов становится быстрее и шире. Кроме того, вызывает особую обеспокоенность природа патогенов, вызывающих необычные проявления инфекционных болезней, зачастую имеющие серьезные социально-экономические последствия, например, таких как вспышка короновиральной инфекции в 2020 году. Появляются новые возбудители, ранее не отмечавшиеся среди населения, а некоторые давно известные болезни начали проявлять неожиданный рост заболеваемости. Такие новые и вновь возвращающиеся болезни получили название эмерджентных инфекций. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) обозначила наиболее актуальные в мире эмерджентные болезни. В этот список вошли крымская геморрагическая

лихорадка, лихорадки Эбола, Ласса и Марбург, атипичная пневмония, ближневосточный коронавирусный синдром, вирусная инфекция Нипах, лихорадка Рифт-Валли, вирус Зика, вирус оспы. На сегодняшний день для лечения пациентов инфицированных эмерджентными вирусами нет специфических препаратов, за редким исключением. Это в первую очередь обусловлено экономическим фактором, поскольку количество эмерджентных инфекций с каждым годом увеличивается, а возможный потребитель относится к странам с развивающейся экономикой. Ситуация еще хуже в случае забытых вирусных инфекций, например, вирус оспы, поскольку для противовирусных препаратов в отношении данного вируса не должно быть рынка сбыта в ближайшем будущем.

Природные соединения сыграли и продолжают играть выдающуюся роль в создании новых лекарств и развитии фармацевтической промышленности во всем мире. Использование природных структурных блоков в синтезе био-

логически активных агентов – одно из самых популярных направлений современной химии природных соединений. Нами показано, что соединения, имеющие в своём остоле каркасный борнанный фрагмент, проявляют выраженную активность в отношении широкого спектра вирусов. Так, иминопроизводные камфоры являются эффективными ингибиторами вируса гриппа А и В. Изучен механизм действия и показано, что вещества специфически связываются с гемагглютинином вируса гриппа. Показано снижение патогенности вируса гриппа при возникновении резистентности к химиопрепарату.

Сложноэфирные производные на основе борнеола, содержащие насыщенный N-гетероциклический фрагмент являются эффективными блокаторами входа филеовирусных частиц – вирусов Эбола и Марбург. С использованием методов сайт направленного мутагенеза нами

изучен механизм действия данного класса веществ. Проведено подробное изучение сайта связывания поверхностного белка GP и соединений лидеров. Использование в качестве стартового соединения бициклического борниламина позволило синтезировать библиотеку производных, проявляющих уникальную активность в отношении широкого спектра ортопоксвирусов. N-ацилгидразоны на основе камфоры и фенхона проявляют выраженную активность в отношении вируса Хантаан, вызывающего геморрагическую лихорадку с почечным синдромом. Таким образом, можно заключить, что соединения, содержащие фрагмент бициклических монотерпенов являются высокоперспективными противовирусными агентами нового поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта №20-33-70067.

Список литературы

1. V.V. Zarubaev, E.A. Pushkina, S.S. Borisevich, A.V. Galochkina, A.V. Garshinina, A.A. Shtro, A.A. Egorova, A.S. Sokolova, S.L. Khursan, O.I. Yarovaya, N.F. Salakhutdinov // *Virology*. – V.524, November 2018. – P.69–77.
2. A. Kononova, A. Sokolova, S. Cheresiz, O. Yarova, R. Nikitina, A. Chepurnov, A.G. Pokrovsky, N. Salakhutdinov // *Med. Chem. Commun.*, 2017. – V.8. – №12. – P.2233–2237.
3. A.S. Sokolova, O.I. Yarovaya, N.I. Bormotov, L.N. Shishkina, N.F. Salakhutdinov // *Chemistry & Biodiversity*, 2018. – V.15. – №9. – e1800153.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРОГУАНИДИНА ДЛЯ СОЗДАНИЯ СТАРТОВЫХ СИСТЕМ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ

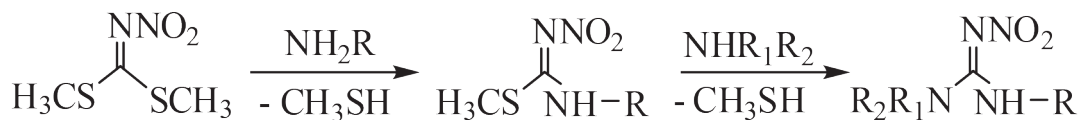
Д.В. Антишин, Д.В. Василишин, Д.Д. Губин
Научный руководитель – к.х.н., доцент А.М. Астахов

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, andevl@yandex.ru

Первые алкил нитрогуанидины были получены в начале 20 века [1, 2], несмотря на это, активное изучение их с точки зрения энергоемких соединений можно отнести к началу 21 века. Например, пропилнитрогуанидин в смеси с нитрогуанидином и гексогеном, за счет низкой температуры плавления трехкомпонентной смеси, рассматривается как перспективный высокоэнергоемкий литевой состав для формирования взрывчатых изделий [3]. Высокая энергетика химических реакций нашла применение в синтезе неорганических веществ, широко изучены самораспространяющиеся высокотемпературные синтезы (СВС) нанопорошков нитридов и

карбидов [4, 5]. Для получения карбида кремния таким методом разработаны различные рецептуры, характеризующиеся общим недостатком, примесью азидов кремния, из-за использования большого количества азидов натрия для развития высокой температуры синтеза. Так же известен способ получения карбида кремния карботермическим восстановлением оксида кремния полимерным источником углерода [6].

Для объединения двух методов и созданий стартовых систем СВС с источниками углерода, образующимися при разложении энергоемких материалов, необходимы энергоемкие взрывчатые материалы с низкой температурой взрыва и



где R = CH₃, C₂H₅; R₁ = H, R₂ = CH₃, C₂H₅; R₁ = CH₃, R₂ = CH₃; R₁ = C₂H₅, R₂ = C₂H₅; R = CH₂C₆H₅; R₁ = H, R₂ = CH₃, C₂H₅, CH₂C₆H₅; R₁ = CH₃, R₂ = CH₃.

Схема 1.

высоким содержанием углерода при низком кислородном балансе. Такими материалами могут выступать смеси алкил и арилнитрогуанидинов с наноразмерными кристаллами кремния или его оксида. Сложность изучения таких смесей заключается в отсутствии универсального прекурсора для получения широкого ряда производных нитрогуанидина.

В этой связи нами были исследованы реакции нуклеофильного замещения легко уходящих метилсульфанильных групп S,S'-диметил-N-нитроимидодитиокарбоната алкиламинами и бензиламинами. В зависимости от соотношения реагентов и условий проведения синтеза были получены продукты моно и дизамещения метилсульфанильных групп. Полученные метил, этил и бензилнитроизотиомочевина, имея в своем составе метилсульфанильную группу, так же способны вступать в реакции нуклеофильного замещения образуя различные алкил и арилнитрогуанидины.

Таким образом, реакцией нуклеофильного замещения метилсульфанильных групп S,S'-диметил-N-нитроимидодитио-карбоната были получены: S,N-диметил-N'-нитроизоти-

омочевина, S-метил-N-этил-N'-нитроизотиомочевина, N-бензил-S-метил-N'-нитро-изотиомочевина, N,N'-диэтил-N''-нитрогуанидин, N,N'-диметил-N''-нитрогуанидин, N-метил-N'-этил-N''-нитрогуанидин, N,N',N''-триэтил-N''-нитрогуанидин, N-этил-N',N'-диметил-N''-нитрогуанидин, N-метил-N',N'-диэтил-N''-нитрогуанидин, N,N',N''-триметил-N''-нитро-гуанидин, N-бензил-N'-метил-N''-нитрогуанидин, N-бензил-N',N'-диметил-N''-нитрогуанидин, N-бензил-N'-этил-N''-нитрогуанидин, N,N'-дипропил-N''-нитрогуанидин. Структуры синтезированных соединений были подтверждены методами ИК-, УФ-спектроскопии и элементным анализом.

При попытке получить N-бензил-N',N'-диэтил-N''-нитрогуанидин из N-бензил-S-метил-N'-нитроизотиомочевина реакцией с диэтиламинами в тех же условиях, в которых были получены выше приведенные производные нитрогуанидина, из реакционной массы было выделено исходное соединение, что указывает на недостаточную реакционную способность нуклеофила, связанную с увеличением основности диэтиламина.

Список литературы

1. Davis T.L., Luce S.B. // *Journal of the American Chemical Society*, 1927.– V.49.– №9.– P.2303–2305.
2. McKay A.F., Wright G.F. // *Journal of the American Chemical Society*, 1947.– V.69.– №12.– P.3028–3030.
3. Koch E.C. // *Defence Technology*, 2019.– V.15.– №4.– P.467–487.
4. Бичуров Г.В. *Азидная технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза микро- и нанопорошков нитридных композиций*.– М.: Машиностроение, 2012.– 519 с.
5. Щелчкова Н.С. // *Современные материалы, техника и технологии*, 2017.– №6.– С.144–149.
6. Севастьянов В.Г. // *Композиты и наноструктуры*, 2014.– Т.6.– №4.– С.198–211.

НОВЫЕ ЦИКЛИЧЕСКИЕ ИМИДАЗОЛ-СОДЕРЖАЩИЕ ИОДОНИЕВЫЕ СОЛИ – КРАТЧАЙШИЙ ПУТЬ К ПОЛИАННЕЛИРОВАННЫМ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМ СИСТЕМАМ

Н.С. Антонкин, Ю.А. Власенко, П.С. Постников
 Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nsa14@tpu.com

Иодониевые соли распространены в органическом синтезе в реакциях арилирования и металл-катализируемых реакциях кросс-сочетания [1]. Особое место среди иодониевых солей занимают циклические иодониевые соли 1, зарекомендовавшие себя в качестве превосходный синтонов для получения различных бензаннелированных гетероциклических соединений [2] (Схема 1), которые находят применение в фармакологии и органической электронике [3–5].

Однако, гетероциклические иодониевые соли, как и их превращения в конденсированные гетероциклические системы, в малой степени описаны в литературе [6–8], а имидазол-содержащие циклические соли и вовсе неизвестны. Опубликованный группой А.Шафира в 2016 году синтетический метод для получения 1-арил-5-иодоимидазолов 2 (схема 2) [9] позволяет синтезировать подходящие субстраты для последующего превращения их в циклические имидазол-содержащие иодониевые соли.

В данной работе нами разработан экспериментальный подход для получения имидазол-содержащих циклических иодониевых солей 3 с

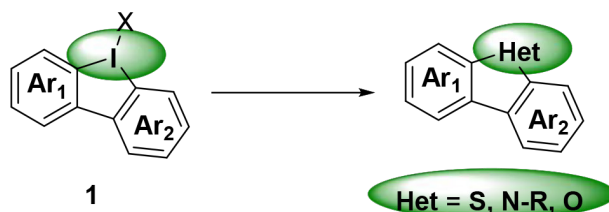
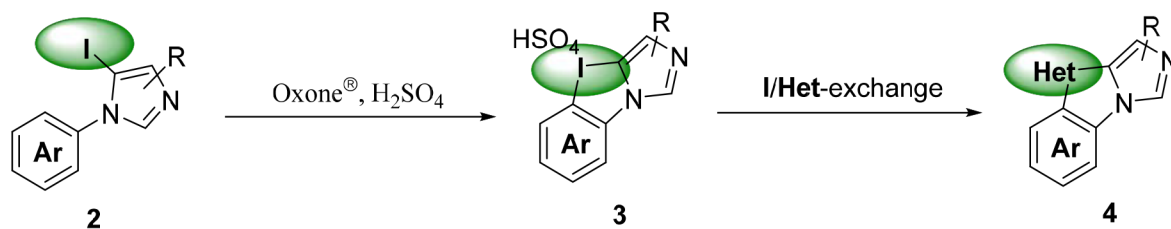


Схема 1.

использованием дешевой и доступной системы Oxone/H₂SO₄ [10] и их последующее превращение в полианнелированные гетероциклические соединения 4 (схема 2), которые являются крупными фрагментами биологически активных молекул [11].

Таким образом, нами разработана синтетическая процедура для получения новых циклических иодониевых солей, содержащих имидазольный фрагмент, а также показана реакционная способность данных соединений в реакциях гетероциклизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-73-20066.



12 examples

Схема 2.

Список литературы

1. A. Yoshimura and V. V. Zhdankin, *Chem. Rev.*, 2016.– 116.– 3328–3435.
2. N. Chatterjee and A. Goswami, *European J. Org. Chem.*, 2017.– (21).– 3023–3032.
3. M. Chauhan and R. Kumar, *Med. Chem. Res.*, 2015.– 24.– 2259–2282.
4. A. Kamal, M.A.H. Syed and S. M. Mohammed, *Expert Opin. Ther. Pat.*, 2015.– 25.– 335–349.
5. S. Dey, *Small*, 2019.– 15.– 1–38.
6. J. Letessier and H. Detert, *Synthesis*, 2012.– 44.– 290–296.
7. D. Zhu et al., *Org. Lett.*, 2018.– 20.– 4815–4818.

8. D. Zhu et al., RSC Adv., 2019.– 9.– 33170–33179.
 9. A. Shafir et al., Angew. Chemie-Int. Ed., 2016.– 55.– 7152–7156.
 10. M.S. Yusubov et al., J. Org. Chem., 2015.– 80.– 5783–5788.
 11. A. Banerjee et al., Bioorganic Med. Chem. Lett., 2013.– 23.– 6747–6754.

СИНТЕЗ ДИАРИЛИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ

А.О. Артемова¹, Д.М. Носков², А.Е. Тулупов¹, Е.В. Подрезова¹
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, noskov_dm@mail.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) известны более ста лет и занимают важное место среди реагентов органического синтеза. В настоящее время они используются в качестве мягких, селективных реагентов для функционализации органических молекул [1]. Также СПИ смогли вытеснить из обращения многие токсичные реагенты на основе переходных металлов [2]. Особое место среди разнообразных СПИ занимают диарилиодониевые соли (ДАИС) [3].

Ранее на базе Института органической химии им. Зелинского группой А.О. Терентьева был разработан способ получения органических пероксидов с использованием дешёвого и неток-

сичного малонового эфира, представленный на схеме 1 [4].

На первой этапе нашей работы, перед нами стояла задача получить и выделить окислительный реагент в чистом виде, что было осуществлено согласно схеме 2.

В ходе работы мы варьировали следующими параметрами: растворителем, соотношением реагентов, временем, температурой. За все время нам удалось выделить реагент только один раз и измерить его температуру плавления. Все остальные попытки воспроизвести и выделить не увенчались успехом.

Тогда мы решили провести серию ЯМР-ных ампульных экспериментов на базе института

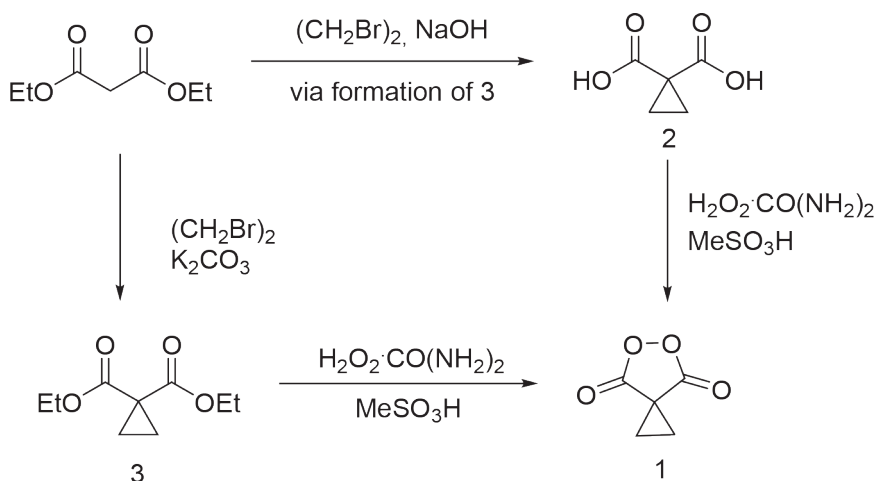


Схема 1. Общая схема синтеза циклопропилмалоноилпероксида

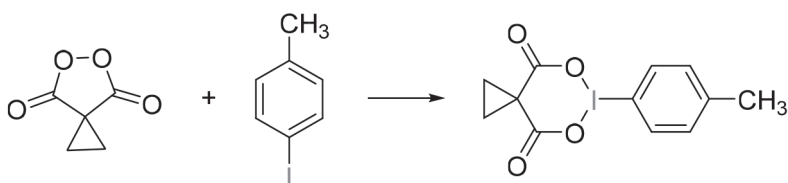


Схема 2. Синтез 6-(*p*-толил)-3-Иода-5,7-диоксаспиро-2,5-октан-4,8-диона

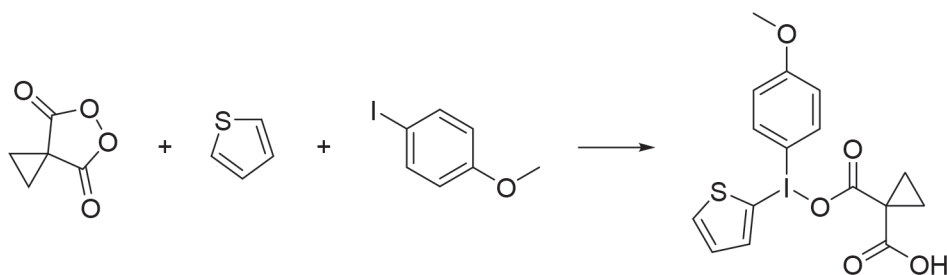


Схема 3. Синтез иодониевой соли

Института органической химии им. Зелинского в следующих растворителях: CH_2Cl_2 , CDCl_3 , CCl_4 , CD_3CN , $\text{C}_3\text{D}_6\text{O}$, $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{HFIP}=1:1$. Наибольший выход наблюдался $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{HFIP}=1:1$ (по данным ЯМР).

Таким образом, мы доказали, что данный реагент образуется, но ввиду его низкой стабильности мы решили его генерировать *in situ* в реакциях получения диарилиодониевых солей на основе органических пероксидов.

Список литературы

1. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chemical Reviews*, 2016. – V.116. – №5. – P.3328–3435.
2. Stang P.J. // *The Journal of organic chemistry*, 2003. – V.68. – №8. – P.2997–3008.
3. Merritt E.A., Olofsson B. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2009. – V.48. – №48. – P.9052–9070.
4. Terent'ev A.O. // *Mendeleev Commun.*, 2014. – V.24. – P.345.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРНЫХ БЕНЗГИДРИЛАМИНОВ В ОТСУТСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ

Е.А. Бадмажапова, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова
Научный руководитель – к.х.н., ассистент В.Ю. Куксёнок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bioburyat@mail.ru

Известно, что галоген-замещённые бензгидрилмочевины обладают противосудорожной активностью. Так, в Научно-образовательном центре Н.М. Кижнера Томского Политехнического университета был разработан оригинальный антиконвульсант Галодиф (мета-хлорбензгидрилмочевина).

Галоген-замещённые бензгидрилмочевины представляют собой рацемические смеси. Однако часто биологической активностью обладает только один из оптических изомеров. Поэтому разделение и исследование энантиомеров является важным этапом разработки лекарственных препаратов.

Разделение рацематов бензгидрилмочевин – трудоемкий процесс. Ввиду низкой основности они не образуют диастереомерных солей, поэтому разделение энантиомеров проводят на их предшественниках – бензгидриламилах (БГА), которые затем превращают в мочевины реакцией с цианатом натрия.

Наиболее трудоёмким этапом при расщеплении рацемата через диастереомерные соли является подбор растворителя и условий для избирательной кристаллизации одного диастереомера. На сегодняшний день большое внимание уделяется созданию методик, отвечающих принципам «Зеленой химии». Один из принципов гласит о возможности проведения реакций без использования растворителей. Поэтому нами была исследована возможность получения и разделения диастереомерных солей БГА с использованием оптически активных кислот в отсутствие растворителя.

В качестве расщепляющего агента в работе использовались энантиомеры винной кислоты. Данные соединения привлекают своей доступностью и широко используются для разделения рацемических аминов.

Разделение бензгидриламинов проводилось по общей методике. Рассмотрим данный метод

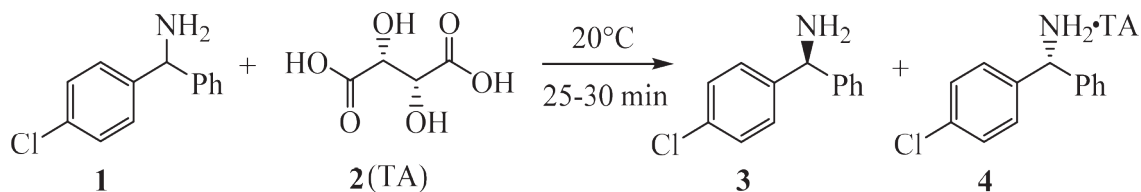


Рис. 1. Разделение рацемата пара-хлорбензгидриламина R,R-(+)-винной кислотой

Таблица 1. Выход обогащенных БГА после двух разделений

Соединение	Изомер	Выход (на рацемат)	Удельное вращение ([α] D ²⁰ , этанол)
Пара-хлорБГА	S-(+)	42 %	+4,36
	R-(−)	18 %	−4,10
Мета-хлорБГА	S-(+)	23 %	+7,12
	R-(−)	20 %	−6,94
Мета-бромБГА	S-(+)	42 %	+4,00

на примере разделения пара-хлорбензгидриламина с R,R-(+)-винной кислотой.

В агатовую ступку помещали маслообразный рацемический БГА **1** (1 экв.) и энантиомерно чистую R,R-винную кислоту **2** (0,5 экв.) и растирали их в течение непродолжительного времени. При этом было обнаружено, что в ходе реакции преимущественно реагировал энантиомер с той же абсолютной конфигурацией, что и кислота, давая соответствующую R,R-диастереомерную соль **4**. Второй S-изомер амина **3** практически не вступал в реакцию и оставался в форме основания. По завершении процесса амин **3** отделялся от образовавшегося тартрата промывкой неполярным растворителем. Для увеличения энантиомерного избытка амин **3**

повторно обрабатывался меньшим количеством R,R-винной кислоты до установления постоянного удельного вращения.

Тартрат **4** нейтрализовали и полученный R-обогащенный амин затирали с S,S-(−)-винной кислотой до установления постоянного удельного вращения амина.

Аналогичным способом было проведено разделение мета-хлор- и мета-бромбензгидриламина (таблица 1).

Таким образом, был предложен способ расщепления рацемических бензгидриламинов в условиях отсутствия растворителя. Достоинствами данного метода являются его универсальность, простота, малая продолжительность процесса и хорошие выходы.

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БИС(ПИРАЗОЛ-1-ИЛ)МЕТАНА, СОДЕРЖАЩЕГО АДАМАНТИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

М.А. Белозерцева, А.С. Потапов, Д.И. Павлов
 Научный руководитель – д.х.н., ведущий исследователь А.С. Потапов
 Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dipavlov@tpu.ru

Координационные полимеры или металл-органические каркасы актуальны для исследования уже на протяжении двадцати лет. Это обусловлено их особенными свойствами и возможностью дальнейшего применения в широком спектре научных направлений [1].

Адамантан широко известен в области создания координационных полимеров как стабильная платформа для синтеза лигандов,

содержащих в структуре от двух до четырех молекулярных функций. Было синтезировано содержащее адамантан производное бис(пиразол-1-ил)метана – известного хелатирующего агента, способного к комплексообразованию с широким рядом металлов [2]. Лиганд удалось получить исходя из коммерчески доступной адамантан 1-карбоновой кислоты по схеме 1.

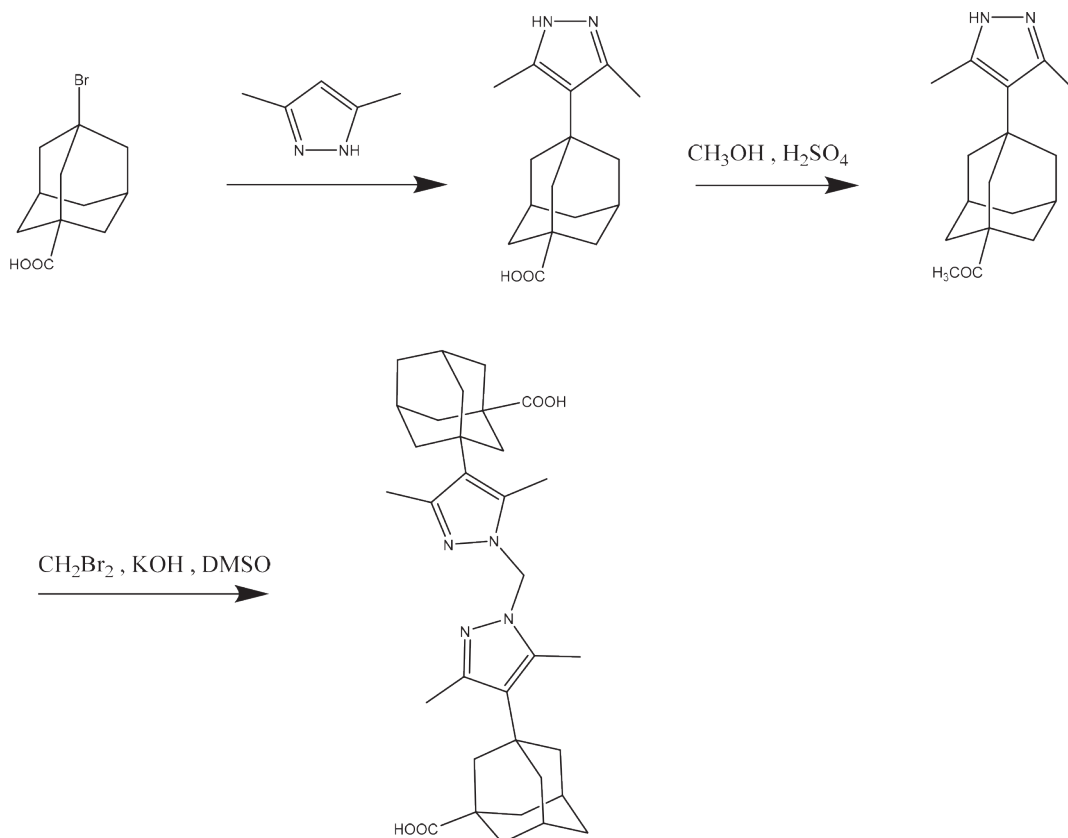


Схема 1.

Полученное соединение было использовано для построения металл-органических каркасов на основе цинка и кадмия, исследовав влияние температуры, состава растворителя, соотноше-

ния реагентов, pH среды. Данные вещества могут быть интересны своей уникальной структурой, содержащей N,N-донорные хелатирующие фрагменты.

Список литературы

1. Janiak C. *Engineering coordination polymers towards applications // Dalton Transactions*, 2003.– №14.– P.2781–2804.
2. Pettinari C., Pettinari R. // *Coordination Chemistry Reviews*, 2005.– №249.– №5–6.– P.663.

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИНОКСАЛИЛГИДРАЗИНА С ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ β -ДИКАРБОНИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

П.С. Бобров, А.К. Закатова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, pavel.bobrov96@mail.ru

Некоторые производные пиразола, содержащие гетерильные заместители в 1-м положении, являются антидепрессантами [1], обладают антимикробной и противораковой активностью [2, 3]. Синтез таких соединений возможен по реакции 1,3-дикарбонильных соединений с гетерилгидразинами.

Представлялось важным изучить ранее неизвестное взаимодействие 3-гидразиноксалин-2(1H)-она с 2-гидроксиимино-1,3-дикарбонильными соединениями. Данная циклоконденсация позволит получить хиноксалилпиразолы с нитрозогруппой в пиразольном цикле, что открывает возможность перехода к

Таблица 1. Результаты синтеза гидразонов III а–е

№	R	η , %	$T_{пл}$, °C
III а	Ph	94	170–173 (разл)
III б	4-Cl-Ph	94	177–179 (разл)
III в	4-Br-Ph	99	204–205 (разл)
III д	Naph-1-yl	93	222 (разл)
III е	CH ₃	–	–

различным классам соединений N-хиноксалил-пиразольного ряда.

Конденсацию хиноксалилгидразина I с 2-гидроксиимино-1,3-дикетонами II а–е изучали в среде уксусной кислоты при 50–55 °C (условия *i*), при 80 °C (*ii* и *iii*), а также в кипящей уксусной кислоте (*iv*) (рисунок 1).

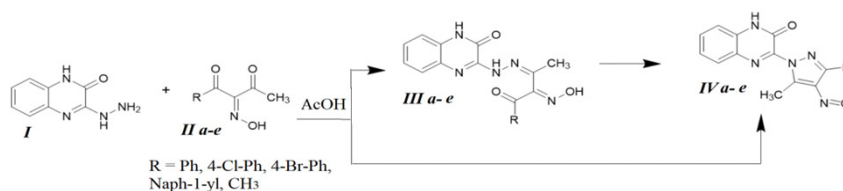
Результаты исследований показали, что взаимодействие эквимольных количеств хиноксалилгидразина I и арилзамещённых 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов II а–д в концентрированной уксусной кислоте при 50–55 °C (*i*) приводит к образованию гидразонов III а–д с количественными выходами (93–99%) (таблица 1). Реакция между I и алифатическим 2-гидроксиимино-1,3-дикетоном II е в этих же условиях,

напротив, не останавливается на образовании гидразона III е и даёт продукт циклизации (нитрозопиразол IV е) с выходом 43 %.

При кипячении гидразонов III а–д в уксусной кислоте в течение 1 ч (условия *iv*) происходит циклоконденсация с образованием нитрозопиразолов IV а–д с выходами 32–39% (таблица 2).

С целью повышения выходов продуктов циклоконденсации был осуществлён поиск оптимального температурного режима. При нагревании в уксусной кислоте в течение 5 часов при 80 °C (*iii*) гидразоны III а–д образуют соответствующие нитрозопиразолы IV а–д с увеличенными выходами до 52%. (рисунок 1). Циклоконденсация 2-гидроксиимино-1,3-дикетонов II а–д с хиноксалилгидразином I в этих же условиях (*ii*) привела лишь к незначительному повышению выходов соединений IV а–д.

Таким образом нам впервые удалось осуществить синтез ранее неизвестных функционализированных производных ряда хиноксалина и доказать их строение с помощью ЯМР-спектроскопии, рентгеноструктурного анализа, хромато-масс спектрометрии, электронной и ИК-спектроскопии.

**Рис. 1.** Взаимодействие хиноксалилгидразина I с 2-гидроксиимино-1,3-дикетонами II а–е в кислой среде**Таблица 2.** Выходы нитрозопиразолов IV а–д

№	R	$\eta^{[ii]}$, %	$\eta^{[iii]}$, %	$\eta^{[iv]}$, %	$T_{пл}$, °C
IV а	Ph	39	47	32	236–239 (разл)
IV б	4-Cl-Ph	37	52	34	219–220 (разл)
IV в	4-Br-Ph	36	50	32	236–237 (разл)
IV д	Naph-1-yl	38	39	39	181–185 (разл)

Список литературы

1. Pyrazole derivatives as phosphodiesterase 4 inhibitors : *nam.* WO2004/94411 : *Int. Cl. PCT/US2004/011899* / A. Hopper, R. Dunn, E. Kuester, R. Conticello ; заявитель и патентообладатель Memory Pharmaceuticals Corporation, NJ 07645 (US); заявл. 16.04.2004; опублик. 04.11.2004.
2. Bayoumi A.H., Ghiaty A.H., Abd El-Gilil S.M., Husseiny E.M., Ebrahim M.A. // *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2019.– V.56.– №12.– P.3215–3235.
3. Olayinka O.A., Craig A.O., Chinwe O.I., Kehinde O.O., Obinna C. N. // *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2009.– V.45.– №11.– P.1370–1378.

НОВЫЕ ЛИГАНДЫ НА ОСНОВЕ ПИРАЗОЛ-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Н.П. Бурлуцкий

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, np-bur@mail.ru

Лиганды на основе пиразол-карбоновых кислот объединяют в себе одновременно несколько важных для науки и техники химических свойств. Из карбоксильной группы можно получить другую функциональную группу – галогенангидридную, сложноэфирную, амидную и другие. Соединения с двумя карбоксильными группами интересны возможностью получать из них металл-органические координационные полимеры. Азолы нередко используются как хелатирующие лиганды по отношению к ионам металлов.

В настоящей работе описано получение как новых пиразол-карбоновых кислот, ранее не встречавшихся в научной литературе, так и уже известных, но полученных другим, более удобным способом.

Первый способ предполагает использование бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алканов в качестве исходных соединений (в статье [1] описана методика их получения методом двойного алкилирования 3,5-диметилпиразола в суперосновной среде). Далее по реакции с избытком оксалилхлорида (время протекания реакции 33 часа) в них вводится хлорангидридная группа в положения 4 и 4' пиразольных колец. Гидролиз данных соединений приводит к образованию нужных карбоновых кислот. Ранее таким образом были получены кислоты с короткими линкерами (от одного до трёх метиленовых звеньев между пиразольными кольцами [2]).

Для получения кислот с более длинными линкерами (от четырёх до шести метиленовых звеньев) данная методика была доработана, поскольку хлорангидриды данных кислот при ре-

акции с водой не только гидролизуются, но и одновременно отщепляют одну или две карбоксильные группы – то есть для продуктов с длинными линкерами наблюдается декарбоксилирование. Вместо воды был использован метанол: по реакции метанолиза из хлорангидридов получают метиловые эфиры карбоновых кислот. Их необходимо гидролизовать в щелочной среде в кипящей воде в течение 16 часов. Ниже представлена общая схема синтеза. Для упрощения второе пиразольное кольцо не показано.

Другой способ заключается в двойном алкилировании этилового эфира 3,5-диметилпиразол-4-карбоновой кислоты (реакция проходит за 3 часа). Это соединение можно получить реакцией ацетоуксусного эфира с сульфатом гидразиния в щелочной среде. Затем полученный эфир дикарбоновой кислоты также подвергают щелочному гидролизу; после отделить осадок от воды можно фильтрованием или центрифугированием:

В итоге были получены новые бис(3,5-диметилпиразол-1-ил)алкан-4,4'-дикарбоновые кислоты: -бутан-, -пентан- и -гексан-.

Структура данных карбоновых кислот была подтверждена методом спектроскопии ЯМР. Метиловые и этиловые эфиры растворяются в широком спектре среднеполярных растворителей, в том числе в хлороформе, кислоты – только в диметилсульфоксиде (или их соли – в тяжёлой воде). У кислот лабильный (кислотный) протон в некоторых случаях не обнаруживается.

Для подтверждения структуры был использован также метод ИК-спектроскопии. Обнаруживаются характерные для данных соединений

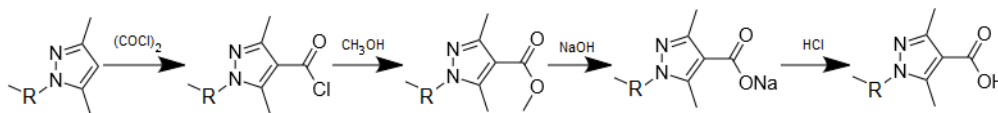


Схема 1.

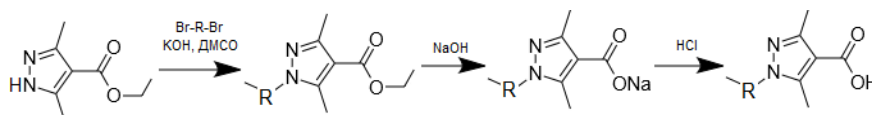


Схема 2.

полосы поглощения: 1 697–1 974 см⁻¹ (валентные колебания карбонильной группы), 1 543 и 1 506–1 497 см⁻¹ (валентные колебания пиразольного кольца), 757–745 см⁻¹ (деформационные колебания пиразольного кольца)

Для самих карбоновых кислот невозможно получить спектр методом газовой хроматографии и масс-спектрологии, однако можно под-

вергнуть анализу предшествующие им эфиры. Для диметилвых эфиров вышеуказанных кислот: -бутан-: 362 (молекулярный ион – м.и.), 167 (преобладающий ион – п.и.); -пентан-: 376 (м.и.), 167 (п.и.); -гексан-: 390 (м.и.), 167 (п.и.). Для диэтиловых эфиров: -бутан-: 390 (м.и.), 207 (п.и.); -пентан-: 404 (м.и.), 181 (п.и.); -гексан-: 418 (м.и.), 207 (п.и.).

Список литературы

1. Potapov A.S., Domina G.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D. // *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. // *Известия Томского политехнического университета*, 2011.– Т.318.– №3.– С.126–130.

ФОТО-ИНИЦИИРУЕМАЯ РЕАКЦИЯ МИНИШИ БЕЗ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Ю.А. Власенко

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vva_16@mail.ru

Реакции, которые включают присоединение углерод-центрированных радикалов к гетероаренам с последующей формальной потерей атома водорода, стали широко известны как реакции Миниши. Впервые разработанный протокол для генерации радикалов был опубликован в 1960х годах [1], но его продолжают активно использоваться и сегодня, к ним в последние годы присоединился новый набор стратегий генерации радикалов, которые позволяют использовать более широкий спектр прекурсоров для проведения реакций в мягких условиях. На сегодняшний день, известны методы, основанные на фоторедокс-катализе и электрохимии, а также термическое расщепление или образование прекурсоров радикалов *in situ* [2].

Одними из известных прекурсоров ароматических и алифатических радикалов являются борные производные (бороновые кислоты и трифторбораты). На сегодняшний день бороновые кислоты используются в каталитических реакциях (например, на серебряном катализаторе [3]), либо фотокаталитических, с использованием соединений рутения [4]. Трифторбораты нашли более широкое применение в каталитических процессах (катализ на солях марганца или серебра) [5–6], фото-каталитических [7], и даже при использовании комбинированных фото- и электрохимических методов активации [8].

Нами показана возможность генерации радикалов из алифатических трифторборатов под действием видимого света, и разработан протокол функционализации азот-содержащих гетероциклов без использования окислителей или металлических катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект №19-43-703004.

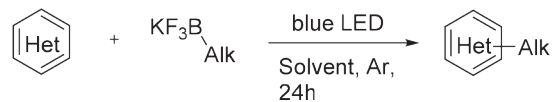


Схема 1.

Список литературы

1. Minisci F., Galli R., Cecere M., Malatesta V., Caronna T. *Tetrahedron Lett*, 1968.– 9.– 5609–5612.
2. Proctor R.S.J., Phipps R.J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019.– 58.– 13666–13699.

3. Seiple I.B., Su S., Rodriguez R.A., Gianatassio R., Fujiwara Y., Sobel A.L., Baran P.S.J. *Am. Chem. Soc.*, 2010.– 132.– 13194–13196.
4. Li G.-X., Morales-Rivera C.A., Wang Y., Gao F., He G., Liu P., Chen G. *Chem. Sci.*, 2016.– 7.– 6407–6412.
5. Molander G.A., Colombel V., Braz V.A. *Org. Lett.*, 2011.– 13.– 1852–1855.
6. Passet M., Fleury-Bregeot N., Oehlich D., Rombouts F., Molander G.A.J. *Org. Chem.*, 2013.– 78.– 4615–4619.
7. Matsui J.K., Primera D.N., Molander G.A. *Chem. Sci.*, 2017.– 8.– 3512–3522.
8. Yan H., Hou Z.-W., Xu H.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019.– 58.– 4592–4595; *Angew. Chem.*, 2019.– 131.– 4640–4643.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ИМИДОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИХЛОРИДА ФОСФОРА

Т.Л.К. Во, Н.К. Соколов

Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.В. Шишкин

Волгоградский государственный технический университет
400005, Россия, в. Волгоград, пр. им. Ленина 28, voquyen249@gmail.com

Хлорангидриды имидовых кислот – универсальные синтоны для широкого ряда различных классов азотсодержащих органических соединений. Традиционным способом синтеза является нагревание вторичного амида с хлорирующим агентом. В качестве хлорирующего агента обычно используют пентахлорид фосфора, фосген и тионилхлорид [1, 2].

Нами проведены исследования в области синтеза хлорангидридов имидовых кислот из вторичных амидов карбоновых кислот с использованием в качестве хлорирующего агента трихлорида фосфора, так как при его применении хлор расходуется только на образование целевого продукта.

Наиболее эффективные условия для синтеза хлорангидридов имидовых кислот состоят в проведении реакции в среде трихлорида фосфо-

ра при температуре 70–80 °С с использованием катализатора 4-(N,N-диметиламино)пиридина (DMAP) при мольном соотношении амид: DMAP = 1 : 1 в течение 1 ч.

В результате проведенных исследований было установлено, что в присутствии катализатора DMAP амиды карбоновых кислот могут превращаться в хлорангидриды имидовых кислот с использованием трихлорида фосфора с выходом до 99%.

Наиболее ценными производными имидовых кислот являются амидины, которые представляют практический интерес как биологически активные вещества и широко применяют в области органической, фармацевтической химии и химии материалов [3]. Полученные результаты позволили предложить новый способ получения амидинов из карбоновых кислот и

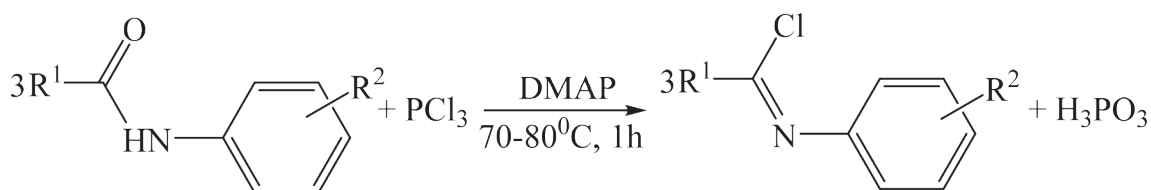


Схема 1.

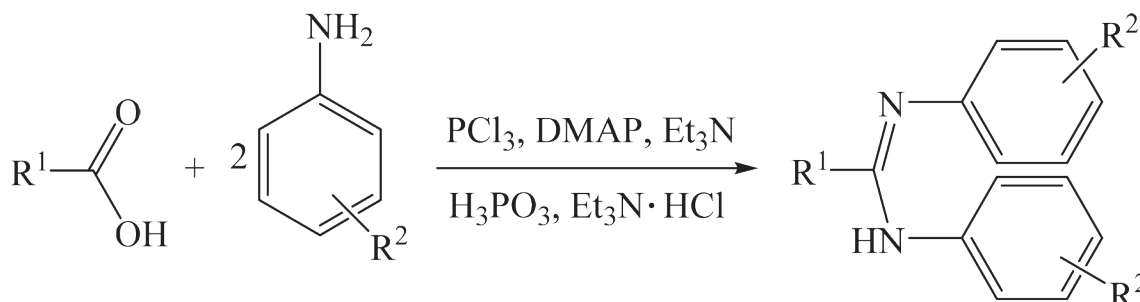


Схема 2.

Таблица 1. Выходы полученных хлорангидридов иминовых кислот

R ¹	R ²	Выход, %	R ¹	R ²	Выход, %	R ¹	R ²	Выход, %
Ph	H	72	Ad	H	63	Ad	<i>p</i> -C ₄ H ₉	95
	<i>p</i> -CH ₃	88		<i>p</i> -CH ₃	85		<i>p</i> -Br	73
	<i>p</i> -OCH ₃	99		<i>p</i> -OCH ₃	97			

Таблица 2. Выходы полученных амидинов

R ¹	R ²	Выход, %	R ¹	R ²	Выход, %
Ph	<i>o</i> -CH ₃	93	Ad	<i>o</i> -CH ₃	95
	<i>m</i> -CH ₃	78		<i>m</i> -CH ₃	91
	<i>p</i> -CH ₃	99		<i>p</i> -CH ₃	94

аминов с помощью трихлорида фосфора в среде ацетонитрила при температуре 80 °С в присутствии катализатора DMAP и акцептора хлористого водорода триэтиламина при мольном соотношении R¹COOH: амин: Et₃N: PCl₃: DMAP = 1:3:1:1,5:1,5 в течение 8 ч.

Разработанный однокатализаторный каталитический способ получения амидинов из кар-

боновых кислот с использованием трихлорида фосфора, является более эффективным по сравнению с традиционными способами, поскольку осуществляется без выделения промежуточных продуктов хлорангидридов карбоновых и иминовых кислот, которые легко гидролизуются в присутствии влаги.

Список литературы

- Ulrich H. *The Chemistry of Imidoyl Halides.*— New York: Plenum Press, 1968.— P.239.
- Но Б.И., Шишкин Е.В., Пенская Т.В., Шишкин В.Е. // *ЖОХ*, 1996.— Т.32.— Вып. 7.— С.1110.
- Liu X., Yue H., Jia J., Guo L., Rueping M. // *Chem. Eur. J.*, 2017.— V.23.— №49.— P.11771–11775.

РЕАКЦИИ БЕТУЛИНА С ФЕНИЛИДОЗОАЦЕТАТОМ В УСЛОВИЯХ СПЛАВЛЕНИЯ

Т.А. Войнова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, voynovatata98@mail.ru

На сегодняшний день по-прежнему актуальной проблемой остается разработка лекарственных препаратов на основе растительного лекарственного сырья. Химическое многообразие природных материалов, широкий спектр их биологических свойств и возобновляемость сырьевой базы дают возможность для подобных исследований. Перспективным направлением является получение новых соединений на основе бетулина – природного пентациклического тритерпеноида лупанового ряда. Известно, что бетулин обладает ценными биологически активными свойствами (иммуностимулирующими, противоопухолевыми, антиоксидантными, гепатопротекторными, противовоспалительными,

антималярийными и противогрибковыми) и представляет интерес для фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1]. Но, поскольку биологические эффекты самого бетулина выражены слабо, существует необходимость в создании новых фармакоактивных молекул – синтетических производных бетулина.

Важным направлением трансформации бетулина является изучение его окислительных превращений, что позволяет получить ряд кислородсодержащих производных с более выраженными физиологическими свойствами. Несмотря на большое разнообразие работ, в которых рассмотрены окислительные трансформации бетулина и его производных [2], окисление

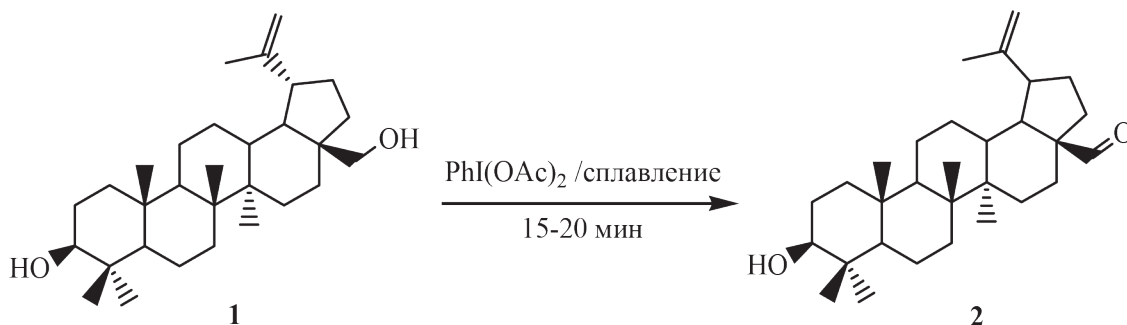


Схема 1. Получение бетулинового альдегида (2)

бетулина реагентом поливалентного иода – фенилиодозоацетатом (ФИА) – не было детально изучено. В этой связи, заслуживает внимания работа [3], где различные первичные спирты (в том числе и бетулин) подвергают окислению с использованием ФИА, однако, в присутствии добавок катализаторов – азанорадамантанов. Поэтому исследование реакций бетулина с иодозильными реагентами в простых условиях, а также поиск новых селективных методов синтеза оксо-производных бетулина являются актуальными задачами.

В качестве объекта исследования нами был выбран бетулин (1), а в качестве окислительного средства – ФИА. При этом, отличительной особенностью наших экспериментов явилось проведение реакций непосредственно в расплаве реагирующих веществ.

Список литературы

1. Бурлова И.В. Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Нижний Новгород, 2013. – 24 с.
2. Лаев С.С., Салахутдинов Н.Ф. Препаративная химия терпеноидов. Ч.3. – Новосибирск: Академиздат, 2016. – С.50–58. – 77–83.
3. Doi R., Shibuya M., Murayama T., Yamamoto Yo., Iwabuchi Yo. // *J. Org. Chem.*, 2015. – V.80. – P.401–413.

В ходе нашей работы было установлено, что бетулин (1) взаимодействует с 2 экв. ФИА в условиях сплавления в течение 15–20 минут с образованием бетулинового альдегида (2) с выходом 30–35%.

Структура соединения (2) подтверждена с привлечением данных физико-химических методов анализа: ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C спектров, ТСХ.

Таким образом, впервые предложен простой и экспрессный способ получения бетулинового альдегида (2) на основе реакции бетулина и ФИА в условиях сплавления – в отсутствие растворителей и катализаторов. Синтезированное соединение (2) представляет интерес как синтон для проведения дальнейших модификаций, а также как потенциальный носитель медико-биологических эффектов.

ПОЛУЧЕНИЕ ТИОЛАКТАМНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛОВ

С.В. Воробьев

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Н. Кошелев

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65, vorstepan@yandex.ru

Тиоамиды являются важными тиокарбонильными соединениями, широко используемыми как синтоны в синтезе гетероциклов [1]; кроме того, есть упоминания об их возможности применения в медицине [2]. Также, от тиоамидов можно ожидать проявления антикоррозионной активности, так как атом серы имеет

сравнительно большой радиус и низкую электроотрицательность, что повышает способность его электронных пар вступать во взаимодействие с вакантными орбиталями металлов.

Ранее нами был описан синтез ряда лактамсодержащих производных фенолов [3, 4]. Кроме того, было получено несколько таких соедине-

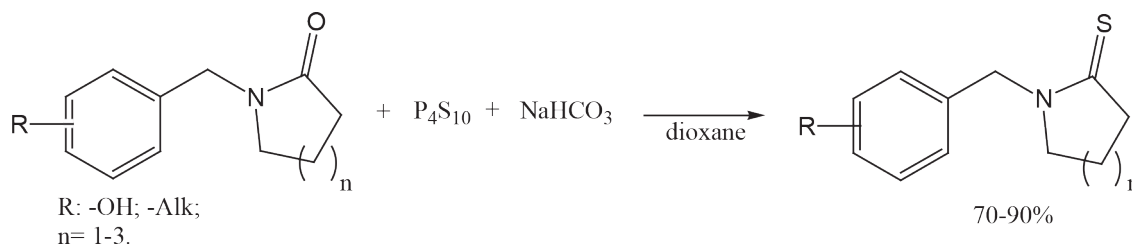


Схема 1.

ний по методу, описанному в патенте [5]. Опираясь на литературные данные [6], нами предложен способ их тионирования для получения тиолактамовых соединений. При перемешивании лактамометильного производного алкилфенола с декасульфидом тетрафосфора и гидрокарбонатом натрия в диоксане в течение 6–12 часов были получены целевые соединения с высоким выходом (70–90%, Схема 1). Предложенный метод отличает простота выделения продуктов, высокие выходы и дешевизна тионирующего реагента по сравнению с реактивом Лавессона или гексаметилдисилатианом. Отметим, что в указанных условиях не удалось осуществить данную реакцию для производных многоатомных фенолов [7].

Были получены производные тимола, 2,6-диметилфенола, 2,4- и 2,6-ди-трет-бутилфенолов и 2,3,5-триметилфенола с фрагментами тиопирролидона, тиовалеролактама и тиокапролактама. Строение полученных соединений доказано методами ИК-Фурье спектроскопии,

^1H - и ^{13}C -ЯМР-спектроскопии. Замена карбонильной группы на тиокарбонильную приводит к изменению ряда физико-химических свойств соединений. Так, например, при контроле протекания реакции с помощью ТСХ значительно увеличивается фактор удерживания R_f продукта по сравнению с исходным веществом (в системе бутилацетат/гептан в соотношении 2:1). В ^1H ЯМР-спектрах тиолактамовых соединений наблюдается смещение сигналов протонов, соседних с тиокарбонильной группой, в область слабого поля примерно на 0,5 ppm по сравнению с соответствующими кислородсодержащими веществами. В ЯМР-спектре ^{13}C сигнал углерода тиокарбонильной группы смещен в область слабого поля примерно на 25–30 ppm. В предварительных испытаниях по выявлению способности полученных соединений ингибировать коррозию медной пластинки в дизельном топливе выявлено, что 1-(3,5-ди-трет-бутил-2-гидроксибензил)пирролидин-2-тион проявляет антикоррозионную активность.

Список литературы

1. Jagodzinski T.S. // *Chem. Rev.*, 2003.– V.103.– P.197–227.
2. Lien E.J., Lien L.L., Tong G.L. // *Med. Chem.*, 1971.– V.14.– P.846–848.
3. Воробьев С.В., Примерова О.В., Кошелев В.Н., Иванова Л.В. // *Бутлеровские сообщения*, 2018.– Т.55.– С.124–132.
4. Воробьев С.В., Примерова О.В., Иванова Л.В., Кошелев В.Н., Рябов В.Д. // *Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина*, 2018.– №3(292).– С.221–230.
5. GB 1547333.
6. Scheeren J.W., Ooms P.H.J., Nivard R.J.F. // *Synthesis*, 1973.– P.149–151.
7. Воробьев С.В., Примерова О.В., Иванова Л.В., Рябов В.Д., Кошелев В.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2019.– Т.62.– №10.– С.40–48.

АЛКИЛИРОВАННЫЕ ВЕРДАЗИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ КАК ИНИЦИАТОРЫ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Д.Е. Воткина, П.В. Петунин

Научный руководитель – к.х.н, доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvotkina@mail.ru

В настоящее время для создания полимерных материалов все большее внимание привлекает контролируемая возобновляемая полимеризация, поскольку она позволяет получать широкий спектр полимеров с точно заданными свойствами. На сегодняшний день для инициации такого вида полимеризации наиболее эффективными и хорошо изученными являются инициаторы на основе нитроксильных радикалов, которые не только обеспечивают получение полимера с необходимыми характеристиками, но и позволяют проводить полимеризацию в «мягких» условиях [1, 2]. В тоже время остальные типы радикалов изучены крайне мало, что открывает большие возможности для поиска новых перспективных субстратов для контролируемой радикальной полимеризации.

Объектом нашего исследования являются 6-оксовердазильные радикалы, обладающие аналогичной инициаторам на основе нитронил нитроксильных радикалов стабильностью по отношению к факторам окружающей среды и к условиям реакций полимеризации [3]. Кроме того, наличие в структуре до трех ароматических заместителей позволит варьировать свойства инициаторов посредством электронных и стерических эффектов.

Целью нашей работы является исследование реакции полимеризации с использованием инициаторов на основе 6-оксовердазильных радикалов **2**. На первом этапе были получены радикалы **1** по методу, разработанному нами ранее [4]. Далее по известному способу синтеза алкилированных нитроксидов [5] были получены алкилированные вердазины **2** с электронодо-

норными и электроноакцепторными заместителями (схема 1).

На следующем этапе полученные нами инициаторы **2a–c** были введены в реакцию термической полимеризации стирола. В результате было обнаружено, что полимеризация имеет контролируемый характер в случае всех трех алкилированных вердазинов. Для изучения возобновляемости процесса полученное соединение **3** использовалось в качестве макроинициатора для полимеризации бутил акрилата, в результате чего был получен сополимер **4**.

Таким образом, была показана принципиальная возможность применения алкилированных вердазильных радикалов в качестве инициаторов для контролируемой возобновляемой полимеризации. Было найдено, что природа заместителя С3-положения инициатора не оказывает существенного влияния на результат полимеризации. Далее планируется расширить ряд мономеров, а также исследовать полимеризацию под действием света с использованием данных инициаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания «Наука» №WSWW-2020-0011.

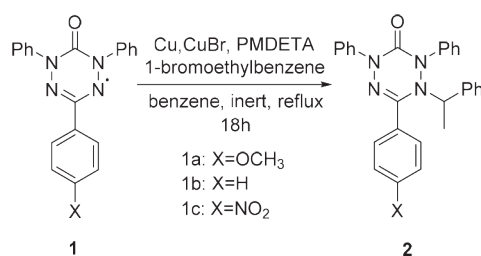


Схема 1. Получение алкилированных вердазинов **2**

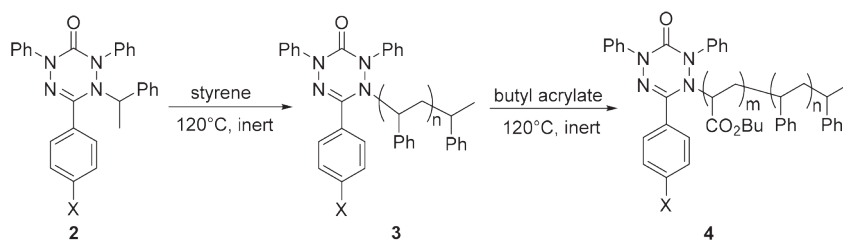


Схема 2. Полимеризация с участием инициаторов **2**

Список литературы

1. Gignes D. (Ed.). *Nitroxide mediated polymerization: from fundamentals to applications in materials science*, 2016.– 19.– Royal Society of Chemistry.
2. Postnikov P., et al., *Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces*. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019.– 7(20).– 12414–12419.
3. Rayner G., et al., *A comparison of verdazyl radicals modified at the 3-position as mediators in the living radical polymerisation of styrene and n-butyl acrylate*, *Polymer Chemistry*, 2012.– 3(8).– 2254–2260.
4. Petunin P.V. et al. *Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd(PPh₃)₄*. *New Journal of Chemistry*, 2019.– 43(38).– 15293–15301.
5. Matyjaszewski K., et al., *Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization*, *Macromolecules*, 1998.– 31(17).– 5955–5957.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИТРАТА 4,4-ДИНИТРОПЕНТАНОЛА-1

Е.Ю. Галеева, Н.Н. Никитина, В.К. Мингазова, С.А. Балтачева, Д.Н. Тимофеев
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.В. Косточко

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, 0604438083a@Gmail.com

Пластификатор ряда нитратов нитроспиртов нитрат 4,4-динитропентанола-1 (НДНП) представляет собой подвижную маслянистую жидкость светло-желтого цвета. Брутто-формула C₅H₉N₃O₇; M=223 г/моль; ΔH_f⁰=–759,8 кДж/кг; d₄²⁰=1,3921 г/см³; T_{кип}=117 °С (P=3,45 10⁻¹ мм. рт. ст.); чувствительность к удару (P=10 кг) более 500 мм; чувствительность к трению более 1185 кгс. ИК-спектр, (ν, см⁻¹): 1279 см⁻¹, 1633 см⁻¹, 1329 см⁻¹, 1567 см⁻¹ [1, 2].

Термическое поведение НДНП было изучено методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью калориметра DSC 822^o Mettler Toledo и термогравиметрического анализа (ТГА) с помощью прибора TGA/DSC1 (Mettler Toledo).

Термограммы ДСК пластификатора НДНП получали в режиме нагрева от –70 до 350 °С со скоростью 10 °С/мин. Эксперименты проводились при массе образцов 7–9 мг в закрытом тигле с 50-мкм отверстием в крышке (самогенерируемая атмосфера).

Анализ термограмм ДСК НДНП показал, что в области отрицательных температур при нагревании в пластификаторе протекает ряд фазовых переходов. Экзотермический пик в интервале температур от –40 до –12 °С связан с образованием лабильной кристаллической фазы пластификатора, которая при дальнейшем повышении температуры до –6 °С перекристаллизуется в стабильную модификацию. В интервале

температур от –2 до 6–7 °С кристаллическая фаза плавится. При температурах выше 10 °С и вплоть до начала термического разложения НДНП термически устойчив.

Интенсивное термическое разложение НДНП начинается при 203–207 °С и сопровождается значительным экзотермическим эффектом. Максимальная скорость разложения НДНП фиксируется при температурах около 230 °С. Разложение протекает в два этапа и полностью заканчивается при 280 °С.

Для изучения влияния скорости нагрева на термическое разложение НДНП и определения кинетических параметров процесса методом Киссинджера был проведен ДСК-эксперимент при четырех скоростях нагрева: 2, 5, 10 и 20 °С/мин. Данные показывают, что при увеличении скорости нагрева образцов происходит закономерное смещение пиков разложения в сторону более высоких температур. Увеличивается скорость выделения тепла с 1,62 до 3,8 мВт/°С, в то же время суммарный тепловой эффект реакций разложения, рассчитанный исходя из площади пиков на термограммах ДСК, снижается с 1535 до 875 Дж/г. Температурный интервал обоих этапов интенсивного термического разложения расширяется.

Используя уравнение Киссинджера [3] и допущение о первом порядке реакции, провели расчет и графическое определение значений эффективной энергии активации двух стадий

процесса разложения НДНП. Расчетная энергия активации первого этапа термического разложения составила 132,17 кДж/моль, второго этапа – 318,69 кДж/моль.

Исследование термического поведения пластификатора НДНП на приборе совмещенного ТГА/ДСК-анализа TGA/DSC1 (Mettler Toledo) было проведено при массе образцов ~9 мг в закрытом тигле в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 °С/мин. Исследование показало, что потеря массы пластификатора вследствие летучести начинается при температурах выше 120 °С; по достижении 200–204 °С начинается интенсивная потеря массы вследствие термиче-

ского разложения НДНП. Температуры, соответствующие потере 10, 20, 50, 90 % массы пластификатора, составляют, соответственно $T_{10}=201$; $T_{20}=208$; $T_{50}=217$; $T_{90}=258$ °С. Данные, полученные методами ДСК и ТГА/ДСК, хорошо согласуются.

Таким образом, проведенные исследования показали, что нитрат 4,4-динитропентанола-1 является соединением с высокой термической стойкостью, обладает умеренной чувствительностью к механическим воздействиям, имеет большой экзотермический эффект разложения. Его особенностью является склонность к кристаллизации из переохлажденного состояния.

Список литературы

1. Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* – М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 591 с.
2. Тарасевич Б.Н. *ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы.* – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. – 55 с.
3. Kissindger H.E. // *J. Anal. Chem.*, 1977. – V.81. – P.2572.

ПРЯМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ АМИНОВ В ЭФИРЫ ФЕНОЛОВ И ГЕКСАФТОРИЗПРОПАНОЛА

Р.О. Гуляев, А.Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н, профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Эфиры 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола (ГФИП) $\text{ROCH}(\text{CF}_3)_2$ представляют большой интерес благодаря их важности в областях медицинской химии и материаловедения [1–3]. Такие эфиры могут быть легко преобразованы в ряд других функциональных групп и часто используются в промышленности в качестве ароматизаторов, фармацевтических препаратов, в полимерных структурах, радиотреккерах, вспомогательных материалах и агрохимикатах. Кроме того, трифторметил (CF_3) группа незаменима в органическом синтезе. Будучи наименьшей фторалкильной группой, она значительно увеличивает биодоступность и метаболическую стабильность лекарств-кандидатов без изменения их стерического профиля [4–6].

На сегодняшний день методы описанные в литературе для получения эфиров $\text{ROCH}(\text{CF}_3)_2$ имеют ряд недостатков, например реагенты используемые для получения сложных эфиров ГФИПа, которые могут не иметь широкой пере-

носимости для функциональных групп, а также быть токсичными или опасными для пользователя. Кроме того, побочные продукты, сопровождающие эти реакции, часто трудно отделить от желаемого эфира, во многих случаях получения эфиров с использованием ГФИПа наблюдается образование фторидов [7].

Наша группа обнаружила, что трифторметансульфонаты 1-арендиазония (АДТ) легко образуют эфиры фенола и ГФИПа при нагревании в растворах ГФИПа с высокими выходами 60–87% (метод А, рисунок 1). Также мы впервые обнаружили, что добавление диазотирующего агента $t\text{-BuONO}$ в раствор ряда ароматических и гетероциклических аминов в ГФИПе в отсутствие кислот при комнатной температуре с последующим нагреванием реакционных растворов приводит к образованию сложных эфиров ГФИП с выходами 70–96% (метод В, рисунок 2). Таким образом, наша группа предлагает простые и селективные методы получения эфи-

ров ГФИПа из солей диазония, а также ароматических или гетероциклических аминов.

Вывод

Впервые нами было показано, что эфиры 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола были легко и с высокими выходами получены путем нагревания солей арендиазония в ГФИП, а также ароматических или гетероциклических аминов с добавлением *t*-BuONO. Было установлено, что метод В наиболее селективен по сравнению с простым нагреванием диазониевых солей в ГФИП. Предлагаемые методы синтезов эфиров ГФИП позволяют легко и селективно получать ароматические или гетероциклические эфиры гексафторизопропанола, также следует отме-

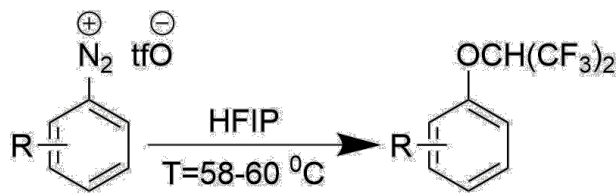


Рис. 1. Получение эфиров ГФИП из трифторметансульфонатов арендиазония (метод А)

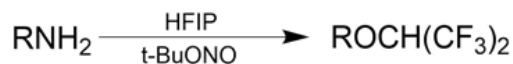


Рис. 2. Прямое превращение ароматических или гетероциклических аминов в эфиры ГФИП (метод В)

тить, что в данных реакциях не было обнаружено образование фторидов а также других побочных продуктов мешающих выделению эфира.

Список литературы

2. Tressaud A. Haufe G.D. // *Fluorine and Health*, 2008.– V.63.– P.130–133.
3. Barbaro P. // *Journal of the American Chemical Society*, 2009.– V.15.– P.58–64.
4. Abbott C.A. // *Cochrane Database Syst Rev*, 2015.– V.10.– P.65–69.
5. Otera J. Nishikido // *Journa Esterification*, 2010.– V.34.– P.50–52.
6. Riemenschneider, W. Bolt, H.M. Esters // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2005.– V.7.– P.26–30.
7. Rosato D.V., Rosato D.V. & Rosato M.V. // *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, 2004.– V.43–45.

НЕОЖИДАННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ АРЕНДИАЗОНИЯ В 1,1,1,3,3,3-ГЕКСАФТОР-2-ПРОПАНОЛЕ В ОТСУТСТВИИ КИСЛОТ

Р.О. Гуляев

Научный руководитель – д.х.н, профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, guliaev.g2016@yandex.ru

Ароматические соли диазония являются ценными строительными блоками, которые используются в тонком органическом синтезе и в промышленности [1]. Они также используются для подготовки современных макро и наноразмерных композитных органических материалов, благодаря их способности реагировать со многими металлическими и неметаллическими поверхностями с потерей азота и образование ковалентных связей между ароматическими радикалами и поверхностью [2].

Хотя они широко используются, большинство диазониевых солей имеют существенные недостатки, такие как плохая стабильность при хранении потенциально взрывоопасный харак-

тер в сухом состоянии, они часто плохо растворим в воде и органических растворителях [1].

На сегодняшний день наиболее доступными солями диазония являются галогениды (в первую очередь хлориды), сульфаты, трифлаты и тетрафторбораты. Однако использование кислот при получении вышеупомянутых диазосоединений приводит к ряду проблем, например, сложность в проведении дальнейших превращений солей диазония без выделения так как кислота также может вступать в реакции давая соединения, сложно отделяемые от необходимых продуктов, а также диазотирование в кислых средах требует охлаждения реакционных масс. К тому же эти диазосоединения обладают рядом суще-

ственных недостатков: взрывоопасность в сухом состоянии, низкая растворимость в воде (арендиазоний тетрафторбораты), нерастворимость в органических растворителях (арендиазоний хлориды, сульфаты) [4]. В связи с этим, исследования, направленные на разработку новых удобных методов синтеза стабильных ароматических солей диазония, являются весьма актуальными [5].

Таким образом целями данного исследования являются: разработка и исследование метода безкислотного получения солей арендиазония а также исследование структуры и физико-химических свойств полученных солей арендиазония

Нашей командой впервые было обнаружено, что добавление различных алкилнитритов в раствор ряда ароматических аминов в гексафторпропаноле в отсутствие кислот с постоянным перемешиваем, при комнатной температуре приводит к образованию стабильных солей арендиазония с выходами 70–96 %.

Вывод: впервые мы показали, что соли арендиазония могут быть легко получены путем диазотирования различных анилинов в присутствии 1,1,1,3,3,3-гексафтор-2-пропанола. Полученные соли стабильны, которые можно хранить в сухом твердом состоянии. На нескольких примерах солей мы показали, что они обладают высокой реакционной способностью в известных реакциях солей диазония с образованием ароматических йодидов, азидов и борных кислот, а также могут вступать в реакции азосочетания для получения различных азокрасителей. Данные соединения также реакционноспособны в Pd-катализируемых реакциях C–C-сочетания. Следует отметить, что все реакции были проведены в реакционной массе без выделения солей диазония. Из-за простоты приготовления и исключения из реакций кислот, стабильности при хранении, хорошей растворимости и высокой реакционной способностью, данные соли могут найти широкое применение в органическом синтезе.

Список литературы

1. Zollinger H. *Diazo Chemistry*. / Zollinger H. // Weinheim.– New York. Basel. Cambridge. Tokyo, 1994.– 445 p.
2. Saunders K.H. *The aromatic diazo-compounds and their technical applications* / Saunders K.H. // London, 1936.– 224 p.
3. Hodgson H.H. *The reaction of hydroxylamine with cytosine and related compounds* / Hodgson H.H., Marsden E. // *J. Chem. Soc.*, 1940.– №64.– P.208.
4. Weiss R. *Azodesilylierung – eine neue aprotische Diazotierungstechnik* / Weiss R., Wagner K.-G., Hertel M. // *Chem. Ber.*, 1984.– №117.– P.1965–1972.
5. Park J.Y. *Synthesis and antioxidant effect of caffeic acid analogues bearing a carboxy and hydroxymethyl group* / Park J.Y., Park H.J., Im W.B., Yoon S.H., Kim S.W., Lee J.K. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012.– №12.– P.3860–3863.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА $SuFEx$ РЕАКЦИЙ

Н.В. Даниленко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nadezhda.dani@gmail.com

Реакция фтористого обмена серы(VI) успешно применяется для синтеза малых молекул, меченых белков, полимеров и для модифицирования поверхностей [1, 2]. Хотя механизм $SuFEx$ реакции пока остается неизученным, мы получили некоторые предварительные сведения о протекании этого процесса.

Целью настоящего исследования было изучение механизма реакции $SuFEx$ с помощью метода DFT. Удобный метод синтеза арилфтор-

сульфатов включает применение DBU в качестве основания (схема 1). В настоящей работе DBU изучается как составная часть интермедиатов.

Ранее отмечалось, что широко используемые в DFT расчетах гибридные функционалы B3LYP, B3P86, B3PW91 не дают удовлетворительного согласия между рассчитанными и экспериментальными геометрическими параметрами для соединений со связью S–F [3] – в частности, оптимизация геометрии приводит существенному

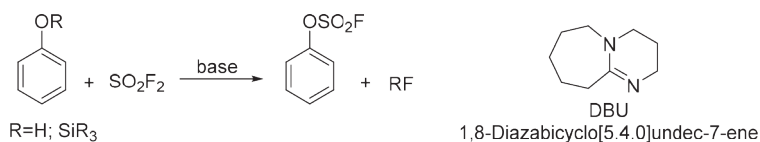


Схема 1. Общий метод синтеза арилфторсульфатов

завышению межатомных расстояний S–F. Было найдено, что гибридный функционал XAPW91, содержащий обменную часть XAlpha, в сочетании с triple-zeta базисом Попла 6-311G(2d, 2p), дает хорошее согласие с экспериментальной геометрией для фторсодержащих соединений гипервалентной серы – SOF₄ и метилентетрафторида серы CH₂=SF₄ [3]. Однако мы обнаружили, что для ряда спиртов, аминов, алканов и алкенов функционал XAPW91 с базисами Попла, а также с def2-базисами [4] приводит к существенному занижению длин химических связей, в то время как геометрия молекул SO₂F₂, SOF₄ и фторсульфонильной группы в этих приближениях воспроизводится в целом удовлетворительно. Поэтому на первом этапе работы нами выполнено исследование геометрического строения серии органических соединений методом DFT и сделаны рекомендации по рациональному выбору функционала, который мог бы обеспечить приемлемую точность расчетов для типичных реагентов и субстратов SuFEx-реакций. Оптимальным функционалом является M06-2X с использованием комбинированного базиса, когда для атома серы использовался расширенный базисный набор 6-311++G(3df), а для остальных атомов – 6-311++G(2d, 2p).

Список литературы

1. Dong J., Krasnova L., Finn M.G., Sharpless K.B. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014.– 53.– P.9430–9448.
2. Oakdale J.S., Kwisnek L., Fokin V.V. // *Macromolecules*, 2016.– 49.– P.4473–4479.
3. Jursic B.S. // *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 1997.– 418.– P.165–169.
4. Nikandrov E.M., Ruzanov D.O., Panina N.S., Belyaev A.N. // *Russian Journal of General Chemistry*, 2017.– 87.– P.2612–2619.

Конформационный анализ промежуточных продуктов DBU-SO₂F₂ показал, что интермедиаты с наименьшей энергией образуются при присоединении SO₂F₂ к DBU по двойной связи C=N. При этом, атом фтора переходит к углероду молекулы DBU (рисунки 1).

Сравнение изменений энергии Гиббса и энтальпий различных промежуточных продуктов позволило выбрать наиболее термодинамически стабильные частицы. Кроме того, сравнение рассчитанных термодинамических значений подтвердило, что реакция SuFEx с силильными производными фенола термодинамически более выгодна, чем при использовании фенола в качестве исходного реагента.

Таким образом, с применением квантово-химических расчетов дает возможность установить ключевые стадии предлагаемого механизма реакции. Планируется детальное изучение переходных состояний и влияния растворителей.

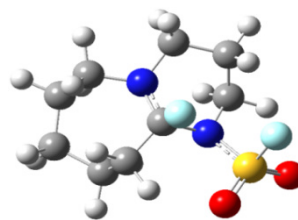


Рис. 1. Промежуточный продукт DBU-SO₂F₂ обладающей наименьшей энергией

ВЫДЕЛЕНИЕ БЕТУЛИНА ИЗ БЕРЕСТЫ БЕРЕЗЫ КИРГИЗСКОЙ *Betula Kirghisorum* ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ СВЧ-ПОЛЯ

О.В. Демец¹, К.О. Нуржанова¹, Д.А. Кургачев², М.Р. Алиева¹
Научные руководители – д.х.н., в.н.с. А.А. Бакибаев; к.х.н., доцент Р.З. Касенов

¹Карагандинский государственный технический университет
Казахстан, г. Караганда, ул. В. Терешковой 19, sweetc7@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

Ранее нами были проведены эксперименты по изучению количественного выхода бетулина из бересты березы киргизской в зависимости от концентрации щелочи и времени кипячения. Экстрагентом служил бутиловый спирт. Время экстракции варьировалось от 2 до 4 часов. Наибольший выход бетулина составлял 10,9% от массы сухой бересты (время экстракции – 3 часа, концентрация щелочи – 20%) [1]. Так как данный метод продолжителен по времени и энергозатратен, предложено провести экстракцию, используя микроволновую активацию.

Таким образом, целью нашей работы является изучение зависимости количественного выхода бетулина от времени воздействия микроволнового поля. Для проведения экстракции было взято 3 навески бересты березы киргизской массой 10 грамм каждая. Навески экстрагировали смесью: 30% раствор гидроксида натрия – бутиловый спирт в соотношении 1:2,5. Продолжительность микроволновой активации для первого опыта 6 мин., второго – 16, третьего – 26 мин. Полученные экстракты анализировались с помощью метода ВЭЖХ.

Для проведения анализа использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф UltiMate 3000, оснащенный УФ детектором. Подвижная фаза ацетонитрил – вода (95:5) об./об., элюирование изократическое, объемная скорость потока 1,5 мл/мин. Температура колонки 25 °С. Объем инъекции 10 мкл (петлевая инъекция). колонка Phenomenex Luna C18(2) 100×4,6 мм, зернение сорбента 5 мкм.

Список литературы

1. Касенов Р.З., Демец О.В., Картбаева Г.Т., Жумадиллов С.С., Бакибаев А.А., Ахмеджанов Р.Р. «Исследование количественного выхода бетулина из бересты киргизской» // Журнал «Вестник Карагандинского университета», серия «Биология. Медицина. География». – Караганды, №3(95), 2019. – С.13–19.

Колонка оснащена предколонкой Phenomenex SecurityGuard C18.

Пробоподготовка: образец растворяли в ацетонитриле, подкисленном концентрированной ортофосфорной кислотой. Метод количественного расчета – внутренняя нормализация по площадям. Ориентировочное время удерживания бетулина – 2,8 мин.

Результаты ВЭЖХ анализа трех образцов экстрактов бересты березы киргизской представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты анализа образцов экстрактов, в зависимости от продолжительности активации бересты

№ экстракта	Продолжительность активации, мин.	Время удерживания, мин.	Выход бетулина, %
1	6	2,83	13,52
2	16	2,79	18,15
3	26	2,80	11,25

Таким образом, экстракция бересты березы киргизской под воздействием микроволновой активации, позволяет сократить продолжительность процесса в 10–15 раз в сравнении с традиционным методом [2]. Результаты, полученные методом ВЭЖХ, показывают, что наиболее полно экстракция бетулина проходит при воздействии микроволновой активации в течение 16 минут. Планируется дальнейшее изучение компонентного состава бересты березы киргизской.

2. Левданский В.А., Левданский А.В. «Экстракция бетулина алифатическими спиртами C₃–C₄ из бересты березы, гидролизованной в водном растворе щелочи» // Журнал «Химия растительного сырья», 2014. – №1. – С.131–137.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ОСНОВЕ АЦЕТАЛЬСОДЕРЖАЩИХ α -ХЛОРОКСИРАНОВ И ПРОГНОЗ ИХ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ТОКСИЧНОСТИ

Н.Р. Диярова, А.Ю. Николаев, Т.С. Капралова
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.М. Лаврова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, office@kstu.ru

Функционализированные α -галогидкарбонильные соединения, обладают высокой реакционной способностью и представляют большой интерес как стартовые материалы для синтеза различных гетероциклических систем.

Соединение 1-хлор-3,3-диэтокси-1-фенилпропан-2-он (1) содержит две функциональные группы эпоксидную группу, а также галоген, следовательно, они проявляют свойства, как галогензамещенных, так и карбонильных соединений. При расположении галогена в α -положении облегчается нуклеофильное присоединение, а накопление галогенов в α -положении приводит к увеличению электрофильной реакционной способности эпоксидной группы [1].

Исходя из литературных данных ацеталь- и кето- содержащие хлороксираны являются активными соединениями. Вступая в реакции, с различными классами соединений и при неравных условиях, можно получить широкий спектр новых соединений.

Было исследовано взаимодействие соединения 1 с этандитиолом. Реакция протекает при комнатной температуре и происходит полное замещение этоксильных групп в ацетальном фраг-

менте. Однако, выделить продукт не удастся, так как он далее реагирует с этандитиолом по хлоркарбонильной группе с образованием циклического дитиоацеталя 2-фенил-1,4-дитиен-3-альдегида с выходом 87% (рис. 5) [2].

С помощью сайта passonline 2-фенил-1,4-дитиен-3-альдегид был исследован на биологическую активность.

Соединение проявляет ингибирующую активность по отношению ко многим ферментам, например уменьшая выработку аспульвинон-диметилаллилтрансферазы, может привести к повышению давления и гипокалемии. Также может проявлять ингибирующую способность по отношению к дереворазрушающим микроорганизмам, выработке НАДФН пероксидазы и некоторым другим ферментам.

Разнообразие радикалов галогенкарбонильных соединений позволяет им вступать в реакции с соединениями многих органических классов. На их основе можно получить широкий спектр биологически активных веществ, что позволяет сделать вывод о необходимости более детального исследования данных соединений.

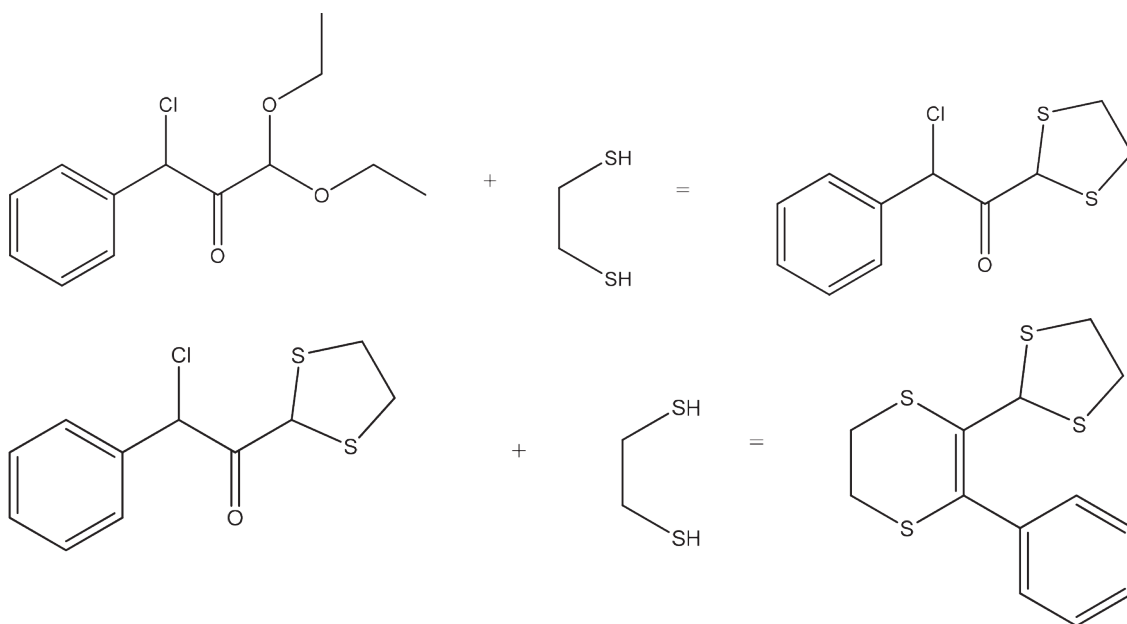


Схема 1.

Список литературы

1. *Openchemistrydatabase* [Электронный ресурс], URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11065057#section=Top> (дата обращения: 09.10.2018).
2. Guseinov F.I. *Reactions of α -monochloro- and α , α -dichloro- β -oxoaldehydeacetals with bases* // *Russian Chemical Bulletin*, 1998.– V.47.– №4.– P.663–665.

СИНТЕЗ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛОВ

Л.А. Ерлыгина

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. А.С. Потапов

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, lecontee@mail.ru

2,1,3-Бензохалькогендиазолы имеют большое количество производных и вместе являются важными соединениями, которые благодаря своим фотолуминесцентным свойствам нашли применение в молекулярной органической электронике, эти соединения можно считать перспективными строительными блоками для новых магнитных и электропроводящих материалов [1].

Целью нашей работы является получение новых металл-органических координационных полимеров на основе производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов. В качестве функциональных групп, способных образовывать координационные связи, нами были выбраны карбоксильные группы.

Последовательность стадий синтеза 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-дикарбоновой кислоты показана на схеме 1.

Синтез 2,1,3-бензотиадиазола проводился путем взаимодействия *o*-фенилдиамин с тионилхлоридом в дихлорметане в присутствии триэтиламина [2], выход продукта составил 92%. Далее проводилось бромирование 2,1,3-бензотиадиазола до 4,7-дибромбензотиадиазола [2] с выходом 96%. Затем атомы брома замещали на нитрильные группы действием CuCN с получением 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-дикарбонитрила [3], выход продукта составил 27%. Щелочной гидролиз динитрила приводил к 2,1,3-бензотиадиазол-4,7-дикарбоновой кислоте [3] с выходом 95%.

Синтез 2,1,3-бензооксадиазол-4,7-дикарбоновой кислоты осуществляли аналогично (схема 2). Исходный 2,1,3-бензооксадиазол получали по литературной методике из *o*-нитроанилина [4]. Бромирование 2,1,3-бензооксадиазола проводили в присутствии железа в качестве

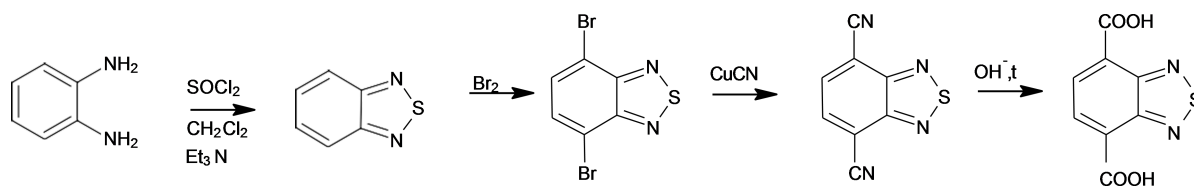


Схема 1.

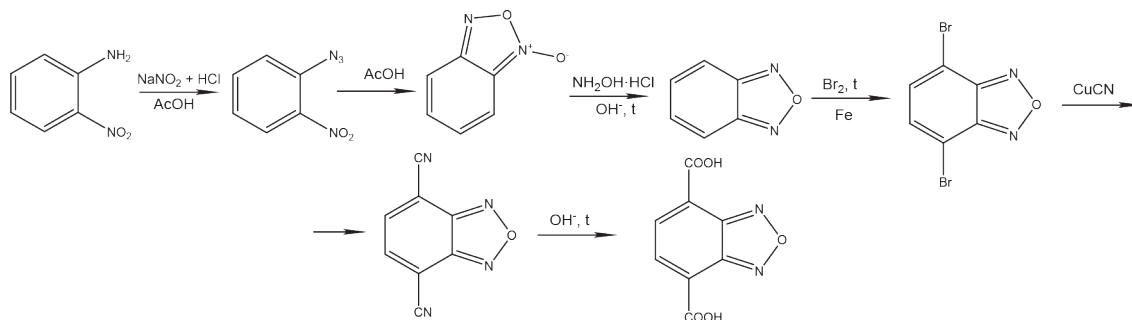


Схема 2.

катализатора, выход продукта составил 96%. Замещением атомов брома получали 2,1,3-бензооксадиазол-4,7-дикарбонитрил с выходом

25%, щелочной гидролиз которого приводит к 2,1,3-бензооксадиазол-4,7-дикарбоновой кислоте.

Список литературы

1. Uchiyama S., Santa T., Okiyama N., Fukushima T., Imai K. // *Biomed. Chrom.*, 2001.– V.15.– P.295–318.
2. Mancilha F.S., Neto B.A.D., Lopes A.S., Moreira P.F., Quina F.H., Gonçalves R.S., Dupont J. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2006.– P.4924–4933.
3. Zhao Y., Han X., Yu F., Wei D., Cheng Q., Meng X., Ding J., Hou H. // *Chem. Eur. J.*, 2019.– V.25.– P.5246–5250.
4. Monge A., Palop J.A., de Cerain A.L., Senador V., Martinez-Crespo F.J., Sainz Y., Narro S., Garcia E., de Migue C., Gonzalez M., Hamilton E., Barker A.J., Clarke E.D., Greenhow D.T. // *J. Med. Chem.*, 1995.– V.38.– P.1786–1792.

СИНТЕЗ, ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) С ПРОИЗВОДНЫМИ β-ЕНАМИНДИОНА

Е.А. Ермакова^{1,2}, Ю.А. Еремина^{1,2,3}

Научный руководитель – к.х.н., н.с. Е.В. Лидер^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3

²Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

³НИИ Молекулярной биологии и биофизики
630060, Россия, г. Новосибирск, ул. Тимакова 2/12, ermakova2299@gmail.com

β-Енаминдионы как лиганды вызывают интерес исследователей. Прежде всего он обусловлен выявленными у производных енаминдионов терапевтическими свойствами и возможностью их использования в качестве пролекарств, то есть фармакологически неактивных веществ, которые при введении в организм, подвергаются метаболизму и приобретают фармакологическую активность [1]. Кроме того, для некоторых производных енамина и енаминдиона, а также комплексов на их основе выявлена антибактериальная и цитотоксическая активность в отношении раковых клеток человека [2, 3]. Именно поэтому для разработки методик синте-

за комплексов были выбраны лиганды HL¹ и HL² (рис. 1).

Обзор литературы по комплексным соединениям переходных металлов с производными β-енаминдиона показал, что данная область координационной химии изучена крайне мало. Поэтому нам представлялось целесообразным синтезировать и исследовать комплексы переходных металлов Cu(II), Ni(II), Co(II) и Pd(II) с двумя представителями данного класса лигандов.

Комплексы получены путем взаимодействия растворов соответствующих ацетатов металлов и лигандов. Для характеристики соединений использовались различные физико-химические

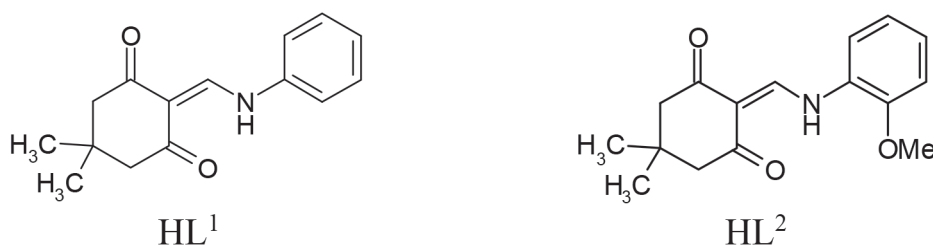
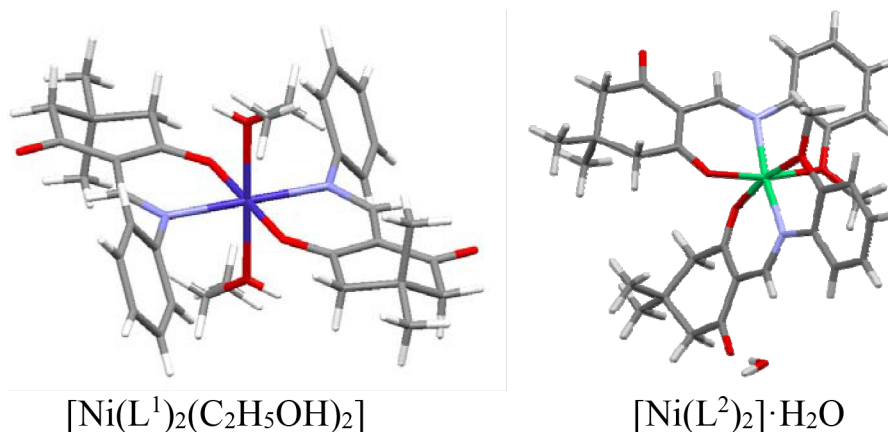


Рис. 1. Структурные формулы 2-[(фениламино)метилден]- (HL¹) и 2-[(4-метокси-фениламино)метилден]-5,5-диметил-циклогексан-1,3-диона (HL²)

Рис. 2. Структуры комплексов никеля(II) с HL^1 и HL^2

методы исследования: ИК-спектроскопия, элементный и рентгенофазовый анализ. Для ряда комплексов подобраны условия кристаллизации и методом рентгеноструктурного анализа определены молекулярные и кристаллические структуры (рис. 2).

Цитотоксическая активность лигандов, солей металлов и полученных комплексов была исследована на клеточной линии человека Нер2 (клетки карциномы гортани). Все лиганды и соли металлов токсичностью не обладают. Комплексы меди(II), кобальта(II) и никеля(II) с HL^1 и HL^2 проявляют низкую токсичность, в то время как комплекс палладия(II) с HL^1 оказался наиболее цитотоксичным среди всех соединений, но

его активность менее выражена по сравнению с цисплатином.

Для оценки антибактериальной и протистоцидной активности соединений использовали метод диффузии в агар и метод серийных разведений. В качестве тест-объектов выбраны культуры *E. coli*, *St. aureus* и *C. stenii*. Результаты исследований показали, что лиганды HL^1 , HL^2 и соответствующие комплексы кобальта(II) обладают слабовыраженной антибактериальной активностью, а комплекс никеля(II) с HL^1 проявляет низкую протистоцидную активность.

Благодарим д.х.н. Доценко В.В. (КубГУ, г. Краснодар) за предоставленные органические лиганды.

Список литературы

1. Edafiohgo O., Alexander M.S., Moore J.A., Farrar V.A., Scott K.R. // *J. Pharm. Sci.*, 1994.– V.83.– №8.– P.1155–1170.
2. Mokesch S., Novak M.S., Roller A., Jakupec M.A., Kandioller W., Keppler B.K. // *Organometallics*, 2015.– V.34.– P.848–857.
3. Mahmud T., Rehman R., Gulzar A., Khalid A., Anwar J., Shafique U., Waheed-uz-Zaman, Salman M. // *Arabian J. Chem.*, 2010.– V.3.– P.219–224.

КОМПЛЕКС КОБАЛЬТА С n-(2-((4-(ДИМЕТИЛАМИНО)БЕНЗИЛИДЕН)АМИНО) ФЕНИЛ)-4-МЕТИЛБЕНЗЕНСУЛЬФАМИДОМ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЕГО БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И ТОКСИЧНОСТИ

А.А. Ермолаева, Е.В. Товкалева
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.М. Лаврова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, office@kstu.ru

Соединения переходных металлов применяются в различных отраслях, таких как лазерная, оптическая, полупроводниковая и т.д. Соединения кобальта могут быть использованы для

окрашивания полимерных материалов, которые не теряют яркость под воздействием света [1–2]. Комплексы металлов с органическими лигандами также представляют большой интерес для

Таблица 1. Прогноз биологической активности по результатам программы PASS

№ п/п	Pa	Pi	Активность
1	0,87	0,005	Таурин-дегидрогеназный ингибитор
2	0,865	0,005	НАДФН, ингибитор пероксидазы
3	0,822	0,003	(S) -6-гидроксиноксидиназный ингибитор
4	0,788	0,012	Ингибитор глутамилэндопептидазы II
5	0,75	0,005	Ингибитор тиоредоксина
6	0,749	0,005	Инсулилин ингибитор
7	0,748	0,024	Ингибитор гликозилфосфатидилинозитолфосфолипазы D
8	0,722	0,004	Камфора ингибитор 1,2-монооксигеназы

Таблица 2. Экологическая токсичность с использованием программного продукта GUSAR

Bioaccumulationfactor Log10 (BCF)	Daphnia magna LC50 – Log10 (mol/L)	Fathead Minnow LC50 Log10 (mmol/L)	Tetrahymenapyriformis IGC50 – Log10 (mol/L)
–2,378 Out of AD	4,997 in AD	–4,154 in AD	2,057 in AD

Таблица 3. Прогноз острой токсичности для крыс программным продуктом GUSAR

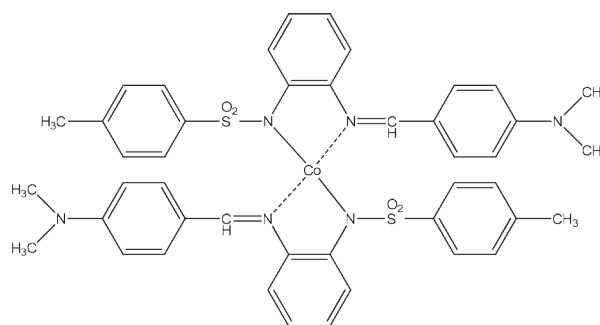
Rat IP LD50 Log10 (mmol/kg)	Rat IV LD50 log10 (mmol/kg)	Rat Oral LD50 log10 (mmol/kg)	Rat SC LD50 log10 (mmol/kg)
–0,438 in AD	–0,823 in AD	0,383 in AD	0,131 in AD
Rat IP LD50 (mg/kg)	Rat IV LD50 (mg/kg)	Rat Oral LD50 (mg/kg)	Rat SC LD50 (mg/kg)
308,300 in AD	127,200 in AD	2042,000 in AD	1145,000 in AD

изучения в качестве моделей биологических систем.

Для определения потенциальной биологической активности изучили комплекс кобальта *n*-(2-((4-(диметиламино)бензилиден)амино)фенил)-4-метилбензенсульфамидом проводился в программе PASS (Prediction of Activity Spectra for Substance).

По полученным данным из таблицы 1 видно, что соединение проявляет различную ингибиторную способность.

Как видно из таблиц, результаты, полученные при прогнозировании биологической активности с помощью программы PASS, и токсичности исследуемых соединений с использованием программного продукта GUSAR позволяют сде-

**Схема 1.**

лать вывод, что комплекс можно перспективно использовать для дальнейших лабораторных исследований.

Синтез лиганда и комплексов проводили по методам [3–4]

Список литературы

1. Корнев С.В. // Журн. структ. химии, 2003.– Т.44.– №1.– С.58–73.
2. Золотухина Н.А., Михайленко Ю.А., Тихомирова А.В., Трясунов Б.Г., Ченская В.В. // 60 Ползуновский вестник №4, 2005.– Т.2.– №150.р 245 с.
3. Patent WO 2016/007993. BENZENE SULFONAMIDE-BASED INHIBITORS OF SPHINGOSINE KINASE. Applicants: UNIVERSITY OF SOUTH AUSTRALIA[AU/AU]; North Terrace, Adelaide, South Australia 5000 (AU) CENTRAL ADELAIDE LOCAL HEALTHNET-WORK INC. [AU/AU]; North Terrace, Adelaide, South Australia 5000 (AU) (16.07.2015)
4. Белоглазкина Е.К., Мусеева А.А., Чижевский А.А. и др. // Изв. РАН. Сер. хим., 2003.– Т.52.– №9.– С.1885.

СИНТЕЗ ФОСФОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С УЧАСТИЕМ СОЛИ ИОДОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

К.М. Изосимова

Научный руководитель – аспирант И.А. Миронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, izosimovakris@gmail.com

Химия соединений поливалентного иода (СПИ) — это перспективная область для изучения. Соединения активно используются в органическом синтезе в качестве селективных, экологически безопасных реагентов. В нашей работе ключевую роль играют арилбензиодоксобооролы — псевдоциклические производные трёхвалентного иода. К примеру, (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодонийтрифлат обладает рядом достоинств, по сравнению с классическими бензиодоксобооролами: высокая термическая стабильность, хорошая растворимость в органических растворителях, высокая реакционная способность [1]. Известно, что образование аринов протекает под действием температуры [2], в результате окислительных трансформаций [3], в сильноосновных средах [4] и в результате фотолиза [5], кроме того некоторые соединения, используемые для генерации аринов, крайне чувствительны к теплу и механическим воздействиям [6]. Поэтому поиск условий простой и безопасной генерации аринов остается крайне актуальным вопросом в области органического синтеза для применения в новых реакциях.

Ранее было показано, что (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодонийтрифлат способен генерировать арин под действием воды (схема 1) [1, 7].

Четвертичные соли фосфония в органической химии нашли широкое применение в области органокатализа, например, в качестве меж-

фазных катализаторов и хиральных межфазных катализаторов, катализаторов – кислот Льюиса в реакциях образования C–C, C–O и C–N связей [8]. Фосфониевые соли являются ценными продуктами для органического синтеза, где применяются в качестве ионных жидкостей и прекурсоров фосфониевых илидов, использующихся в реакции Виттига [9]. Кроме того, фосфониевые соли нашли применение в области медицины и биологии [9]: для адресной доставки нуклеофильных кислот, как бактерицидные агенты, противораковые препараты, митохондриальные диагностикумы, РФП.

Именно это служит такому активному исследованию данных соединений. Предлагаемые на данный момент способы получения фосфониевых солей требуют использования сильных оснований [10] или дополнительной аппаратуры [11]. Мы предлагаем новый удобный метод синтеза как алкил-, так и арилфосфониевых солей с участием (2-бороно-3-фторфенил)(мезитил)иодоний трифторметансульфоната в присутствии воды (схема 2).

Данный метод позволил синтезировать ранее неизвестные фосфониевые соли с хорошими выходами. Также стоит отметить, что данный процесс соответствует некоторым принципам «зеленой химии».

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №16-13-10081).

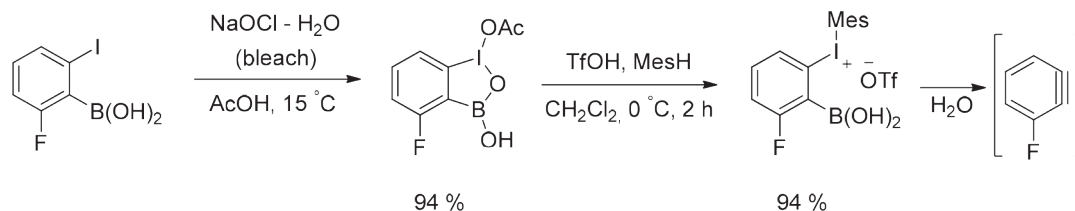


Схема 1.

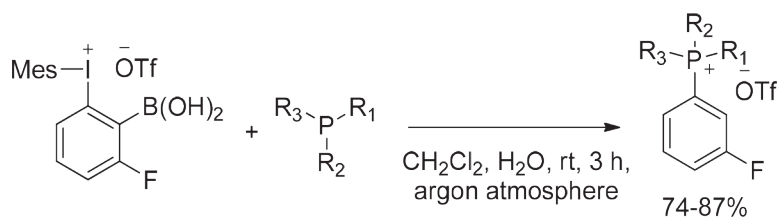


Схема 2.

Список литературы

1. Yoshimura A. et. al. // *Chem. Eur. J.*, 2017.– 23.– 16738–16742.
2. Stiles M. et. al. // *Am. Chem. Soc.*, 1963.– 85.– 1792.
3. Campbell C.D. et. al. // *J. Chem. So. C.*, 1969.– 742.
4. Matsumoto T. et. al. // *Tetrahedron Lett.*, 1991.– 32.– 6735.
5. Gilchrist T.L. et. al. // *J. Chem. Soc. C.*, 1971.– 977.
6. Karmakar R. et. al. // *Chem. Soc. Rev.*, 2016.– 45(16).– 4459–4470.
7. Nemykin N.V. et. al. // *Inorg. Chem.*, 2011.– 50.– 11263–11272.
8. Werner T. et. al. // *Adv. Synth. Catal.*, 2009.– 351(10).– 1469–1481.
9. Berchel M. et. al. // *Organophosphorus Chemistry*, 2019.– 59–111.
10. Dhokale A.R. et. al. // *Org. Lett.*, 2013.– 15.– 2218–2212;
11. Bugaenko I.D. et. al. // *Chem. Eur. J.*, 2019.– 25.– 2502–12506.

СИНТЕЗ НОВЫХ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ ХРОМОФОРОВ С ТИОФЕНОВЫМ МОСТИКОМ

А.В. Ищенко

Научный руководитель – н.с. И.Ю. Каргаполова

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 8, direct.afonin@yandex.ru

В последние десятилетия донорно-акцепторные красители, обладающие поглощением в различных спектральных диапазонах, активно используются в радиофотонике. Ранее было показано, что красители, в которых донором

являются полифторзамещенные триарилпиразолины, а акцептором – дицианоизофорон, поглощают в области около 510 нм и дают термически устойчивые пленки в поликарбонате, обладающие нелинейно-оптическим откликом

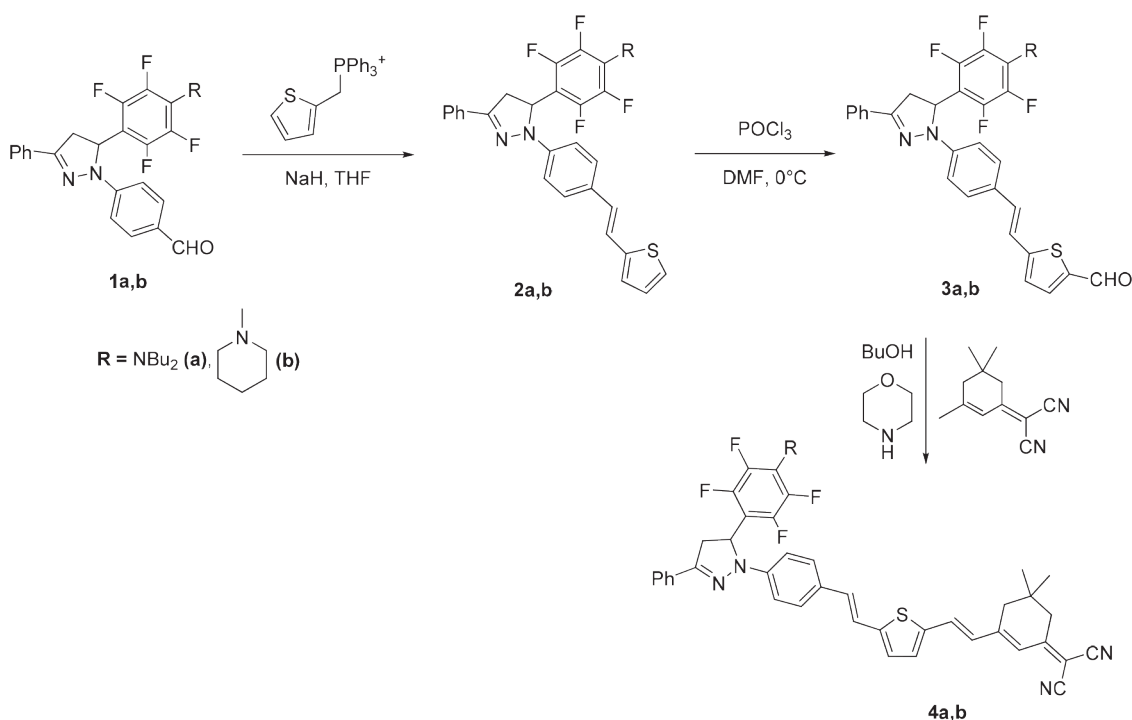


Схема 1.

до $80 \text{ пм} \cdot \text{В}^{-1}$ в области излучения Nd-YAG-лазера [1]. Чтобы расширить спектральный диапазон красителей подобной структуры, мы удлинили их полиметиновую цепь введением в нее тиофенового мостика.

Синтез красителей был осуществлен по следующей схеме:

Полифторированные пиразолиновые альдегиды **1a,b** были получены по методике, описанной в [2]. Альдегиды далее вводили в реакцию Виттига с бромидом трифенилтиенилфосфония. Получали соединения **2a,b** в виде смеси E- и Z- изомеров, которые разделяли колоночной хроматографией. Очищенные E-изомеры фор-

милировали реакцией Вильсмайера, получая соединения **3a,b**. Конденсацией Кнёвенагеля в бутаноле с дицианоизофороном в присутствии морфолина из альдегидов **3a,b** получали красители **4a,b**.

Красители охарактеризованы методами масс-спектрометрии и ЯМР, записаны электронные спектры поглощения. Длинноволновый максимум в спектрах поглощения красителей в хлороформе составляет для **4a** – 549 нм, для **4b** – 552 нм. Таким образом, введение тиофенового мостика сдвигает максимум в ЭСП на 40 нм в длинноволновую область спектра.

Список литературы

1. Шелковников В.В., Каргаполова И.Ю., Орлова Н.А., Коротаев С.В., Симанчук А.Э., Микерин С.Л. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2019. – №1. – С.92–98.
2. Шелковников В.В., Орлова Н.А., Каргаполова И.Ю., Ерин К.Д., Максимов А.М., Чернонос А.А. // *Журнал органической химии*, 2019. – Т.55. – №10. – С.1551–1566.

ДЕКАФТОРТРИФЕНИЛПИРАЗОЛИН КАК ОСНОВА ДОНОРНОГО БЛОКА В СИНТЕЗЕ ДЕНДРОИДНЫХ НЛО ХРОМОФОРОВ

Р.И. Ищенко, Н.Д. Рязанов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Н.А. Орлова

*Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, r.ishchenko@g.nsu.ru*

Нелинейная оптика (НЛО) изучает распространение света в средах, где поляризация зависит от внешнего электрического поля нелинейно. НЛО свойства второго порядка позволяют управлять фазой света с помощью внешнего электрического поля. В последнее время активно ведется работа по созданию органических донорно-акцепторных красителей, обладающих НЛО свойствами [1]. Для улучшения свойств хромофора в полимерной матрице в его структуру вводят объемные дендроидные заместители, которые не позволяют молекулам хромофора агрегировать в матрице, образуя ассоциаты. В данной работе синтезированы новые хромофоры на основе декафтортрифенилпиразолина, замещенного остатками бифункциональных нуклеофилов, в качестве донора, и дицианоизофорона в качестве акцептора. Полученные красители модифицированы дендроидными заместителями.

По известной методике [2] из пентафторацетофенона **1** и пентафторбензальдегида **2** получен альдегид **3**, в котором далее *n*-фтор в

обоих кольцах замещали на остатки 4-гидроксипиперидина или пиперазина. Полученное соединение **4a** вводили в конденсацию Кнёвенагеля с дицианоизофороном, получая соединение **5**. Далее гидроксигруппу ацилировали производными бензойной кислоты. Первоначально реакция ацилирования была исследована на примере хлористого бензоила. На основе полученных данных методика ацилирования была оптимизирована: применение **4** диметиламинопиридина (DMAP) в качестве катализатора дает возможность сократить время реакции и уменьшить количество ацилирующих реагентов, получение которых весьма трудоемко, с 5–6 экв. до 2,5–3 экв.

Структура полученных красителей **6a–c** и всех промежуточных продуктов подтверждена методом ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{19}F . Исследованы также спектральные характеристики полученных красителей. Соединения **6a** с имеют максимум поглощения на длине волны 499 нм и коэффициент экстинкции порядка 10^4 .

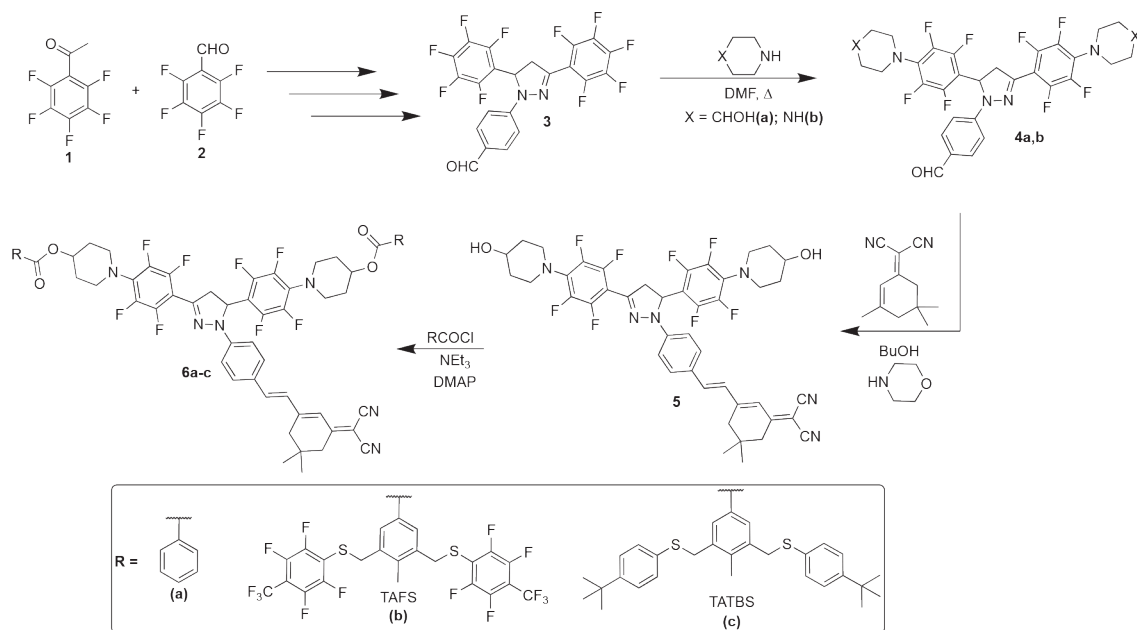


Схема 1.

Эти спектральные характеристики подходят для генерации второй гармоники излучения Nd:YAG лазера на длине волны 532 нм.

Список литературы

1. Shelkovnikov V.V., Kargapolova I.Yu., Orlova N.A., Korotaev S.V., Simanchuk A.E., Mikerin S.L. // *Russian Chemical Bulletin*, 2019.– V.68.– №1.– P.92–98.
2. Каргаполова И.Ю., Орлова Н.А., Ерин К.Д., Шелковников В.В. // *Журнал органической химии*, 2016.– Т.52.– С.10–14.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФТОРИРОВАННЫХ ПО БЕНЗОЛЬНОМУ КОЛЬЦУ ХИНОЛИН-2-ОНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛАМИ

Е.Е. Калижникова

Научный руководитель – к.х.н., н.с. А.Д. Сколяпова

Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, zhe2712@gmail.com

Хинолоны являются привилегированными структурами современной медицинской химии, привлекая внимание исследователей в качестве базовых строительных блоков для создания лекарственных препаратов с широким спектром терапевтического действия [1]. Соединения, содержащие структурный фрагмент фторированный хинолин-2-он, обладают противораковой [2], противовирусной [3] и противобактериальной [4] активностями. Введение различных функциональных групп в остои хинолин-2-она открывает доступ к более глубокой модифика-

ции его структуры, позволяя вводить этот фрагмент в состав более сложной молекулы.

В настоящей работе исследовали бромирование и нитрование фторированных хинолин-2-онов 1–3. Показано, что бромирование всех трех субстратов эффективно осуществляется в положение 3 при использовании KBrO_3 в 48% водной HBr , с образованием продуктов 4–6 с выходом 40–49%. При нитровании хинолона 1 действием нитрующей смеси основным продуктом является 3-нитрохинолон 7. Для получе-

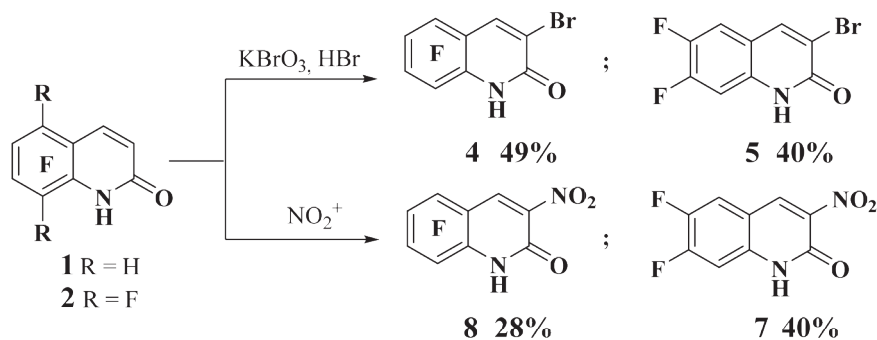


Схема 1.

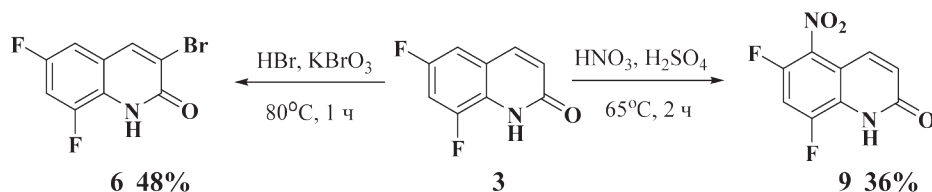
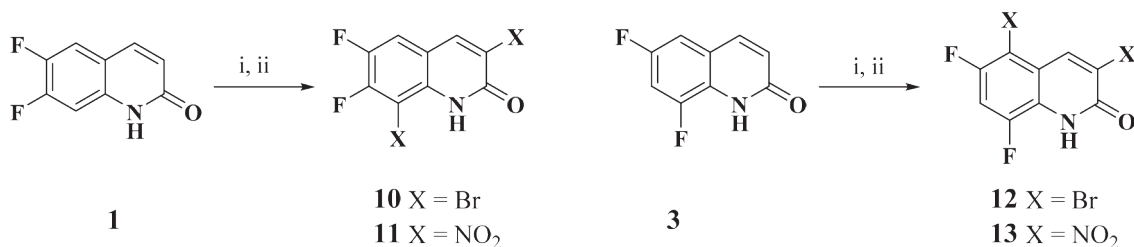


Схема 2.



i HBr, KBrO₃ 120-130°C, 4 ч; ii HNO₃, H₂SO₄ 65-75°C, 5-5.5 ч

Схема 3.

ния нитропроизводного **8** потребовались более жесткие условия – NO₂BF₃OH в сульфолане.

Бромирование субстрата **3** также осуществляется по положению **3** с образованием продукта **6**, а нитрование реализуется по положению **5**, давая хинолон **9** с выходом 36%.

Показано, что при увеличении температуры и времени реакции образуются продукты дизамещения: по положению **3** пиридинового фрагмента и по незамещенному положению бензольного фрагмента. Так бромирование и нитрование субстрата **1** реализуются преиму-

щественно по положениям **3** и **8** с образованием хинолонов **10** и **11**. А из хинолона **3** образуются продукты замещения по положениям **3** и **5** – хинолоны **12** и **13**.

Таким образом, направление электрофильной атаки при бромировании и нитровании фторированных хинолин-2-онов зависит как от природы субстрата, так и от природы электрофила.

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Список литературы

1. Dhiman P., Arora N., Thanikachalam P.V., Monga V. // *Bioorg Chem.*, 2019. – V.92. – №103291. – P.1–45.
2. Barile E., De S.K., Feng Y., Chen V., Yang L., Ronai Z., Pellicchia M. // *Chem Biol Drug Des.*, 2013. – V.82. – №5. – P.520–533.
3. Nutho B., Meeprasert A., Chulapa M., Kungwan N., Rungrotmongkol T. // *J Biomol Struct Dyn.*, 2017. – V.35. – Is.8. – P.1743–1757.
4. Pat. WO2016020836 A1. / Fidalgo J.D.V., Hu C., Li X., Lu P., Mergo W., Mutnick D., Reck F., Rivkin A., Skepper C.K., Wang X.M., Xu Y. 11.02.2016. Novartis AG (CH). – 297 p.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ С ВЫСШИМИ СПИРТАМИ

М.Р. Каримова, М.К. Беляцкий, Н.Н. Томчук, Е.А. Шабаловская
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Н. Томчук

Тюменский государственный университет
625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 6, inchim@utmn.ru

Введение

Сложные эфиры фосфорной кислоты представляют особый интерес в химии поверхностно-активных соединений. В работе описано получение комплексных соединений на основе высших алкиловых спиртов и ортофосфорной кислоты в качестве промежуточных соединений при синтезе алкилфосфатов, которые относят к классу анионоактивных ПАВ-эмульгаторов.

Теоретическая часть

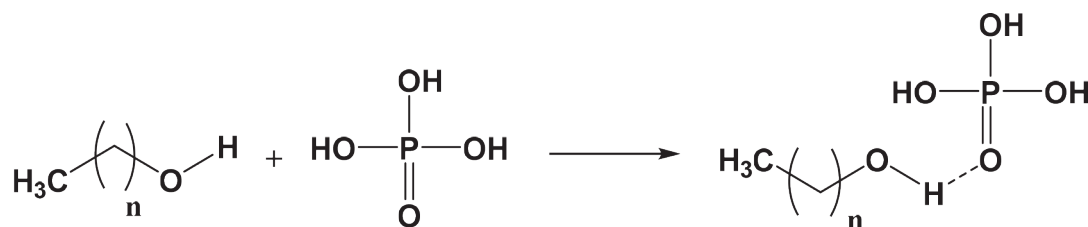
По литературным данным, кислородсодержащие кислоты образуют комплексы со спиртами, связываясь за счет ОН группы кислоты [1]. Однако, Корбридж с соавторами [2] утверждают, что реакция между фосфорной кислотой и спиртом протекает с образованием комплексных соединений за счет взаимодействия фосфорильного атома кислорода – донора электронов и водорода гидроксильной группы спирта в качестве акцептора.

В рамках настоящей работы были получены комплексные соединения на основе ундецилового и тридецилового спиртов с ортофосфорной кислотой (в соответствии со схемой 1).

Результаты и их обсуждение

В работе была предпринята попытка синтеза подобных комплексов по методике, описанной в работе [3]. На практике было установлено, что для выбранных представителей жирных спиртов такой способ не подходит. Поэтому, комплексы фосфорной кислоты на основе ундецилового и тридецилового спиртов были получены по модифицированной методике путем введения кислоты в раствор спирта в петролейном эфире при интенсивном механическом перемешивании в течение 2 часов. Синтез проведен в эквимольных соотношениях компонентов при температуре 20 °С. Исходные данные для синтеза и характеристики продуктов приведены в таблице 1.

В результате синтеза с высокими выходами получены продукты маслообразного и кристал-



где $n = 10; 12$.

Схема 1. Получение комплексов ортофосфорной кислоты с жирными спиртами C_{11} и C_{13}

Таблица 1.

Исходное вещество	Синтез			Идентификация					$T_{пл}^{\circ}$, °С	Агрегатное состояние
	$n(R-OH)$, моль	$n(H_3PO_4)$, моль	Выход, %	Качеств. реакция		ИК, ν/cm^{-1}				
				ОН-	PO_4^{3-}	$P=O$ при ВС ¹	PO_4^{3-}	О-Н при ВС ¹		
$C_{11}H_{23}OH$	0,17	0,17	99	+	+	1150	490	3150–3400	18–20	маслообразное вязкое в-во св.-желтого цвета
$C_{13}H_{27}OH$	0,15	0,15	86	+	+	1153	487	3200–3450	31–34	хлопьевидное в-во белого цвета

¹ВС – водородная связь.

лического состояния. На основании результатов качественных реакций и определения физико-химических свойств вещества могут быть идентифицированы как комплексные соединения ундеканола и тридеканола с ортофосфорной кислотой, что также подтверждено методом ИК-спектроскопии.

На ИК-спектрах полученных соединений присутствуют широкая полоса поглощения гидроксильной группы в области 3 150–3 400 см⁻¹

и узкая в области 1 150 см⁻¹, соответствующая фосфорильной группе при наличии водородной связи, которая в свою очередь обеспечивает подобный сдвиг максимума пика поглощения на 50 см⁻¹ и более [2]. Таким образом, в результате синтеза были получены комплексные соединения высших алкиловых спиртов C₁₁, C₁₃ и ортофосфорной кислоты.

Работа выполнена на базе ЦКП «РПИФХИ» Института химии ТюмГУ.

Список литературы

1. Липович В.Г. Алкилирование ароматических углеводов. – М.: Химия, 1985. – 271 с.
2. Корбридж Д. Фосфор: Основы химии, биохимии, технологии: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 680 с.
3. АС 293813 СССР Способ получения комплексных соединений фосфорной кислоты со спиртами / Груздев В.Г., Гетманский И.К., Гермашев В.Г. Заявлено 26.01.1970.–1971.

ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ АЛЬДОКСИМОВ С УЧАСТИЕМ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА (III)

И.А. Карташов

Научный руководитель – аспирант И.А. Миронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kartashov.ilia.tomsk@gmail.com

Химия поливалентного иода является перспективной и бурно развивающейся областью в органической химии. Соединения поливалентного иода (СПИ) обладают огромным спектром применений в органическом синтезе в качестве селективных окислителей и «зеленых» реагентов [1]. Среди наиболее известных и коммерчески доступных СПИ (III) выделяют реагент Козера, финилидозоацетат (DIB, PIDA), иодобензойная кислота (IBA) и т.п. Одним из наиболее примечательных свойств СПИ является их применение в катализе, в которых соединения иода проявляют свойства, схожие со свойствами соединений переходных металлов, что, во-первых, соответствует принципам «зеленой» химии, а во-вторых, позволяет проводить химические превращения без значительных финансовых и энергетических затрат.

В 2013 и 2019 годах было показано, что альдоксимины в ходе реакции каталитического межмолекулярного циклоприсоединения под действием СПИ могут превращаться в соответствующие изоксазолы или изоксазолины, в зависимости

от углеводородного радикала [2, 3]. Изоксазолы и изоксазолины являются гетероциклическими соединениями семейства азолов с атомом кислорода. Отличие изоксазолов от изоксазолинов состоит в количестве двойных связей, так изоксазол имеет 2 кратные связи, тогда как изоксазолин только одну. Данные соединения проявляют высокую биологическую активность. Некоторые конденсированные трициклические производные, включающие изоксазолин либо изоксазол и бензопиран/нафтопирановые соединения, как известно, обладают большим лекарственным функционалом, проявляя седативную, антипсихотическую и антианксиолитическую активность [4, 5].

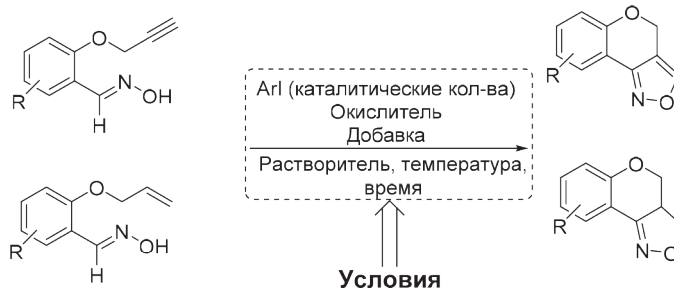


Схема 1. Концепция работы

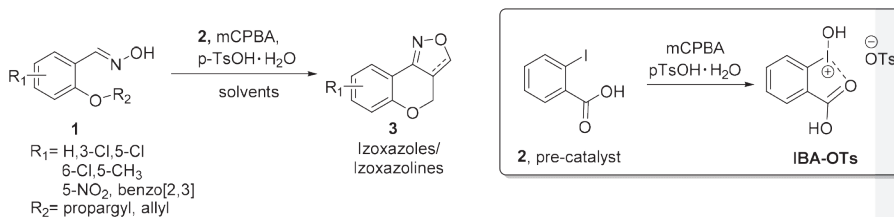


Схема 2. Схема синтеза производных бензопирано-2-изоксазола (изоксазолина)

В данной работе было проведено исследование реакции внутримолекулярной циклизации ароматических альдоксимов, катализируемой соединениями поливалентного иода, генерируемыми *in situ* (Схема 1).

В ходе работы было обнаружено, что 2-йодбензойная кислота в присутствии *p*-толуолсульфокислоты и *m*-хлорпероксибензойной кислоты

способна эффективно катализировать данную реакцию (Схема 2).

Нами была проведена оптимизация данного процесса и получены целевые бензопирано-2-изоксазолы и бензопирано-2-изоксазолины с хорошими выходами. Все продукты были охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования.

Список литературы

1. Yoshimura A., Zhdankin V.V. // *Chem. Rev.*, 2016.– 116.– 5.– 3328–3435.
2. Yoshimura A. et al. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2019.– 2019.– 39.– 6682.
3. Yoshimura A. et al. // *Org. Lett.*, 2013.– 15.– 4013.
4. Raihan M. J., et al. // *Green Chem.*, 2010.– 12.– 6.– 1090–1096.
5. Andres J.I. et al. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2006.– 14.– 4361–4372.

ФЛОКУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО ГИБРИДА НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСА ХИТОЗАН-ПАВ

Е.С. Кашина, Д.В. Губочкина, С.С. Голдобина, Г.М. Миргалеев,
 В.Е. Проскурина, С.В. Шилова, Ю.Г. Галяметдинов
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
 420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, shabrova.93@mail.ru

Применение хитозана и его производных в качестве флокулянтов при обработке воды представляет интерес благодаря ценным биологическим и физико-химическим свойствам, экологичности и широкой доступности. Однако его широкое применение ограничено в силу ряда недостатков, а именно низких поверхностной активности и адсорбционной способности. Модификация мицеллообразующими поверхностно-активными веществами позволяет улучшить коллоидно-химические свойства хитозана и расширить области его применения. Комплекс хитозан-поверхностно-активное вещество (ПАВ) формируется в результате электростатического взаимодействия ионогенных звеньев хитозана с противоположно заряженными группами ПАВ, что позволяет их использовать в качестве фло-

кулянтов или стабилизаторов дисперсных систем, сорбентов, катализаторов, компонентов лекарственных препаратов, косметических и моющих средств. Применение анионных ПАВ является перспективным в связи с их меньшей токсичностью, по сравнению с катионными поверхностно-активными веществами, и приводит к синергетическому эффекту действия комбинации полимер–ПАВ.

В работе применяли образец хитозана с $M = 3,8 \cdot 10^4$ и степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково). Растворение навесок хитозана проводили в 0,05 М растворе HCl. В качестве анионного ПАВ использовали додецилсульфат натрия (ДСН) (>95%, «Aldrich»). Комплексы хитозан-ПАВ были получены добавлением раствора анионного ПАВ

к раствору хитозана при постоянном перемешивании. Статистический сополимер акриламида с гидрохлоридом диметиламиноэтилметакрилата ($M 3,8 \cdot 10^6$ и концентрация ионогенных звеньев $\beta=4$ мол. %) был выбран в качестве синтетического полимерного флокулянта. Органические гибриды были синтезированы путем смешения водных растворов хитозана, комплекса хитозан-ДСН и катионного сополимера акриламида в оптимальных соотношениях 1:3; 1:1 и 3:1, при комнатных условиях без проведения полимеризации.

При изучении процесса флокуляции использовали модельную дисперсную систему – суспензию SiO_2 , которая была охарактеризована по размерам частиц (средний размер частиц $R_{cp} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ м) и ζ -потенциалу ($\xi - 11$ мВ). Эксперименты проводились в режиме свободного (нестесненного) оседания на весовом седиментометре СВ-1. Суспензия диоксида кремния имеет стабильные характеристики по средним размерам и полидисперсности, что обусловило выбор данной дисперсной системы в качестве модельной.

Для оценки флокулирующей способности хитозана, его комплекса, катионного сополимера акриламида и органических гибридов на их основе на процесс седиментации суспензии SiO_2 в водной ($I=0$) и водно-солевой ($I=0,06$ М) средах было оценено влияние, как концентрации, так и природы реагентов. Концентрация природных полимеров была на порядок выше, чем у синтетического образца. Флокулирующий эффект D и

флокулирующая активность λ были рассчитаны для количественной оценки седиментации.

По результатам работы можно сделать вывод, что индивидуальный образец хитозана проявляет свойства стабилизатора как в водной, так и в водно-солевой средах. Катионный сополимер акриламида имеет высокие значения флокулирующего эффекта D. При введении электролита (NaCl) в систему наблюдалось изменение соотношения мостичных и якорных связей у макромолекул флокулянта с частицами дисперсной фазы. При анализе данных максимальные значения флокулирующих эффектов отмечены в системе с участием органических гибридов на основе хитозана с катионным сополимером акриламида и комплекса хитозан-ДСН с катионным сополимером в водной среде ($I=0$). Зафиксированы низкие значения флокулирующей активности органических гибридов при максимальной концентрации добавки. В присутствии электролита NaCl отмечено отрицательное значение параметра λ при максимальной концентрации хитозана.

Полученные в ходе выполнения работы органические гибриды на основе хитозана, комплекса хитозан-ДСН и катионного сополимера акриламида могут быть использованы в качестве флокулирующих и стабилизирующих агентов для регулирования свойств сложных многокомпонентных дисперсных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№18-03-00099).

рН-МЕТРИЯ КАК МЕТОД КОНТРОЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ АЗАГЕТЕРОЦИКЛОВ НА ПЕКТИН И ПЕКТОВУЮ КИСЛОТУ

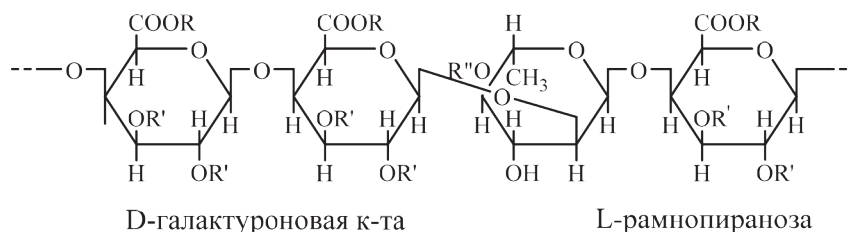
Ю.Ю. Ким, А.Д. Токсеитова, А.Е. Малмакова
Научный руководитель – д.х.н., профессор В.К. Ю

*АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106*

Пектиновые полисахариды (пектиновые вещества) – высокомолекулярные углеводы, производные галактуронана, главным образом образованные из остатков D-галактуроновой кислоты [1].

Главным образом пектиновые вещества применяется в пищевой и фармацевтической промышленности.

Пектиновые кислоты имеют ряд свободных карбоксильных групп, которые могут взаимодействовать с азотистыми основаниями в водных растворах. Нами начаты исследования по изучению возможности использования пектинов в качестве полимерного носителя биологически активных производных пиперидина различного типа действия (обезболивающие, иммуномоду-



R=H или CH₃; R'=H, CH₃CO, реже - углеводная цепь; R''=H или углеводная цепь

Схема 1.

ляторы, стимуляторы роста растений и др.), синтезированные ранее [2–4].

Задачей настоящей работы является разработка метода контроля за ходом иммобилизации азагетероцикла на пектиновые полимеры, в частности пектовую кислоту и пектин. В качестве модельного азагетероцикла взят 1-бензил-4-оксопиперидин (1-БзП), представляющий маслообразную жидкость, легко подвергающуюся осмолению за счет альдольно-кетоновой конденсации карбонильной группы и подвижных α-водородов к ним.

Изучение возможности иммобилизации 1-БзП на пектовую кислоту и пектин основано на реакции кватернизации атома азота ионом водорода по неподеленной паре электронов с образованием карбкатиона 1-БзП, противополоном соответственно являются анион пектовой кислоты или пектина:

Вполне логичным было применить метод рН-метрии для контроля за ходом целевой реакции.

Исследовались растворы пектовой кислоты и пектина в 0,25%; 0,5%; 1,25%; 2,5% и 3,75% концентрации. Концентрация ионов водорода в выбранном диапазоне сильно не меняется и примерно равна 2,88 для пектовой кислоты и 3,44 – пектина. Значение рН растворов 1-БзП в аналогичных концентрациях составляло 7,14.

К 0,5 %-ному раствору пектовой кислоты или пектина при постоянном перемешивании добавляют навеску свежеперегнанного 1-БзП из расчета на 1 массовая доля на 1 массовую долю полимера (1:1), затем добавляется следующая навеска и т.д. до соотношения полимер:1-БзП=1:10.

Список литературы

1. *Chemistry and function of pectins* / Ed. by M.L. Fishman, J.J. Jen. Wash., 1986.
2. Yu V., Praliyev K., Nagimova A., Zazybin A. A simple one-pot synthesis of N-substituted 4-methyl-1-oxa-8-azaspiro[4,5]de-

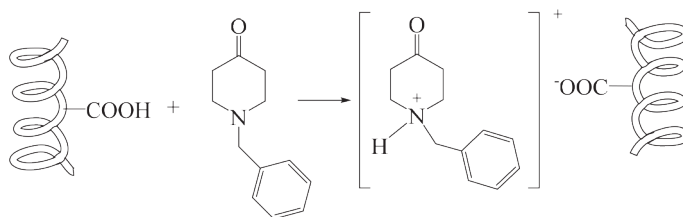


Схема 2.

Оказалось, что в случае обоих полимеров резкий скачок в изменении значений рН=6,6 (пектовая кислота) и 6,4 (пектин) достигается при соотношении 1:2. Дальнейшее добавление 1-БзП совсем незначительно изменяет показатель рН реакционного раствора.

При анализе ИК спектров 1-БзП, пектина и их продукта (1:2) оказалось, что полоса поглощения С=О связи карбоксильной группы в области 1747,2 см⁻¹ в спектре пектина исчезает в спектре продукта, но появляются две средней интенсивности при 1594,0 см⁻¹ и 1226,3 см⁻¹, характеристичные для карбонила соли (–COO⁻). Кроме того, изменение картины спектра в коротковолновой области (выше 3000 см⁻¹) по сравнению с таковыми 1-БзП и пектина свидетельствуют о переходах COOH→COO⁻ и N→NH⁺. По самой интенсивной полосе инфракрасного поглощения циклического карбонила при 1716,2 см⁻¹ и 1717,4 см⁻¹ в спектрах как 1-БзП, так и продукта, можно судить об устойчивости молекулы 1-БзП (гость) в условиях эксперимента и продукта хозяин-гость.

Таким образом, рН-метрия является удобным методом контроля за ходом иммобилизации азагетероциклов на пектиновые полимеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, грант AP05131486.

- ca-3-en-3-carboxylic acids // Tetrahedron Letters, 2015. – V.56. – P.1631–1634.*
3. Zhumakova S.S., Praliyev K.D., Iskakova T.K., Malmakova A.E., Kadyrova D.M., Seilkhanov T.M., Yu V.K. Target synthesis of the anesthetics in 4-acyloxypiperidin-containing octane family // *Изв.НТО «Кахак», 2018. – №3(62). – P.39–46.*
4. Baktybayeva L.K., Tauassarova M.K., Kairat B.K., Darrell B.K., Baktybay N.B., Yu V.K., Zazybin A.G., Malmakova A.E. Myelopoiesis stimulating activity of azaheterocycles compound of the dimethyl ether of P-(4-methoxyphenyl)-1-(4-phenylpiperazine) methyl] phosphonic acid//*International J. of Biology and Chemistry, 2019. – V.12. – №1. – P.18–23.*

СИНТЕЗ НОВЫХ О-АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА

К.М.-Ж. Кимбаев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.А. Мамаева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kaysar123@mail.ru

Пентациклические тритерпеноиды и их синтетические аналоги привлекают внимание исследователей ценными фармакологическими свойствами. Особый интерес представляют бетулин, как наиболее важный представитель тритерпеноидов ряда лупана, и его производные, поскольку проявляют широкий спектр биологической активности. В настоящее время ведутся активные исследования в области трансформации бетулина для получения соединений с более выраженными терапевтическими эффектами и лучшими медико-биологическими свойствами. Значительное место среди подобных исследований отводится синтезам ацильных производных бетулина. Например, диацетат бетулина обладает желчегонным и гиполипидемическим действием [1].

Разработаны способы получения ряда ацильных производных бетулина с использованием хлорангидридов и ангидридов карбоновых кислот, а также путем реакций бетулина с самими карбоновыми кислотами [2–4]. Однако, литературные данные о трансформации бетулина под действием оксикарбоновых кислот не най-

дены, что может быть связано со сложностью подбора условий проведения реакций, а также склонностью оксикислот к образованию побочных полимерных продуктов.

Объектом исследования был выбран бетулин (1), а в качестве ацилирующих реагентов – водная 80%-ная молочная кислота, а также ангидрид уксусной кислоты – для дальнейшего превращения производного бетулина. Молочная (2-гидроксипропановая) кислота представляет большой интерес для данного исследования, поскольку обладает уникальными биологически активными свойствами и является естественным компонентом нашего организма.

Однако, для достижения цели настоящей работы – успешного синтеза гибридного соединения на основе реакции бетулина и молочной кислоты, необходимо было преодолеть ряд трудностей, связанных с недостаточной растворимостью бетулина в водной молочной кислоте, предотвращением ее полимеризации и обратных процессов гидролиза возможных продуктов ацилирования.

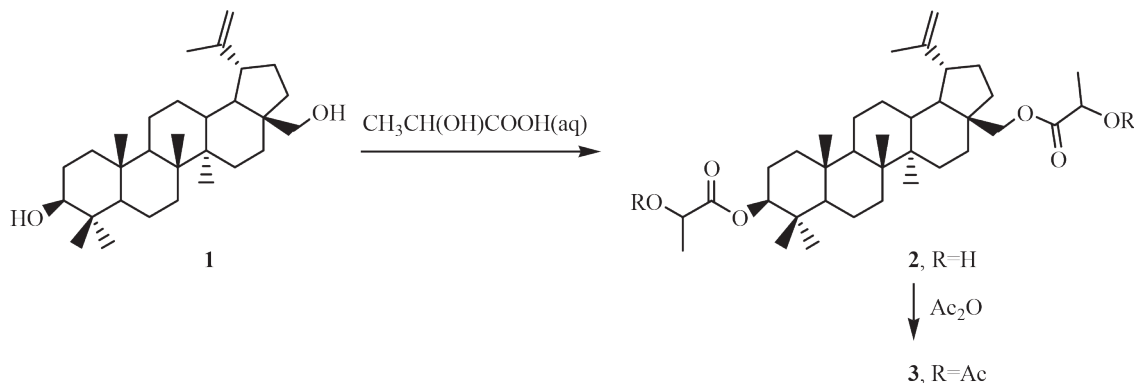


Схема 1. Получение 3,28-дилактатов бетулина (2) и (3)

В ходе нашей работы было установлено, что бетулин (1) под действием избытка молочной кислоты при нагревании реакционной массы до 80–100 °С в течение 4 часов образует 3,28-дилактат бетулина (2) с выходом 60%. Далее нами было показано, что соединение (2) реагирует с укусным ангидридом при кипячении в течение 1 часа с образованием соответствующего 3,28-ди(ацетиллактата) бетулина (3) с выходом 95%.

Список литературы

1. Кузнецова С.А., Васильева Н.Ю., Калачева Г.С. и др. // Журн. Сибирск. федер. университета, 2008.– Т.1.– С.151–165.
2. Флехтер О.Б., Карачурина Л.Т., Нигматуллина Л.Р. и др. // Биоорг. Хим., 2002.– Т.28.– С.543–550.
3. Флехтер О.Б., Карачурина Л.Т., Поройков В.В. и др. // Биоорг. Хим., 2000.– Т.26.– С.215–223.
4. Levdanskii V.A., Levdanskii A.V., Kuznetsov B.N. // Journal Chemistry of Natural Compounds, 2017.– V.53.– №2.– P.310–311.

МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИЕ КАРКАСЫ НА PET В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ КНЁВЕНАГЕЛЯ

Д.А. Коголев, О.В. Семёнов

Научные руководители – к.х.н., доцент П.С. Постников; д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, d_kogolev@mail.ru

Конденсация Кнёвенагеля – одна из классических и наиболее значимых реакций в органической химии, используемая для формирования новых С=C связей в результате взаимодействия соединений с карбонильной группой и активной метиленовой группой. Гомогенные катализаторы, такие как органические основания и гидроксиды щелочных металлов, являются классическими для данного процесса. Тем не менее, они имеют существенные недостатки: трудности в отделении, переработке и производство большого количества отходов. По этой причине было проведено множество попыток использования различных гетерогенных катализаторов [1]. При этом наблюдались положительные тенденции: простота отделения катализатора, его переработки, повышение чистоты продукта, минимизация количества отходов. К числу подобных катализаторов для данной реакции относятся и такие пористые кристаллические структуры, как металлоорганические каркасы (MOF) [2].

С другой стороны, PET-материалы широко используются в повседневной жизни и являются причиной

Структура впервые синтезированных лактатов бетулина (2) и (3) доказана с привлечением физико-химических методов анализа: ИК, ЯМР ¹H и ¹³C.

Таким образом, впервые успешно синтезированы бетулиновые эфиры молочной кислоты (2) и (3), являющиеся перспективными объектами для исследования их биологических свойств.

серьезных проблем для окружающей среды, связанных с заполнением большого объёма пространства и длительностью разложения. Рекуперация терефталевой кислоты из PET может быть осуществлена множеством способов, но ни один из них не является экономически выгодным.

Поэтому перспективным и новым направлением переработки PET-отходов является создание нанопористых материалов путем наращивания MOF на их поверхности. Данные материалы, вследствие их природы, могут быть использованы, в первую очередь, в качестве катализатора для различных процессов.

Нами была проведена конденсация Кнёвенагеля для различных ароматических альдегидов, используя в качестве катализатора MOF-5 на PET:

Наблюдается повышение конверсии субстрата и селективность реакции.

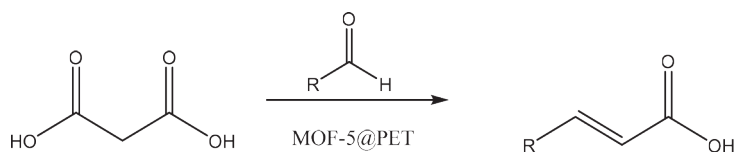


Схема 1.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект №19-33-90212.

Список литературы

1. Yanyan Gong, Ye Yuan // *Journal of Catalysis*, 2019. – V.375. – №1. – P.371–379.
2. Adriano Zanon, Somboon Chaemchuen // *Catal Lett.*, 2017. – V.147. – №1. – P.2410–2420.

ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ ПРОТИВОГРИБКОВЫХ СУБСТАНЦИЙ КЛАССА АЛЛИЛАМИНОВ

И.А. Колесник¹, С.К. Петкевич¹, А.В. Ханова², Д.В. Мерцалов²
 Научный руководитель – член-корр. НАНБ, д.х.н., профессор В.И.Поткин

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси
 220072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова 13

²Российский университет дружбы народов
 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая 6, irynakolesnik93@gmail.com

Проблема резистентности к антибиотикам в настоящее время как никогда актуальна [1]. Наряду с её распознаванием, пониманием механизмов её возникновения и поиском методов предотвращения важной задачей является создание новых эффективных антибактериальных препаратов. Одним из главных подходов к достижению этой цели сегодня по-прежнему остаётся синтез аналогов уже известных лекарственных средств [2].

Ранее в ЛЭОС НАН Беларуси была неоднократно продемонстрирована способность изоксазольного и изотиазольного гетероциклов существенным образом влиять на биологическую активность молекул, в которые они вводились [3]. Вследствие этого была предложена идея синтеза 1,2-азольных аналогов антибиотиков, принадлежащих к одному из распространенных классов – аллиламинам. Известными их представителями являются препараты местного и общего действия нафтифин и тербинафин, об-

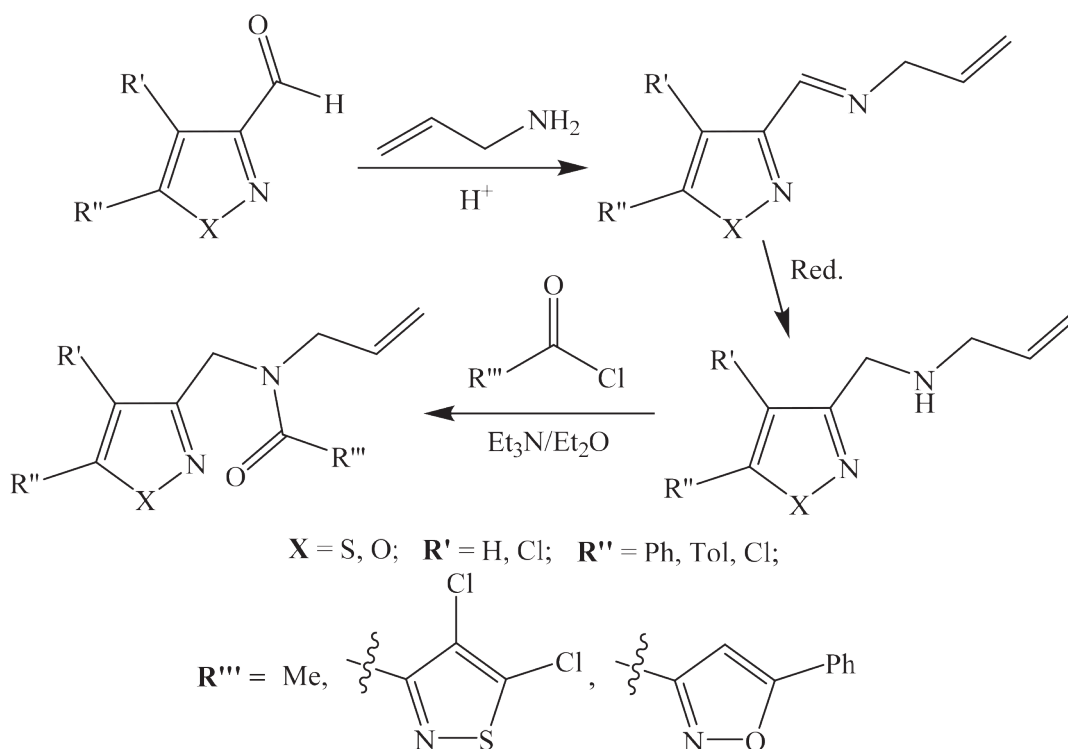


Схема 1.

ладающие противогрибковыми, антибактериальными и противовоспалительными свойствами [4].

Для получения целевых соединений была выбрана стратегия синтеза изоксазол- и изотиазолсодержащих гетероциклических аллиламинов с последующей их функционализацией по аминогруппе.

В качестве исходных соединений использовались 4,5-дихлор-изотиазол- и 5-арилизоксазол-3-карбальдегиды, взаимодействием которых с аллиламином в присутствии каталитических количеств уксусной кислоты были получены имины. Восстановление последних в мягких условиях позволило получить соответствующие амины с хорошими выходами. Стоит отметить чувствительность изотиазол-содержащих соединений к условиям проведения процессов: если изоксазолные имины гладко получались в метаноле, а впоследствии восстанавливались

боргидридом натрия без образования побочных продуктов, то изотиазольный имин был синтезирован, а затем и восстановлен в сухом толуоле, причём с использованием более мягкого восстановителя – триацетоксиборгидрида натрия. Синтезированные амины ацилировали ацетилхлоридом, а также хлорангидридами 4,5-дихлоризотиазол-3-карбоновой и 5-фенилизоксазол-3-карбоновой кислот в среде сухого диэтилового эфира в присутствии триэтиламина.

Полученные соединения, представляющие интерес для биотестирования на наличие антибактериальной активности, направлены для биоиспытаний в ФГБНУ «Научно-исследовательский институт по изысканию новых антибиотиков имени Г.Ф. Гаузе».

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант №X19PM-003) и РФФИ (проект №19-53-04002).

Список литературы

1. *Aslam B. et al. // Infect. Drug Resist., 2018. – №11. – P.1645–1658.*
2. *Coates A.R.M., Halls G., Hu Y. // Br. J. Pharmacol., 2011. – V.163. – №1. – P.184–194.*
3. *Поткин В.И. и др. // Сборник материалов 2-й Международной научно-практической конференции «Наука – инновационному развитию общества». 23 января 2014. – С.194–213.*
4. *Ghannout M.A., Rice L.B. // Clin. Microbiol. Rev., 1999. – V.12. – №4. – P.501–517.*

АРИЛИРОВАНИЕ ПЕРФТОРПРОПИЛБЕНЗОЛА ТЕТРАФТОРБЕНЗОЛАМИ В ПРИСУТСТВИИ SbF_5

В.В. Комаров^{1,2}, Т.В. Меженкова²

Научный руководитель – д.х.н., зав. лаб. Т.В. Меженкова²

¹Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20

²Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, torg3nscht3rn@gmail.com

Ранее нами было показано, что при взаимодействии перфторэтилбензола с тетрафторбензолами в среде пятифтористой сурьмы образуются полифтор-1,1-дифенилэтаны [1]. Представляло интерес использовать аналогичную реакцию для получения полифтор-1,1-дифенилпропанов, содержащих атом водорода в орто-, мета- или пара-положении одного из бензольных колец. Эти соединения необходимы для изучения возможности и условий их превращений в полифтор-9-этилфлуорены. О циклизации перфторированных 1,1 дифенилалканов с образованием перфтор-9-алкилфлуоренов при нагре-

вании с пятифтористой сурьмой сообщается в работе [2].

Показано, что взаимодействие перфторпропилбензола со всеми тремя изомерными тетрафторбензолами в присутствии SbF_5 приводит, после обработки реакционной смеси фтористым водородом, затем водой, к соответствующим 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)гексафторпропанам (**1 a,b,c**) (схема 1).

Если реакционные смеси, полученные в этих реакциях, подвергнуть гидролизу без предварительной обработки HF , то образуются 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)пентаф-

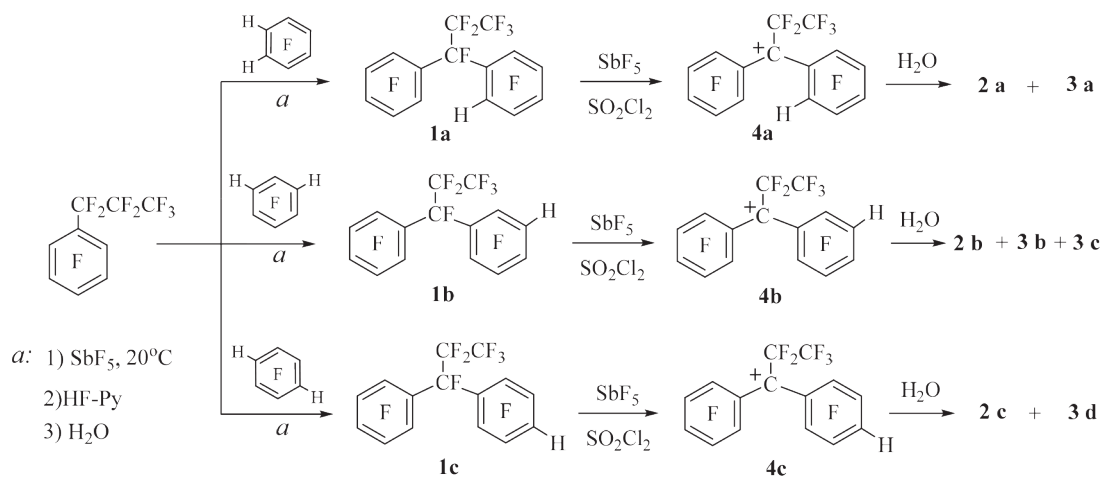


Схема 1. Получение полифтор-1,1-дифенилпропанов и генерирование полифтор-1,1-дифенилпроп-1-ильных катионов

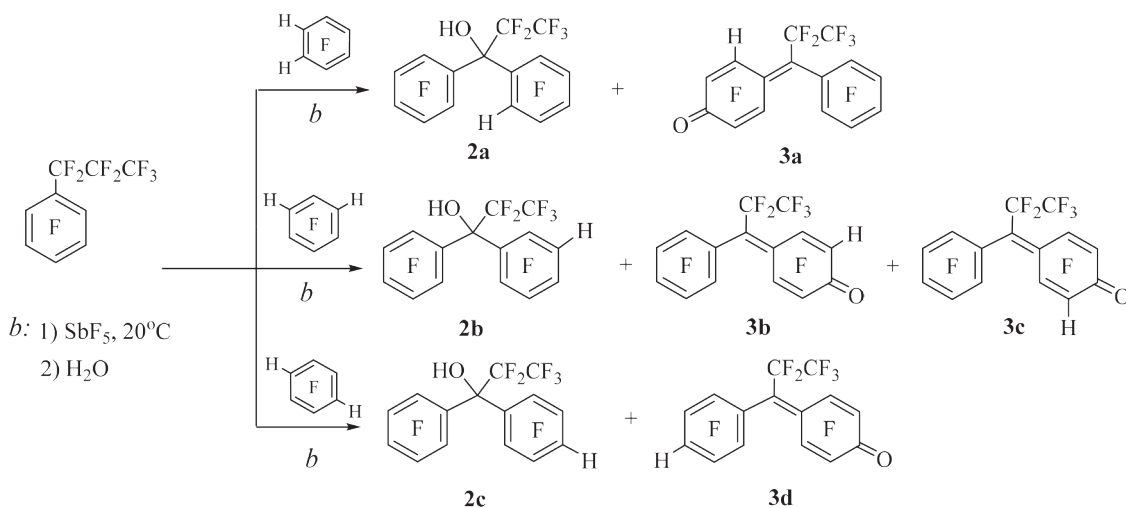


Схема 2. Получение полифтор-1,1-дифенилпропан-1-олов

торпропан-1-олы (**2 a,b,c**) в качестве основных продуктов, а также полифтор-4-(1-фенилпроп-илиден)циклогекса-2,5-диеноны (**3 a,b,c,d**) (схема 2).

Механизм реакции можно представить следующим образом: из перфторпропилбензола под действием SbF_5 генерируется перфторэтилбензильный катион, который атакует тетрафторбензол с последующим элиминированием протона, в результате образуется соответствующий дифенилпропан **1**. Дифенилпропаны **1 a,b,c** в среде SbF_5 существуют в виде 1-пентафторфенил-1-(тетрафторфенил)пентафторпроп-1-ильных ка-

тионов (**4 a,b,c**), которые при гидролизе дают дифенилпропанола **2 a,b,c** и кетоны **3 a,b,c,d**.

Отдельно показано, что при растворении дифенилпропанов **1 a,b,c** в избытке SbF_5 с добавлением SO_2Cl_2 генерируются катионы **4 a,b,c** (схема 1). Строение катионов установлено на основании спектров ЯМР ^{19}F и подтверждено строением продуктов их гидролиза.

Состав и строение соединений **1–2 a,b,c** и **3 a,b,c,d** установлены на основании данных масс-спектрометрии высокого разрешения и спектроскопии ЯМР на ядрах ^{19}F , ^1H .

Список литературы

1. Комаров В.В., Меженкова Т.В. // Наука. Технологии. Инновации: сб. науч. тр. // Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2018. – Ч.3. – С.47–49.
2. Mezhenkova T.V., Karpov V.M., Zonov Y.V. // Journal of Fluorine Chemistry, 2018. – V.207. – P.59–66. doi: 10.1016/j.jfluchem.2017.12.018.

НОВЫЕ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1-ГИДРОКСИАНТРАХИНОНА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ЦИАНИД- И ФТОРИД-ИОНОВ

А.А. Кудреватых, И.Р. Нигаметзянов, А.М. Проник
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.С. Клименко

Югорский государственный университет

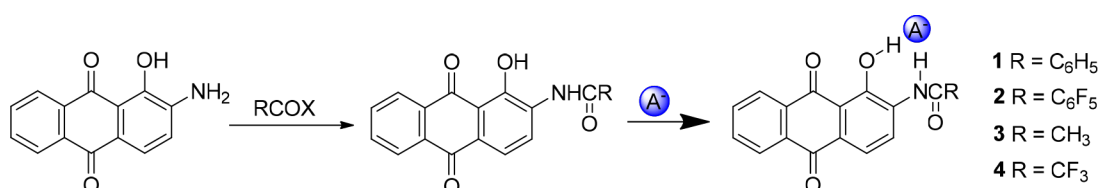
628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16, Alexandra.korolkova@mail.ru

Разработка эффективных органических хемосенсоров для экспресс-обнаружения токсичных анионов в объектах окружающей среды является актуальной задачей современной химии, поскольку анионы присутствуют повсеместно и играют важную роль в различных химических и биологических процессах, в медицине и промышленности [1]. Особое внимание исследователей уделяется детектированию цианид-иона, т.к. широкое промышленное использование цианидов приводит к ряду экологических и биологических проблем. Несмотря на наличие широкого спектра физико-химических методов анализа, наиболее привлекательным подходом является колориметрический метод, который позволяет обнаруживать аналит «невооруженным глазом», избегая использования сложных и дорогостоящих аналитических приборов. Кроме того, колориметрические «тест-полоски» на бумажной основе являются оптимальным способом обнаружения токсичных веществ на месте благодаря низкой стоимости и простоте использования. Колориметрические сенсоры, как правило, содержат две ковалентно связанные части: рецепторную и сигнальную часть. В качестве сайтов связывания анионов обычно используются amino- и гидроксигруппы. В качестве сигнальной части, отвечающей за формирование отклика при взаимодействии с аналитом, широкое применение в различных сенсорных системах нашли производные антрахинона [1, 2].

В данной работе представлен синтез новых молекулярных сенсоров на основе производных 1-гидроксиантрахинона и исследованы их рецепторные свойства по отношению к анионам в водно-органических средах.

Соединения **1–5** были синтезированы нами в одну стадию из коммерчески доступных 1-гидрокси-2(4)-амино-9,10-антрахинонов (схема 1). В качестве ацилирующих агентов были использованы ангидриды уксусной и трифторуксусной кислот, а также бензоил- и пентафторбензоилхлориды.

Изучение процессов взаимодействия полученных соединений с анионами проводили спектрофотометрическим методом. Исследования проводили как в органической среде (MeOH, MeCN и ДМСО), так и в водно-органических средах. Для определения селективности взаимодействия с анионами к растворам соединений **1–5** поочередно были добавлены анионы (CN^- , F^- , AcO^- , H_2PO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , HSO_4^- и NO_3^-) в виде солей тетрабутиламмония (ТБА). Было обнаружено, что растворы соединений **1–4** в ацетонитриле и ДМСО претерпевали контрастные изменения цвета с желтого на фиолетовый при добавлении цианид-, фторид-, фосфат- и ацетат-ионов. При добавлении других анализируемых аналитов никаких изменений в спектрах поглощения нами не наблюдалось. Увеличение селективности удалось добиться при переходе к водно-органической среде. Оказалось, что значительное bathochromное смещение длинноволновой полосы поглощения ($\Delta\lambda=95$ нм) сохраняется только при добавлении цианида ТБА. Краситель 1-гидрокси-4-бензоиламиноантрахинона (**5**) оказался селективным сенсором на фторид-анионы в органической среде ($\Delta\lambda=130$ нм). При добавлении ТБАФ – цвет раствора **5** изменяется с оранжевого на синий. Методом спектрофотометрического титрования были определены константы устойчивости комплексов и метрологические характеристики процессов.



Таким образом, в работе синтезирована серия новых хемсенсоров на анионы, были отобраны образцы, проявившие наибольшую селективность при взаимодействии с цианид- и фторид-ионами. На основе сенсора **1** нами были изготовлены и испытаны колориметрические

«тест-полоски» для обнаружения CN-ионов в водном растворе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект №18-43-860005).

Список литературы

1. Wang B. *Chemosensors: Principles, Strategies, and Applications*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. – 540 p. doi:10.1002/anie.201201767.
2. Ghosh A., Jose D. A., Kaushik R. // *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016. – V.229. – P.545–560. doi:10.1016/j.snb.2016.01.140.
3. Кудреватых А.А. Мартыанов Т.П., Клименко Л.С. // *Вестник ЮГУ*, 2019. – 1(52). – С.82–87. doi:10.17816/byusu201901782-87.

БИСПИДИНЫ НА ОСНОВЕ 1-(3-АМИНОПРОПИЛ)ИМИДАЗОЛА КАК МЕСТНОАНЕСТЕЗИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА

А.Б. Қалдыбаева¹, А.Е. Малмакова²

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.К. Ю

¹Казахский национальный женский педагогический университет
050000, Казахстан, г. Алматы, ул.Айтеке би 99, altin_28.94@mail.ru

²АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова»
050010, Казахстан, Алматы, Ш. Уалиханова 106

Соединения ряда 3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана (биспидина) [1–2] остаются востребованными в следствие большого потенциала их практического применения. Следует особо отметить установленную антиаритмическую активность биспидинов, которую можно регулировать путем изменения природы заместителей у азота. Установлено их действие как блокаторов K⁺-каналов как потенциальных средств для лечения смертельно опасной аритмии и предотвращения внезапной остановки сердца [3]. Биспидиновые комплексы с ионами металлов используются в качестве катализаторов в реакциях эпоксилирования, кросс-сочетания, окисления и др. [4–5].

Задача настоящей работы состоит в направленном синтезе нового производного биспидина с имидазольным структурным фрагментом. Последний входит в состав молекулы гистами-

на, пуриновых оснований, ряда лекарственных средств (дибазол, метапрот, ксилометазолин и др.) [6].

Восстановлением 3-[(1H-имидазол-1-ил)пропил]-7-(3-метоксипропил)-3,7-диазабициклонон-9-она в условиях реакции Кижнера-Вольфа действием гидразин гидрата в триэтиленгликоле в присутствии щелочи получен с выходом 60% соответствующий биспидин.

В ИК спектре биспидина отсутствует интенсивная полоса поглощения C=O группы при 1732 см⁻¹ исходного бициклического кетона. В пользу прохождения реакции свидетельствует и данные спектроскопии ЯМР, в частности, исчезновение самого слабого сигнала карбонильного углерода при 203,7 м.д., присутствующем в спектре бициклического кетона, и

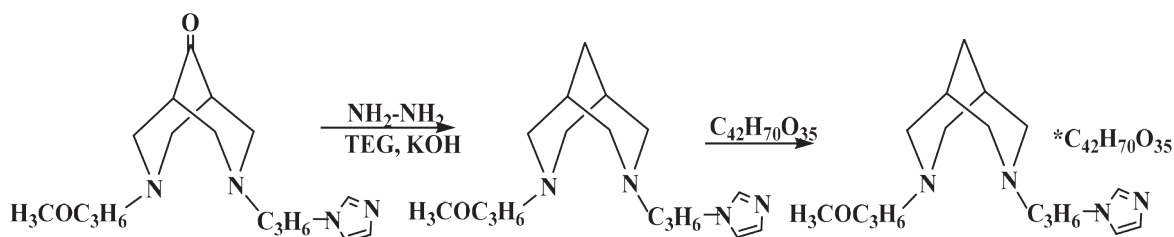


Схема 1.

наличие в области 32–34,5 м.д. триплетного сигнала метиленового углерода C-9.

Оказалось, что комплекс 3-(3-метоксипропил)-7-(3-имидазоло-пропил)-3,7-диазабицикло[3.3.1]нонана с β -циклодекстрином вызывает

более продолжительную глубокую инфльтрационную анестезию, чем применяемые анестетики лидокаин и тримекаин.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК, грант AP05131486.

Список литературы

1. Vatsadze S.Z., Tyurin V.S., Zatsman A.I., Manaenkova M.A., Semashko V.S., Krut'ko, D.P., Zyk N.V., Churakov A.V. // *Rus. J. Org. Chem.*, 2006. – V.42. – №8. – P.1225–1233.
2. Spieler J., Huttenloch O., Waldmann H. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2000. – P.391.
3. Chen C.L., Sangiah S., Roder J.D., Chen H., Berlin K.D., Garrison G.L., Scherlag B.J. // *Arzneim. Forsch. Drug Res.*, 1995. – V.45. – P.670.
4. Haberberger M., Someya C.I., Company A., Irran E., Enthaler S. // *Catalysis Lett.*, 2012. – 142. – P.557.
5. Comba P., Lee Y.M., Namb W., Waleska A. // *Chem. Commun.*, 2014. – 50. – P.412.
6. DeVita D. et al. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2012. – 49. – P.334–342.

КАТИОН АМИНОДИАЗОНИЯ – АКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОФИЛ В РЕАКЦИЯХ ПРЯМОГО АМИНИРОВАНИЯ АРЕНОВ

А.К. Лавриненко, К.С. Станкевич

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lav.asy@mail.ru

Прямое аминирование ароматических субстратов является крайне важной реакцией, позволяющей получать ароматические амины в одну стадию. Применение азотистоводородной кислоты (HN_3) в качестве источника азота показало свою эффективность в реакциях прямого аминирования бензолов с различными заместителями и фенилпиридинов [1, 2]. Однако, в отличие от большинства других реакций электрофильного ароматического замещения, механизм реакции прямого аминирования остается малоизученным. Целью данной работы является исследование возможных принципиальных маршрутов ароматического аминирования под действием азотистоводородной кислоты с использованием квантово-химических расчетов (DFT).

С применением метода DFT (B3LYP/aug-cc-pvdz) нами было показано, что прямое электрофильное ароматическое аминирование протекает согласно классическому механизму $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ с катионом аминодиазония H_2N_3^+ в качестве электрофила (Схема 1) [3].

На примере реакции прямого аминирования бензола под действием H_2N_3^+ были найдены структуры и энергии стационарных точек на поверхности потенциальной энергии реакции

(рис. 1). Согласно полученным данным, скорость реакции прямого аминирования аренов определяется образованием переходного состояния (ПС) между π - и σ -комплексами. Структурное сходство переходного состояния ПС1 и π -комплекса, позволяет определить, что прямое ароматическое аминирование имеет раннее переходное состояние.

Для более глубокого понимания реакционной способности и селективности электрофила H_2N_3^+ в реакциях ароматического замещения была рассмотрена корреляция Гаммета. Значение параметра чувствительности реакции к смене заместителя ρ , предсказанное с использованием энергии образования переходного состояния

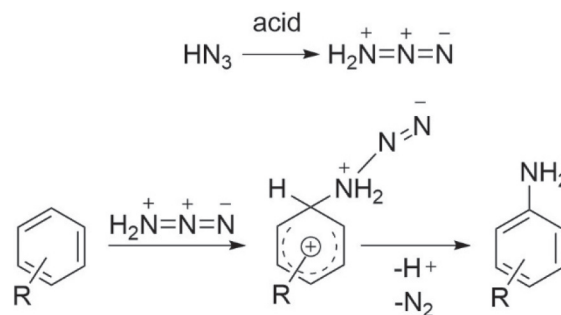


Схема 1. Механизм реакции прямого электрофильного аминирования под действием HN_3

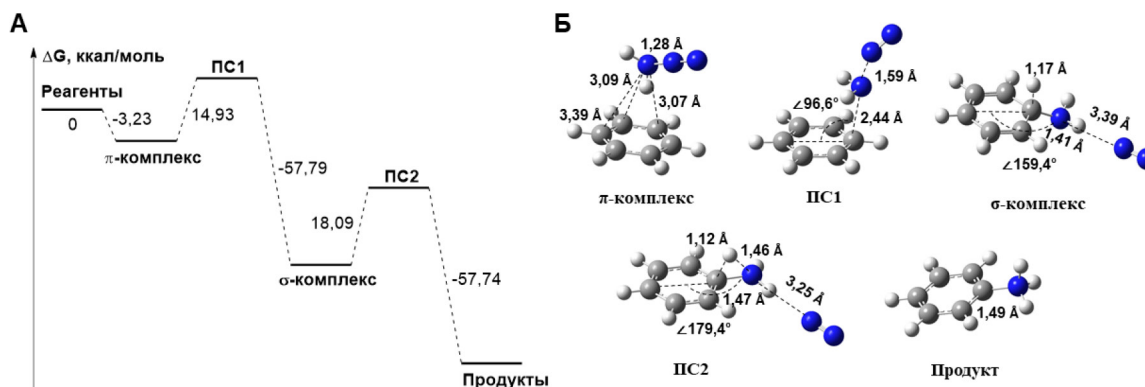


Рис. 1. Энергии (А) и структуры (Б) стационарных точек на поверхности потенциальной энергии реакции прямого аминирования бензола под действием $H_2N_3^+$

ПС1, составило $-4,9$. Положение переходного состояния на координате реакции, структурное сходство, а также предсказанное значение ρ , свидетельствуют о высокой активности электро-

фила $H_2N_3^+$ в реакциях ароматического замещения и низкой селективности реакции [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 17-03-01097.

Список литературы

1. Prakash G.K.S., Gurung L., Marinez E.R., Mathew T., Olah G.A. // *Tetrahedron Letters*, 2016.– V.57.– №3.– P.288–291.
2. Peng J., Chen M., Xie Z., Luo S., Zhu Q. // *Organic Chemistry Frontiers*, 2014.– V.1.– №7.– P.777–781.
3. Stankevich K.S., Bondarev A.A., Lavrinenko A.K., Filimonov V.D. // *ChemistrySelect*, 2019.– V.4.– №10.– P.2933–2940.
4. Керн Ф., Сандберг Р. *Углубленный курс органической химии. Книга первая. Структуры и механизмы.*– М.: Химия, 1981.– 520 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО РАВНОВЕСИЯ И ПРОГНОЗ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ АЦЕТОН–ВОДА–МЕТИЛИЗОБУТЕНКЕТОН–ДИИЗОБУТИЛКЕТОН

М.А. Маевский, Д.Б. Плетнев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкина

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, markhirurg@list.ru

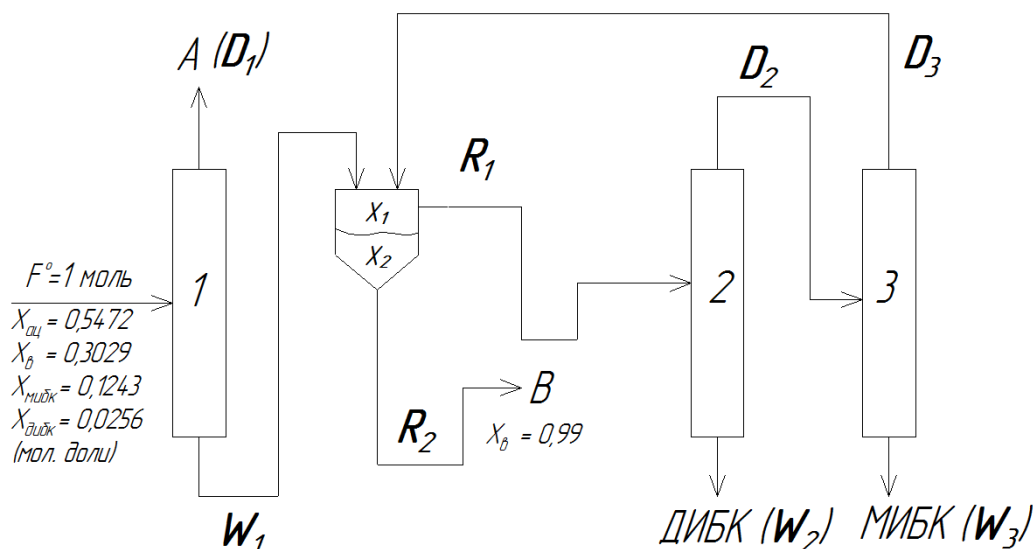
Метилизобутилкетон (МИБК) является важным растворителем для многих химических производств. Смесь ацетон–вода–МИБК–диизобутилкетон (ДИБК) входит в состав промышленной системы, образующейся в производстве метилизобутилкетона [1]. В рамках настоящей работы рассматривается разделение данной смеси в схеме, основанной на сочетании ректификации и расслаивания. В качестве метода исследования используется математическое моделирование с использованием программного комплекса AspenPlus V.10.0. (на основе уравнения NRTL). Относительные ошибки описания фазового равновесия не превалили 5%.

В таблице 1 представлены экспериментальные и расчетные азеотропные характеристики четырехкомпонентной системы ацетон–вода–МИБК–ДИБК. Система характеризуется наличием двух бинарных азеотропов седловидного типа, которые образуют сепаратрическую поверхность, делящую концентрационный симплекс на 2 области дистилляции.

В системе присутствуют вещества с ограниченной взаимной растворимостью: В–МИБК и В–ДИБК, что делает возможным разделение смеси в схеме, основанной на сочетании ректификации и расслаивания (рисунок). Исходный состав взят в соответствии с составом смеси, образующейся в производстве метилизобутилкетона

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные азеотропные характеристики [2]

Азеотроп	X_1 масс. дол.		$\Delta X_{\text{отн}}^{\circ}$ %	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$		$\Delta T_{\text{отн}}^{\circ}$ %
	эсп.	расч.		эсп.	расч.	
Вода–МИБК	0,243	0,2495	2,68	87,9	88,39	0,56
Вода–ДИБК	0,519	0,5427	4,57	97,0	97,2	0,21

**Рис. 1.** Схема разделения смеси ацетон (A) – вода (B) – МИБК–ДИБК

на. В первой колонне в дистилляте выделяется ацетон, далее смесь поступает в сепаратор жидкость–жидкость. Поток, обогащенный водой (x_2), отвечает заданной чистоте (99,0%), в связи с чем может быть отобран как продуктовой. Органический слой (x_1) подвергается разделению в двух колоннах (ДИБК и МИБК выделяются в кубе второй и третьей колонны соответственно).

Возможность разделения смеси в приведенной схеме была подтверждена расчетом процесса ректификации. Критерием выбора опти-

мальных параметров (таблица 2) работы колонн были минимальные энергозатраты, при которых возможно получение веществ товарного качества: число теоретических тарелок – 24, 14, 6; тарелка питания – 19, 9, 2; флегмовое число – 3, 2, 0,5 – для колонн 1, 2, 3, соответственно. Все колонны работают при атмосферном давлении, нумерация тарелок начинается с верха колонны. Условия работы сепаратора: атмосферное давление, 20 °С.

Список литературы

1. Pat. 2532642 EP, Int. Cl. C07C 45/73, B01J 23/652, C07C 49/04, B01J 35/00. Low pressure one-step gas-phase process for production of methyl isobutyl ketone / Al-Rabiah A.A., Bagabas A.A., Akhmedov V.M. – №11187688.4. appl. 03.11.11. pub. 25.01.17.
2. Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. Под ред. проф. Когана В.Б. Л.: «Химия», 1971.– 1407 с.

СИНТЕЗ ПИРИЛДИАЗОНИЙ КАМФОРАСУЛЬФОНАТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Д.С. Медиев, А.Н. Санжиев
Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ichampleorg@gmail.com

Ароматические соли диазония представляют для нас большую практическую значимость. Они являются хорошими строительными блоками в органическом синтезе. Группа N₂ легко заменяется различными заместителями [1]. Однако они являются крайне нестабильными соединениями, плохо растворимы и взрывоопасны.

Но это всё относится к классическим солям диазония. Существуют арендиазоний сульфонаты которые обладают высокой растворимостью. Арендиазоний сульфонаты достаточно устойчивы при хранении и безопасны при использовании, так же обладают высокой реакционной способностью [2].

Не менее интересными являются соли диазония пиридинового скелета. Но, мало изучено строение и их реакционная способность, а так же отсутствуют надёжные методы получения. Так, например, соли диазония из 2- и 4-аминопиридинов крайне неустойчивы и быстро распадаются, а образующийся пиридиний-катион взаимодействует с нуклеофилами, находящимися в реакционной смеси [3].

Но, существуют методы, позволяющие стабилизировать образующиеся соли диазония уменьшив электроакцепторное влияние азота цикла, такие как получение замещенных по атому азота производных пиридина (схема 1) [4, 5].

Ранее на кафедре Биотехнологии и органической химии были проведены работы по получению солей N-оксидов аминопиридинов [6].

Из литературы известно, что камфоросульфонатная группа наряду с другими сульфонатами способствует стабилизации образующихся солей диазония, что определяет их как очень интересные блоки для различных органических превращений. Показано, что разнообразные ароматические амины эффективно превращались в продукты с высоким выходом путем образования *in situ* камфоросульфонатдиазониевых солей в растворах [7].

Ранее на кафедре Биотехнологии и органической химии были проведены работы по получению и исследованию физико-химических свойств 1-оксидопиридиндиазоний сульфонатов [8]. Однако не проводились работы по получению камфорасульфонатов пирилдиазоний солей, в целях изучения влияния обоих факторов повышения стабильности.

Целью нашей работы является синтез пирилдиазоний камфорасульфонатов и исследование их физико-химических свойств.

Нами было показано что соли диазония синтезируются из N-оксидированных аминопиридинов под действием системы t-BuONO/HOSO₂Camph/AcOH при 0–5 °С в течение часа (схема 2).

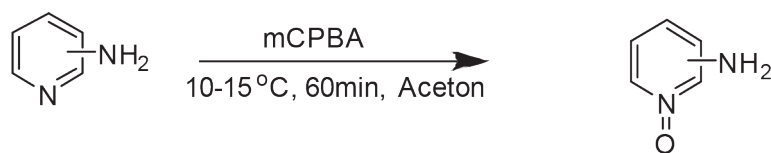


Схема 1.

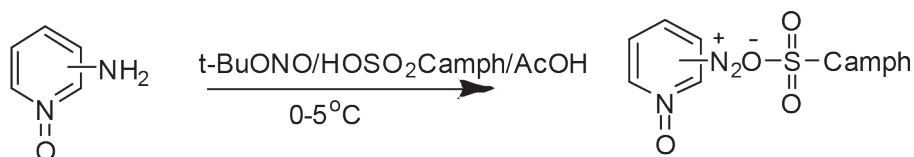


Схема 2.

Список литературы

1. R.N. Butler. *Diazotization of heterocyclic primary amines* // *Chem. Rev.*, 1975.– V.75.– №2.– P.241–257.
2. E.A. Krasnokutskaya, A.Zh. Kassanova, M.T. Estaeva, V.D. Filimonov // *Tetr. Lett.*, 2014.– №55.– P.3771–3773.
3. Касанова А.Ж. Дисс. Получение, структура и химические свойства ароматических и гетероароматических диазоний трифторметансульфонатов. канд. хим. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2016.– 122 с.
4. Kalatzis E., Mastrokalos C. // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1977.– №14.– P.1830–1835.
5. Razus A.C. et al. *Azulene-1-azopyridine 1'-oxides* // *Dyes and pigments*, 2003.– V.57.– №3.– P.223–233.
6. Krasnokutskaya E.A., Chudinov A.A., Filimonov V.D. // *Synthesis (Germany) Volume 50, Issue 6, 15 March 2018, Pages 1368–1372.*
7. Vaishali Vajpayee, Mi Eun Moon, Sunmi Lee, Sambandam Ravikumar, Hyunuk Kim, Byungchan Ahn, Seoyoon Choi, Soon Ho Hong b, Ki-Whan Chi. // *Tetrahedron*, 2013.– №69.– P.3511–3517.
8. Антонкин Н.С. Дисс...Бакалавр.– Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2019.– 94 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА НОВЫХ АННЕЛИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИВАЛЕНТНЫЙ ИОД, НА ПРИМЕРЕ БИТИОФЕНОВ

И.А. Миронова

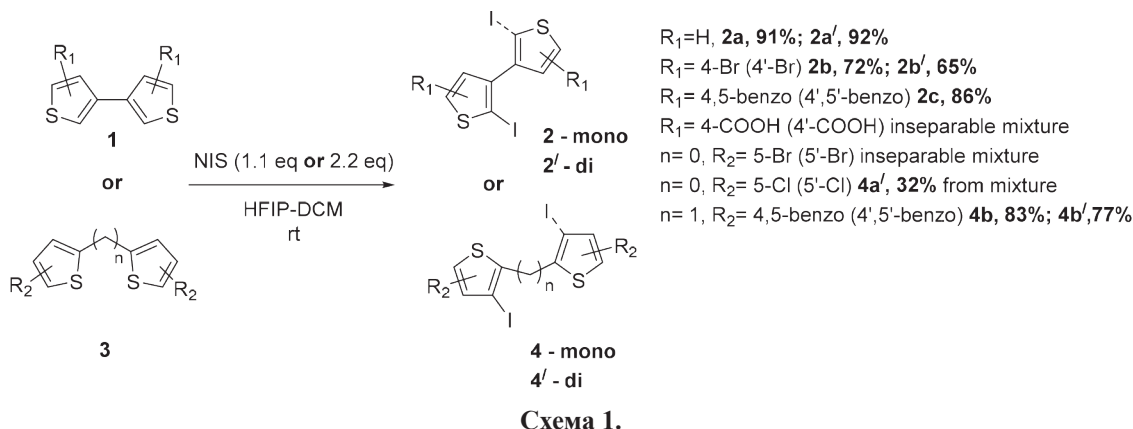
Научный руководитель – д.х.н. М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iam6@tpu.ru

Соединения поливалентного иода являются универсальными синтетическими реагентами с широким спектром применения в науке и промышленности [1–3]. Их реакционная способность во многих аспектах схожа с таковой для производных тяжелых металлов, но, при этом реагенты на основе поливалентного иода не проявляют острых токсических свойств и являются экологически безопасными. Яркие представители поливалентных производных иода – диарилиодониевые соли – на сегодняшний день привлекают все большее внимание, поскольку их использование в органическом синтезе имеет

ряд преимуществ, связанных с высокой хемоселективностью превращений и мягких условий реакции [4–5]. Разнообразие используемых в реакциях нуклеофилов определяет широчайший спектр практического применения циклических иодониевых солей в реакциях получения аннелированных карбо- и гетероциклов.

Аннелированные гетероциклы в огромном количестве встречаются среди природных и биологически активных соединений, а также подобные гетероциклические соединения все чаще применяются и в области материалов [7], привлекая внимание своей уникальной структурой,



в частности, проявляемых ей интересных электронных и оптических свойств [8]. В органической фотоэлектронике атомы серы и селена играют значительную роль благодаря более высокой энергии резонанса по сравнению с другими гетероатомами и более высокой поляризуемости, что определяет свойства переноса заряда [9]. Таким образом, разработка удобных методов синтеза аннелированных гетероциклических систем, содержащих поливалентный иод, приведет к образованию нового важнейшего класса интересных соединений, и позволит создать как синтетическую методологию простого получения нового ряда полианнелированных систем, так и удобного способа функционализации электрононасыщенных гетероциклических систем.

Проблема иодирования пятичленных π -избыточных гетероциклических соединений также стоит крайне остро, поскольку известно, что гетероциклические соединения являются крайне активными, чувствительными субстратами. В частности, атом серы в тиофенах может быть достаточно легко окислен, что приводит к потере ароматичности цикла. Именно поэтому мы

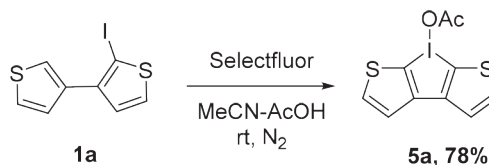


Схема 2.

поставили перед собой задачу разработать мягкий и удобный метод иодирования битиофенов для их дальнейшего использования в качестве субстратов в синтезе циклических иодониевых солей.

Так, нами было показано, что наиболее эффективной системой иодирования 3,3'-битиофенов и 2,2'-битиофенов является мягкий иодирующий агент – N-иодсукцинимид в смеси растворителей гексафторизопропанол-дихлорметан (схема 1).

В дальнейшем нами был разработан метод синтеза нового класса аннелированных λ^3 -иодолов, получен их первый представитель с хорошим выходом (схема 2).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №19-33-50025).

Список литературы

1. Yoshimura A. et al. // *Chem. Rev.*, 2016.– 116(5).– 3328.
2. Muñiz K. et al. // *Adv. Synth. Catal.*, 2019.– 361.– 2.
3. Yusubov M.S. et al. // *Resource-Efficient Tech.*, 2015.– 1.– 49.
4. Yoshimura A. et al. // *Chem. Eur. J.*, 2018.– 24(57).– 15156.
5. Postnikov P.S. et al. // *Chem. Commun.*, 2018.– 54.– 10363.
6. Mathew B.P. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017.– 56.– 5007.
7. Takimiya K. et al. // *Acc. Chem. Res.*, 2014.– 47.– 1493.
8. Mishra A. et al. // *Chem. Rev.*, 2009.– 109.– 1141.
9. Cinar M. E. et al. // *Chem. Rev.*, 2015.– 115.– 3036.

ПРОИЗВОДНЫЕ 2,3-БИС(АРИЛТИЕНИЛ)ПИРАЗИНА: СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Т.Н. Мошкина, А.Е. Копотилова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Э.В. Носова

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, tan.moshckina@yandex.ru

Органические молекулы типа «донор-акцептор», в которых акцептором выступают ди-азины или их бензаннелированные аналоги, а в качестве донорного фрагмента – производные анилина, представляют интерес как материалы электронных устройств [1, 2]. Наличие тиофе-

нового фрагмента в структуре молекул способствует внутримолекулярным взаимодействиям и позволяет использовать материалы на их основе в различных фотоэлектронных устройствах, полевых транзисторах, сенсорах и др [2, 3]. Недавно были синтезированы аминокпроизводные

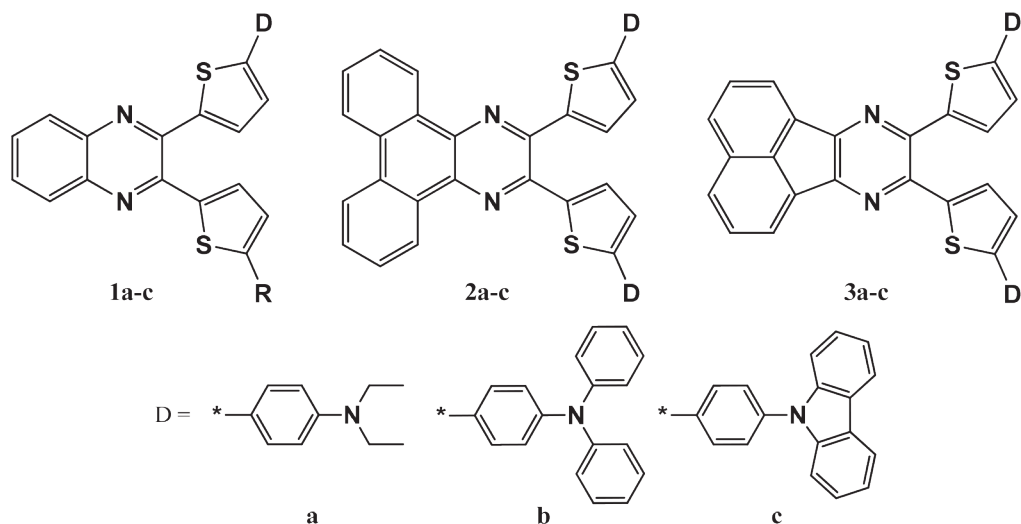


Схема 1.

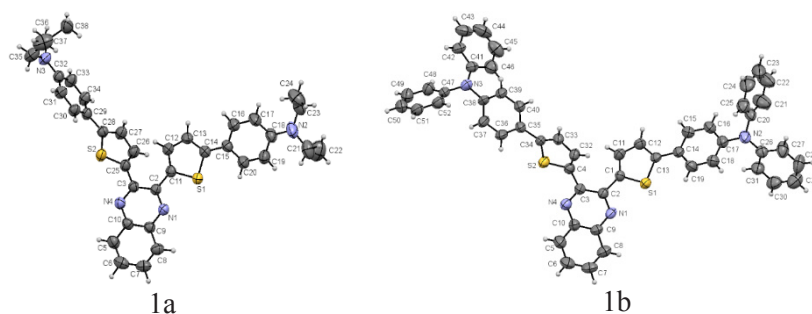


Схема 2.

2,3-ди(тиофен-2-ил)хиноксалинов, и показана возможность их применения в качестве твердотельных эмиттеров и амбиполярных материалов в оптоэлектронике [4].

Принимая во внимание повышенный интерес к 2,3-дизамещенным хиноксалинам [5], нами были синтезированы оригинальные производные 2,3-бис(5-арилтиофен-2-ил)пиразина **1–3** с 4-диэтиламино-, 4-дифениламино-, 4-(9Н-карбазол-9-ил)- заместителями в положениях 5 тиофеновых колец в результате Pd-катализируемых реакций кросс-сочетания Сузуки из соответствующих дибромпроизводных и арилбороновых кислот (или эфира арилбороновой кислоты).

Построение пиразинового цикла осуществляли конденсацией соответствующего диаминопроизводного с 1,2-бис(тиофен-2-ил)этан-1,2-дионом или 1,2-бис(5-бромтиофен-2-ил)этан-1,2-дионом.

Фотофизические свойства были изучены в толуоле при комнатной температуре. В ряду **a**→**b**→**c** наблюдается смещение максимумов абсорбции и эмиссии в длинноволновую об-

ласть с уменьшением донорной способности заместителя тиофенового кольца (D). Гетероциклы на основе хиноксалина **1a–c** проявляют флуоресценцию в диапазоне от 480 до 557 нм с квантовым выходом до 14%. Была продемонстрирована способность 2,3-бис(5-(4-диэтиламинофенил)-тиофен-2-ил)хиноксалина **1a** действовать как люминесцентный pH-сенсор с изменением максимума полосы абсорбции и эмиссии при добавлении трифторуксусной кислоты [6]. Изучение фотофизических свойств соединений **2a–c** показало, что аннелирование хиноксалинового ядра хромофоров **1a–c** приводит к длинноволновому смещению полос абсорбции, при этом полосы испускания (490–536 нм) и квантовый выход ($\phi = 8–13\%$) практически не меняются. Использование аценафто[1,2-b]пиразина в качестве акцепторной составляющей (соединения **3a–c**) является оригинальным способом настраивания люминесцентных свойств. Методика синтеза производных **3a–c** разрабатывается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №18-03-00112).

Список литературы

1. Nosova E.V., Achelle S., Lipunova G.N., Charushin V.N., Chupakhin O. N. // *Russ. Chem. Rev.*, 2019.– V.88.– P.1128–1178.
2. Bureš F. // *RSC Adv.*, 2014.– V.4.– P.58826–58851.
3. Cinteza L.-O., Marinescu M., *Advanced Surface Engineering Research*.– London, UK: *In-techOpen*, 2018.– P.1–23.
4. Mahadik S.S., Chacko S., Kamble R.M. // *ChemistrySelect*, 2019.– V.4.– P.10021–10032.
5. Gers-Panther C.F., Fischer H., Nordmann J., Seiler T., Behnke T., Würth C., Frank W., Resch-Genger U., Müller T.J.J. // *J. Org. Chem.*, 2017.– V.82.– P.567–578.
6. Moshkina T.N., Nosova E.V., Lipunova G.N., Valova M.S., Charushin V.N. // *Asian J. Org. Chem.*, 2018.– V.7.– P.1080–1084.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА КАЛЛЕРИАНИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

А.К. Мухамеджанова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Степанова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aijan_08@mail.ru

Фенолгликозиды – природные соединения, которые имеют в составе фрагмент моносахарида и фенол в качестве агликона. Они являются биологически активными веществами, которые могут быть выделены из множества растений и являются привлекательными для использования в медицине [1]. Большинство таких соединений обладает ярко выраженной антиоксидантной, противовоспалительной активностью, а препараты на их основе проявляют низкую токсичность, поскольку адаптированы к физиологии организма [2].

Получение фенолгликозидов из растений оказывается невыгодным, по множеству причин: труднодоступное сырьё, множество балластных веществ, в экстрактах, трудоёмкие процессы, и др. Более выгодной альтернативой в этом случае является химический синтез фенолгликозидов с использованием распространённых и легкодо-

ступных исходных реагентов. Таким образом, целью нашего исследования является разработка методов синтеза природных фенолгликозидов и их производных из легкодоступных веществ.

В этой работе мы рассматриваем получение каллерианина и его производного 7-О-транс-кофеоилкаллерианина, которые содержатся в растениях *S. Axillaris Colebr.*, *P. Calleryana*, и других [3, 4]. Данные соединения имеют противовоспалительные, антиоксидантные и другие свойства [5].

Для синтеза целевых соединений мы разработали методику, в которой начальными субстратами выступают глюкоза и ванилин, распространённые и относительно легкодоступные вещества. Так, из глюкозы **1** мы получали ацетобромглюкозу (АБГ) **2** (рис. 1). Ванилин **3**, в свою очередь, деметилировали для получения протокатехового альдегида **4**, который затем глико-

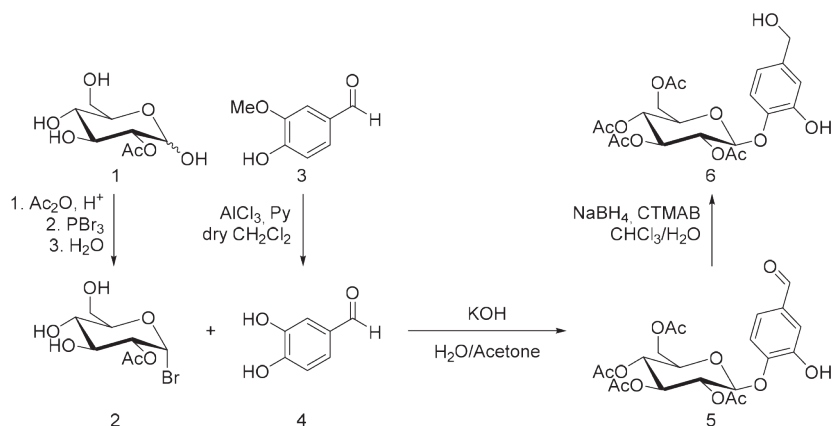


Рис. 1. Получение каллерианина

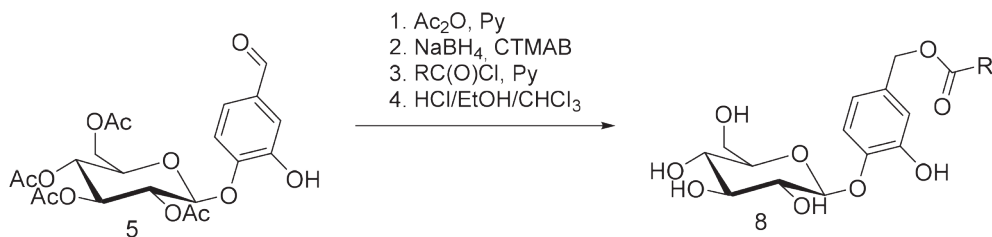


Рис. 2. Получение ацилпроизводных каллерианина

зилировали с применением раствора щелочи в смеси воды и ацетона с получением гликозида **5** (рис. 1).

Основным преимуществом при выборе этого метода гликозилирования является то, что в реакцию при этом вступает только один фенольный гидроксил в пара-положении альдегида, то есть данный метод является селективным, что подтверждается результатами хроматографии (ТСХ, ВЭЖХ) и ЯМР (^1H , ^{13}C).

На следующей стадии восстановление альдегидной группы гликозида **5** до спиртовой проводили с помощью боргидрида натрия в межфазных условиях (рис. 1). Такой метод позволяет селективно восстанавливать альдегид-

ную группу, сохраняя ацетильные остатки, что необходимо для селективного ацилирования фенолгликозидов по 7-О-положению агликона, например, хлорангидридом кофейной кислоты (рис. 2.).

Финальной стадией для получения целевых гликозидов, является деацетилирование, которое проводилось в «жестких» условиях в присутствии метилата натрия для получения каллерианина **6**, и в «мягких» условиях системой $\text{HCl}/\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ (1 : 3 : 1 об.), позволяющей селективно удалять только ацетильные остатки, не затрагивая другие сложноэфирные связи и гликозидную связь [6], для получения его ацилпроизводных **8**.

Список литературы

1. Boeckler A., Gershenzon J., Unsiker B. // *Phytochemistry*, 2011. – V.72. – №3. – P.1497–1509.
2. Масленникова К.А., Конюхова О.М., Канарский А.В. // *Вестник Казанского технологического университета*, 2014. – С.383–386.
3. Atsuko I., Yasuhiro T., Naotaka N., Toru A., Toyoyuki N., Takao T. // *Phytochemistry*, 2008. – V.69. – №5. – P.1208–1214.
4. Challice J.S., Loeffler R.T., Williams A.H. // *Phytochemistry*, 1980. – V.19. – P.2435–2437.
5. Nassar M.I., Mohamed T.K., El-Toumy S.A., Gaara A.H., El-Kashak W.A., Brouard I., Elkousy S.M. // *Carbohydr. Res.*, 2011. – V.346. – P.64.
6. Степанова Е.В. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск: ТПУ, 2014. – С.144.

СИНТЕЗ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НАФТАЛИНА, СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЕННЫЙ БЕНЗИЛФОСФОНАТНЫЙ ФРАГМЕНТ

Г.Ф. Насирова¹, Т.Т. Нгуен^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., доцент Э.М. Гибадуллина²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68

²Институт органической и физической химии имени А.Е. Арбузова КазНЦ РАН
420088, Россия, г. Казань, ул. Арбузова 8, geliona27@gmail.com

Производные нафталина входят в состав соединений обладающих антимикробной, противовоспалительной активностью, эффектом ингибирования интегразы ВИЧ-1 и ингибированием белка тирозинкиназы [1–4]. Известно, что биологически активные вещества, содержащие

в своем составе пространственно-затрудненный фенольный фрагмент могут приводить к повышению их активности и снижению токсичности [5]. В настоящее время синтезированы соединения на основе пространственно-затрудненных фенолов с широким спектром биологической

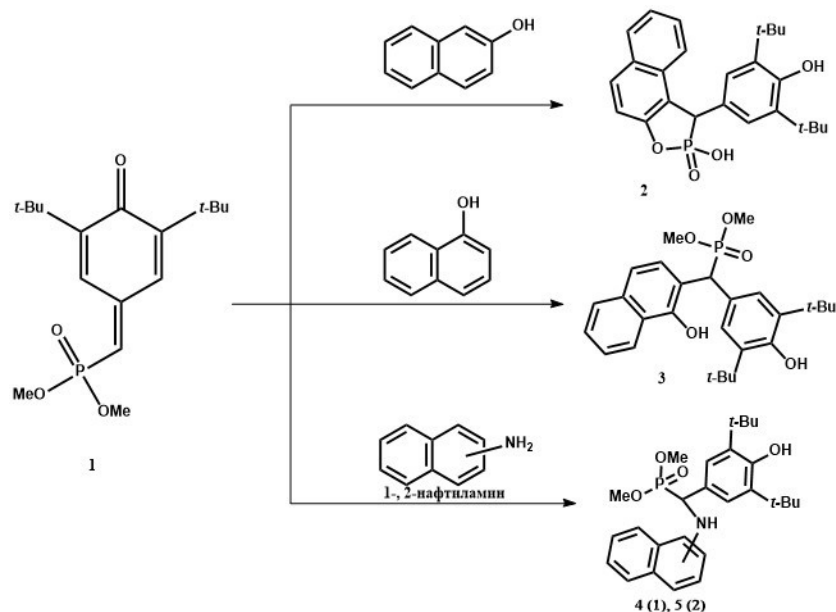


Схема 1.

активности: антиоксидантная, противораковая, противовоспалительная, антимикробная, противовирусная [6–8].

С целью создания многофункциональных соединений, обладающих низкой токсичностью, в данной работе были изучены 3,5-ди-трет-бутил-4-оксо-2,5-циклогексадиенилиденметилфосфонаты в реакциях с производными нафталина. В результате реакций соединения 1 с 1-, 2-нафтолами и 1-, 2-нафтиламинами были

синтезированы новые производные нафталина, содержащие пространственно-затрудненный бензилфосфонатный фрагмент 2–5 с высокими выходами (схема 1).

Структура синтезированных соединений 2–5 доказана методами ЯМР ^{13}C , ^1H , ^{31}P , ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии (MALDI TOF/TOF); состав подтвержден данными элементного анализа.

Список литературы

- Burke T.R.J., Fesen M., Mazumder A., Yung J., Wang J., Carothers A.M., Kohn K. // *Journal of Medicinal Chemistry*, 1995.– V.21.– №38.– P.4171–4178.
- Basu P.K., Ghosh A. // *Organic Chemistry International*, 2012.– P.1–7.
- Ettaoussi M., P'eres B., Klupschetal F. // *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 2008.– V.16.– №9.– P.4954–4962.
- Goksu S., Ozdemir H., Secen H. // *Turkish Journal of Chemistry*, 2006.– V.29.– №2.– P.199–205.
- Кудинова Л.И. // Сборник статей 8-ой региональной научно-практической конференции «Проблемы экологии и экологической безопасности Центрального Черноземья РФ», 2004.– С.78–79.
- Gibadullina E., Nguyen T.T., Strel'nik A., Sapunova A., Voloshina A., Sudakov I., Vyshtakalyuk A., Voronina J., Pudovik M., Burilov A. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2019.– V.184.– 111735.
- Ruiz J. // *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2003.– V.19.– №11.– P.4207–4216.
- R. Vachy // *Antiviral use of a 2,6-di-tert-butylphenol compound substituted in position 4, particularly in relation to herpesviruses and papillomaviruses*, 1992. Pat. WO9208450A2 FILECO SA France.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ТРИАЗЕНОВ

Ю.Н. Никитина, А.Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kde2@tpu.ru

Триазены наиболее известны как стабилизированные формы солей диазония [1]. Данные соединения имеют широкое применение в качестве азокрасителей, инициаторов полимеризации ненасыщенных соединений, аналитических реагентов для катионов металлов, а также в качестве антитрипаносомных препаратов, инсек-

тицидов, гербицидов, репеллентов и фунгицидов [2].

Триазены могут разлагаться при определенных условиях с выделением реакционноспособных промежуточных соединений. Эта особенность является причиной их применения в противоопухолевых препаратах [3].

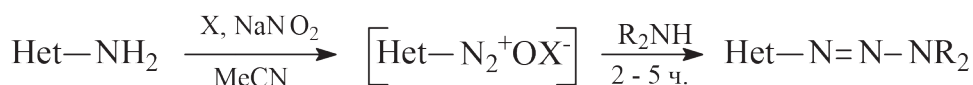
X: TfOH, *p*-TsOHR₂NH: Et₂NH, пиперазин

Схема 1.

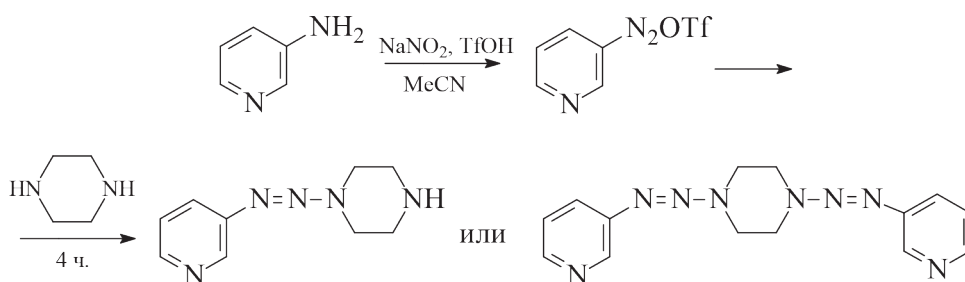
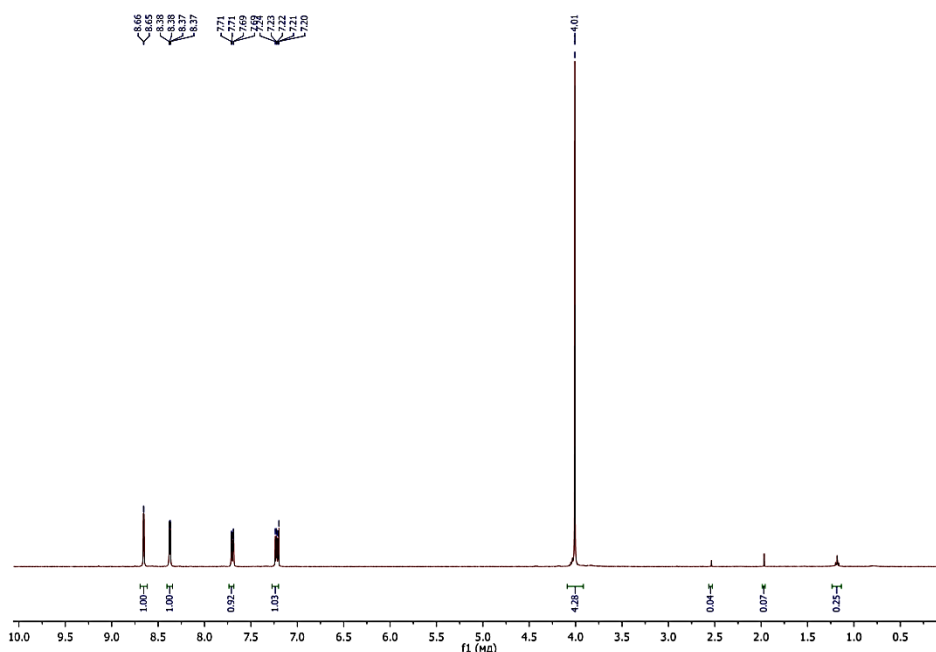


Схема 2.

Рис. 1. ЯМР ¹H спектр 1,4-бис[2-(3-пиридинил)дiazенил]пиперазина

Целью настоящей работы было исследование возможности синтеза триазенов. В частности, через реакцию диазотирования гетероциклических аминов с последующим взаимодействием с вторичными аминами.

Таким образом мы показали, что в процессе диазотирования гетероциклического амина нитритом натрия и избытком сульфокислоты (трифторметансульфокислота, п-толуолсульфокислота) в ацетонитриле при температуре 0–5 °С в течение 40–50 минут, образуется соответствующая соль диазония. Дальнейшее взаимодействие полученного диазо-соединения с вторичным амином приводит к образованию триазена (схема 1).

В данные реакции были вовлечены 2-аминобензотиазол и 2-амино-6-метилбензотиазол в присутствии диэтиламина. Полученные соединения доказаны современными физико-химическими методами анализа.

Наибольший интерес представляют триазены пиридинового скелета.

Сложность синтеза соответствующих триазенов заключается в крайней нестабильности пиридиниевых солей диазония.

Показано, что при взаимодействии 3- и 4-аминопиридина с диэтиламином через реакцию диазотирования, образуются 3-(3,3-диэтил-1-триазен-1-ил)пиридин и 4-(3,3-диэтил-1-триазен-1-ил)-пиридин соответственно.

В случае взаимодействия 3-аминопиридина с пиперазином возможно образование моно- и димещенного триазена (схема 2).

Согласно данным ЯМР ¹H спектроскопии, наблюдалось образование 1,4-бис[2-(3-пиридинил)диазенил]пиперазина (рис. 1).

Таким образом, возможен синтез триазенов через реакцию диазотирования аминокетероциклов нитритом натрия в присутствии сульфокислот (трифторметансульфокислота, п-толуолсульфокислота) и последующим взаимодействием образующейся соли диазония с вторичным амином.

Список литературы

1. Kiefer G., Riedel T., Dyson P.J., Scopelliti R., Severin K. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014.– 53.– P.1–5.
2. Schotten Ch., Aldmairi A.H., Sagatov Ye., Shepherd M., Browne D.L. // *J. Flow Chem.*, 2016.– 6(3).– P.218–225.
3. Hey J., Moreirab R., Rosab E. // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1991.– 1.– P.3241–3244.

СИНТЕЗ АРЕНДИАЗОНИЙ ТОЗИЛАТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЙНЫЕ ГРУППЫ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.А. Никифорова, Е.В. Свиридова
Научный руководитель – д.х.н. М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, NikiforovaKsA@yandex.ru

Вопросы дизайна новых материалов с программируемыми поверхностными свойствами являются одной из важнейших задач для современной химической науки [1]. В данной области особое внимание уделяется материалам с контролируемыми зарядовыми характеристиками, так как именно они обуславливают, во многом, взаимодействие материала с окружающей средой [2]. К числу таковых можно отнести положительный заряд поверхности, определяющей

взаимодействие с клетками бактерий, включая болезнетворных [3].

Введение тетраалкиламмонийной группы в молекулу арендиазониевой соли потенциально позволит получать материалы с положительным зарядом. Данный эффект может использоваться во многих прикладных задачах органической химии, сенсорике, модификации материалов для придания им антибактериальных свойств. Однако, до настоящего времени методов синтеза

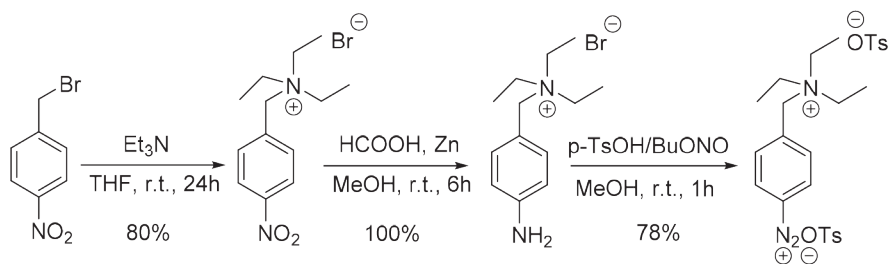


Рис. 1. Схема синтеза 4-((триэтиламмоний)метил)бензолдiazоний дитозилата

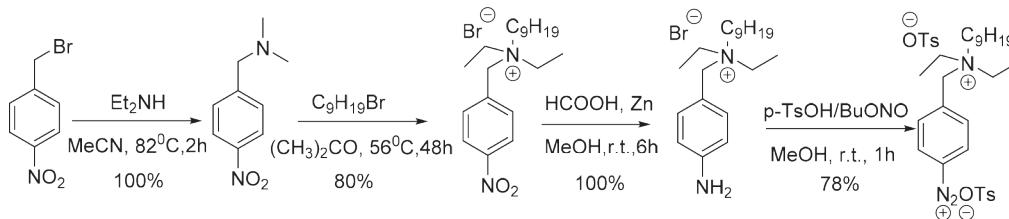


Рис. 2. Схема синтеза 4-((диэтилнониламмоний)метил)бензолдiazоний дитозилата

таких диазониевых солей еще не было разработано.

Нами был разработан метод синтеза солей диазония с тетраалкиламмонийными группами с использованием реакций алкилирования и кватернизации. Высокая селективность метода позволила получить тетраалкиламмонийные группировки при сохранении в структуре ароматического амина, необходимого для дальнейшего диазотирования. В дальнейшем, полученные арендiazоний тозилаты были применены для реакции модификации поверхности углеродных квантовых точек и придания им антибактериаль-

ных свойств. Схемы получения ароматических солей диазония с различными функциональными группами представлены на рис. 1 и рис. 2.

Метод многостадийного синтеза эффективен, обладает высокими практическими выходами. В настоящее время мы изучаем пределы синтетической применимости.

Таким образом, разработанный метод синтеза ароматических солей диазония, содержащих тетраалкиламмонийную группу открывает новые возможности в дизайне новых материалов с заданными свойствами.

Список литературы

1. Jeevanandam J.; Barhoum A.; Chan Y.S.; Dufresne A.; Danquah M.K. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations. *Beilstein J. Nanotechnol*, 2018.– 9.– 1050–1074.
2. 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.– 185(9).– 424. <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2953-9>.
3. Bing W.; Sun H.; Yan Z.; Ren J.; Qu X. Programmed Bacteria Death Induced by Carbon Dots with Different Surface Charge. *Small*, 2016.– 12: 4713-4718. doi:10.1002/sml.201600294.

ПОЛУЧЕНИЕ КОНЬЮГАТОВ ГАЛОДИФА С АМИНОКИСЛОТАМИ

Е.С. Обернихина, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова
Научный руководитель – к.х.н., ассистент В.Ю. Куксёнок

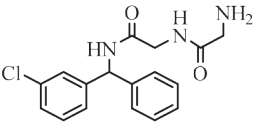
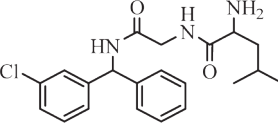
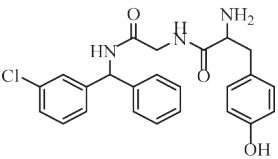
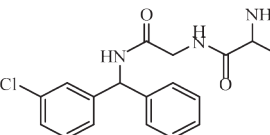
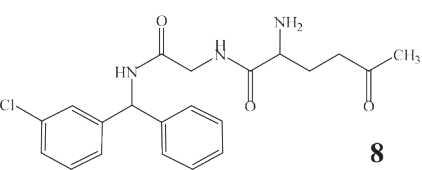
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, liza_obernihina@mail.ru

Галодиф (*мета*-хлор-бензгидрилмочевина) – оригинальный противосудорожный препарат, разработанный для лечения и профилактики эпилепсии, а также для лечения алкогольной зависимости.

Известно, что галодиф практически нерастворим в воде и в настоящее время выпускается в форме таблеток. Однако биодоступность фармпрепарата играет огромную роль для достижения скорейшего терапевтического эффекта. Так актуальной задачей стало увеличение био-

активности галодифа путем придания структуре водорастворимых свойств, что позволит создать инъекционную форму препарата. Так перспективным направлением модификации галодифа является получение его уреидов с различными аминокислотами. Аминокислоты обладают хорошей водорастворимостью за счёт солеобразования, не оказывают токсического действия на организм человека, а также проявляют биологическую активность, которая, возможно, способна усилить активность препарата.

Таблица 1. Сводная таблица полученных соединений

Конъюгат галодифа с аминокислотой	Выход, %	T _{пл.} , °C
 4	70	137
 5	63	188–190
 6	64	210
 7	88	220–222
 8	80	207–210

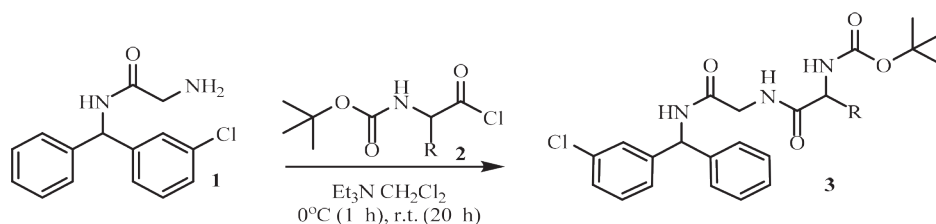


Рис. 1. Ацилирование галодифа хлорангидами аминокислот

Поэтому целью настоящей работы является введение ацильных остатков аминокислот в молекулу галодифа.

Для достижения поставленной цели нами была разработана методика N-ацилирования галодифа хлорангидридами некоторых аминокислот: глицина, лейцина, тирозина, аланина и глутаминовой кислоты.

Предварительно был синтезирован ряд хлорангидридов аминокислот. Для этого ВОС-защищенные аминокислоты обрабатывали хлористым тиоилом при 0 °С. Перед получением хлорангидрида глутаминовой кислоты дополнительно было проведено селективное метилирование одной гидроксильной группы в присутствии метанола и триметилхлорсилана.

Синтез конъюгатов галодифа с хлорангидридами аминокислот проводился по общей методике (рис. 1). В результате было получено 5 новых соединений, структура которых доказана методом ЯМР-спектроскопии. При анализе спектров был сделан вывод о том, что в процессе выделения конъюгатов происходит снятие ВОС-защитной группы, таким образом, дополнительной стадии гидролиза не требуется.

В результате работы был предложен метод получения конъюгатов галодифа с аминокислотами с хорошими выходами. Полученные новые соединения обладают значительно большей растворимостью в воде, чем галодиф и являются перспективными объектами для дальнейшего изучения их противосудорожной активности.

РЕКТИФИКАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СЛОЖНОЙ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИЕЙ

Т.Е. Ососкова, С.С. Смирнов

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, tat3073@mail.ru

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана четырехкомпонентная система этилацетат (ЭА)–метилэтилкетон (МЭК)–циклогексан (ЦГ)–пропанол-2 (П).

Данная система характеризуется наиболее сложной на сегодняшний день структурой диаграммы ПЖР: содержит 11 азеотропов, в том числе внутренних. Для ее разделения выбрана

Таблица 1. Статические параметры работы ректификационных колонн

Колонна	P, кПа	Эффективность колонны	Уровень питания	R	Q, кВт	F _{НМП} , кмоль/ч
Схема (а) рисунка						
К1	50,0	30	5/19	1,4	2327,6	300
К2	101,3	16	5	0,8	2050,5	–
К3	50,0	20	3/11	3,9	1793,5	194
К4	101,3	13	5	0,7	1199,8	–
К5	50,0	29	6/14	0,4	324,6	57,93
К6	101,3	17	8	0,6	408,5	–
Схема (б) рисунка						
К1	101,3	29	5/16	1,6	2685,4	200
К2	101,3	15	6	1,0	962,7	–
К3	50	37	5/26	1,2	1791,0	212,67
К4	101,3	12	5	0,8	1173,9	–
К5	50,0	29	6/14	0,4	324,6	57,93
К6	101,3	17	8	0,6	408,5	–

Примечание: исходный состав смеси: ЭА – 10,35; МЭК – 8,96; ЦГ – 51,58; П – 29,11 % мол., количество смеси 100 кмоль/ч.

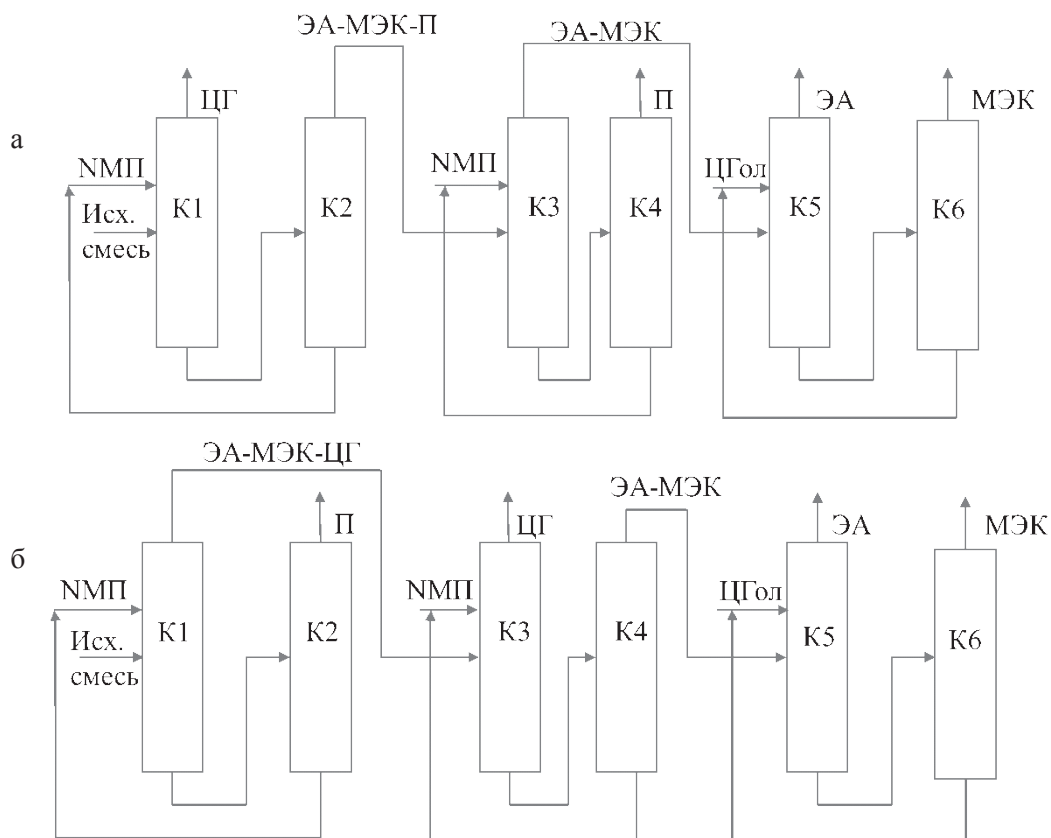


Рис. 1. Схемы полного разделения смеси ЭА-МЭК-ЦГ-ИПС, отличающиеся порядком выделения компонентов

экстрактивная ректификация (ЭР) с разделяющим агентом N-метил-2-пирролидоном (NMPP), в присутствии которого повышается летучесть ЦГ, МЭК и ЭА относительно П, причем относительная летучесть изменяется в разной степени: экстрактивный эффект NMPP по отношению к паре ЦГ–П выше по сравнению с ЭА–П и МЭК–П. Следует также отметить, что при понижении давления (до 50 кПа) селективность NMPP возрастает более, чем в 2 раза.

Данный факт позволяет предложить для разделения исходной смеси две схемы, которые отличаются друг от друга порядком выделения компонентов в первых четырех колоннах.

Для разделения пары компонентов ЭА–МЭК был подобран экстрактивный агент – циклогексанол.

Чтобы определить, какая из схем будет энергетически более эффективной, проведен расчет процесса ректификации и подобраны параметры работы колонн. Критерий выбора – минималь-

ные энергозатраты, условия разделения – чистота веществ, отвечающих ГОСТ. Вычислительный эксперимент был проведен в программе AspenPlus. Результаты подбора параметров схем разделения приведены в таблице.

Анализ таблицы показывает, что эффективным вариантом разделения является схема (а), энергозатраты которой меньше на 16%.

Упростить технологическую схему разделения данной смеси, используя только ректификационные методы не удастся, т.к. в результате разделения один из потоков (кубовый или дистиллятный) всегда будет содержать азеотропную смесь. Использование других вариантов разделения (первого, второго, промежуточного) приводит к увеличению числа колонн в схеме и/или увеличению рециркуляционных потоков, что негативным образом скажется на энергозатратах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ-19-19-00620.

ВЫСОКОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АНАЛОГИ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КАРКАСОВ СЕРИИ UiO НА ОСНОВЕ БЕНЗОХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛОВ

Д.И. Павлов^{1,2}, А.С. Потапов²

Научный руководитель – д.х.н., ведущий исследователь А.С. Потапов

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

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, dipavlov@tpu.ru

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) или металл-органические каркасы – объект, привлекающий внимание многих исследователей уже четвертое десятилетие. Каждый день публикуются десятки новых структур МОКП, и это число продолжает расти. Такая увлеченность научного сообщества металл-органическими каркасами обусловлена многообразием их свойств и возможных применений. На сегодняшний день существуют работы, в которых исследуется возможность применения МОКП в качестве сенсоров, хранилищ газов, использование их для разделения смесей жидкостей или газов [1]. Истоки подобного многообразия свойств лежат в самой природе МОКП – огромное количество металл-карбоксилатных вторичных строительных блоков, так же, как и структурное разнообразие органических лигандов, которые могут применяться для их синтеза, позволяет направленно получать структуры высокой кристалличности с необходимыми свойствами [2].

Отдельным классом выступают люминесцентные МОКП. Они находят применение в качестве детекторов ионов или органических молекул в растворах. Люминесценция МОКП может быть как металл-, так и лиганд-центрированной [3].

Мы использовали для построения МОКП производные бензохалькогендиазолов – известных люминофоров. В результате мы получили структурные аналоги хорошо известного и за-

рекомендовавшего себя металл-органического каркаса – UiO-68 (University of Oslo) [4], построенного с помощью ионов циркония и лигандов, содержащих фрагменты окса-, тиа- или селенадиазола (Схема 1).

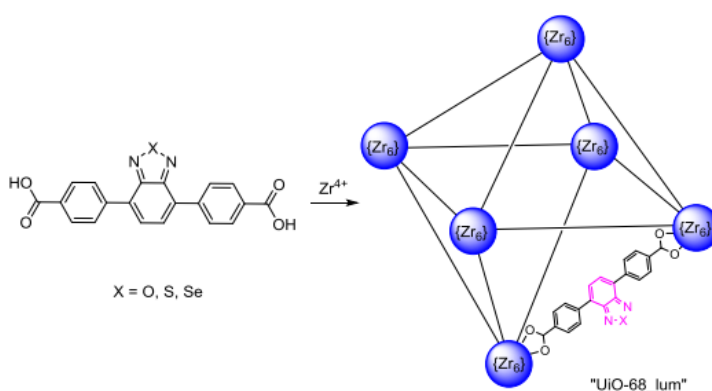


Схема 1. Синтез модифицированного каркаса UiO-68

Структура полученных соединений была подтверждена с помощью метода РФА путем сравнения с известной рентнограммой немодифицированного UiO-68. Мы подробно исследовали влияние условий синтеза, включая источник циркония, растворитель, температуру, время синтеза, на качество получаемых соединений. В дополнение к структурам, фотофизическим свойствам и способности детектировать ионы и органические молекулы в различных растворах были исследованы также газоадсорбционные свойства полученных каркасов.

Благодарности

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-33-70026.

Список литературы

1. Eddaoudi M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage // *Science*, 2002. – V.295. – №5554. – P.469–472.
2. Zhou H.C., Long J.R., Yaghi O.M. Introduction to metal-organic frameworks, 2012.

3. Allendorf M.D. et al. Luminescent metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*, 2009. – V.38. – №5. – P.1330–1352.
4. Schaate A. et al. Modulated synthesis of Zr-based metal–organic frameworks: from nano to single crystals // *Chemistry–A European Journal*, 2011. – V.17. – №24. – P.6643–6651.

ТЕТРАМЕТИЛОЛГЛИКОЛУРИЛ В РЕАКЦИЯХ С АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

С.Ю. Панышина^{1,2}, О.В. Пономаренко³

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.А. Бакибаев²

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

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

³Евразийский национальный университет имени Л.Н. Гумилева
010000, Казахстан, г. Нур-Султан, ул. Саббаева 2, janim_svetatusik@mail.ru

Тетраметилолгликолурил **1** (ТМГУ), нашел широкое практическое применение в качестве биоцидной добавки [1–2], где сообщается о склонности ТМГУ **1** к элиминированию формальдегида (деметилолированию). Однако данное свойство не было изучено на возможную реакционную способность, и целью нашего исследования было провести взаимодействие ТМГУ **1** с ароматическими аминами **2a–c** в отсутствие прямого кислотного-щелочного катализа и растворителя (схема 1).

Как видно из схемы 1, при реакциях в расплаве ТМГУ **1** элиминирует формальдегид, который через предварительную стадию взаимодействия с ароматическими аминами **2a–c** и последующей конденсации со следующей молекулой амина, в конечном итоге приводит к образованию аминалей **3a–c**.

Для селективного получения аминалей **3a–c** авторы [3, 4] использовали параформ, однако требовалось присутствие карбоната натрия в реакционной смеси, в качестве катализатора.

Таким образом, мы впервые показали использование ТМГУ **1** в качестве метиленирующего реагента для ариламинов **3a–c**, и установили, что протекает процесс бисаминосочетания,

где продуктами **3a–c** являются производные аминов **2a–c**, соединенные метиленовым мостиком с выходами 94–98%:

Экспериментальная часть. Спектры ЯМР для соединений **3a–c** записывали на спектрометре «Bruker AVANCE III HD» с рабочей частотой 400 и 100 МГц для ядер ¹H и ¹³C соответственно в растворе DMSO-d₆ (внутренний стандарт TMS). Температуры плавления определяли на приборе Vuchi.

Общая процедура. В круглодонную колбу, объемом 100 мл снабженную термостойкой мешалкой помещают (0,008 моль) амина **2** и 1,05 г (0,004 моль) ТМГУ **1**. Смесь нагревают до 150 °С и перемешивают до полного реагирования **2**, помутнения смеси выпадения осадка **3**. Смесь обрабатывают ацетоном. В фильтрат по каплям добавляют воду и оставляют на ночь, выпавшее вещество белого цвета отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

N,N'-Дифенилметандиамин (3a). Выход 0,74 г (94%), белые кристаллы, т. пл. 63 °С. Спектр ЯМР ¹H, δ, м. д.: 4,90 (2H, с, NHCH₂NH); 6,77–6,80 (2H, м, H Ph); 6,98–7,02 (2H, м, 2NH); 7,06–7,08 (4H, м, H Ph); 7,16–7,20 (4H, м, Ph).

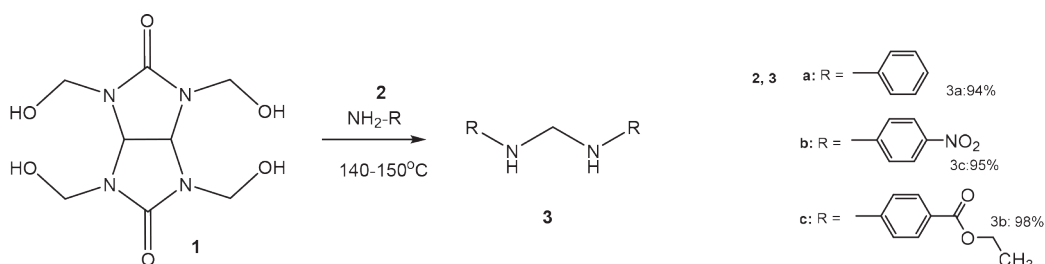


Схема 1.

Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 67,4 (CH_2); 117,3; 120,3; 129,4; 148,7 (12C Ph).

N,N'-Бис(4-нитрофенил)метандиамин (3b). Выход 2,19 г (95%), ярко-желтые кристаллы, т. пл. 232 °С (с разл.). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 4,70 (2H, т, J=5,8, NHCH_2NH); 6,79 (4H, д, J=8,0, H Ph); 7,98 (2H, т, J=5,8, 2NH); 8,03 (4H, д, J=8,0, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 51,4 (CH_2); 112,1 (4C Ph); 126,5 (4C Ph); 137,2 (2CNO₂); 153,7 (2CNH Ph).

Диэтил-4,4'-(метандиилдиимино)добензоат (3c). Выход 2,68 г (98%), белые кристаллы, т. пл. 190–193 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J, Гц): 1,27 (6H, т, J=7,1, CH_3); 4,21 (4H, к, J=7,1, CH_2CH_3); 4,58 (2H, т, J=5,6, NHCH_2NH); 6,74 (4H, д, J=8,9, H Ph); 7,27 (2H, т, J=5,8, 2NH); 7,71 (4H, д, J=8,9, H Ph). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 14,8 (CH_3); 51,7 (CH_2); 60,1 (CH_2); 112,0 (4C Ph); 117,4 (2C–4 Ph); 131,3 (4C Ph); 152,0 (2CNH Ph); 166,3 (C=O).

Список литературы:

1. Мацута Н.Д., Шварценруббер П., Бури М., Гейн П.А.С. Патент РФ RU 2444193 C1; опублик. 10.03.2012.
2. Qureshi Sh., Hodgkinson D. Method for the inactivation of enzymes. PCT WO 2006/032450 A1; Publication Date: 30.03.2006.
3. Barluenga J., Bayon A.M., Campos P.J., Canal G., Asensio G., Gonzalez-Nuñez E., Molina Y. // Chem. Ber., 1988.– 121(10).– P.1813–1816.
4. Giumanini A.G., Verardo G., Zangrando E., Lassiani L. // J. Prakt. Chem., 1987.– 326(6).– P.1087–1103.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИКЛОБУТАН-1,1-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 1,2-ДИАМИНОЦИКЛОГЕКСАНА В НЕАВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ

А.И. Петров², Е.Ю. Лекомцева¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузнецова¹

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

²Институт химии и химической технологии СО РАН
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24, eul7@tpu.ru

Циклобутан-1,1-дикарбоновая кислота (ЦБДК) и 1,2-диаминоциклогексан (ЦГДА) используются в качестве лигандов для синтеза *цис*-диамино(1,1-циклобутан-дикарбоксилато) платины (II) (карбоплатин) и *транс*-1,1,2-диаминоциклогексанплатина(II) оксалата (оксалиплатин). Вышеперечисленные комплексы широко используются в качестве противораковых препаратов в РФ. Несмотря на их простоту и коммерческую необходимость, в РФ отсутствует их промышленное производство.

В связи с этим целью данной работы является разработка технологии синтеза циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты и 1,2-диаминоциклогексана в неавтоклавных условиях.

Исходными веществами для синтеза ЦБДК являются 1-бром-3-хлорпропан или 1,3-дибромпропан и малоновый эфир, которые циклизуются в целевой продукт под действием этилата натрия или карбоната калия (Схема1).

1-Бром-3-хлорпропан был получен гидробромированием аллилхлорида в присутствии перекиси. Реакцию проводили с использованием пероксида бензоила, который перед реакцией растворяли в аллилхлориде, затем высушивали хлоридом кальция. Через полученный охлажденный раствор пропускали синтезированный бромоводород, условия получения которого мы оптимизировали, ввиду отсутствия реактива необходимой чистоты в РФ. Бромоводород был получен из бромиды натрия и серной кислоты в ледяной уксусной кислоте, очищен и высушен раствором фенола в тетрахлорметане, обезвоженным бромидом кальция и оксидом алюминия.

Нами было установлено, что в условиях межфазного катализа при взаимодействии 1-бром-3-хлорпропана с малоновым эфиром основным продуктом реакции является 3-хлорпропилмалоновый эфир. Поэтому для получения диэтилового эфира ЦБДК мы использовали

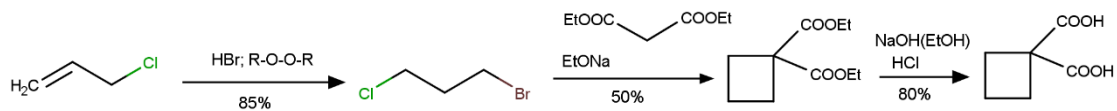


Схема 1. Синтез ЦБДК

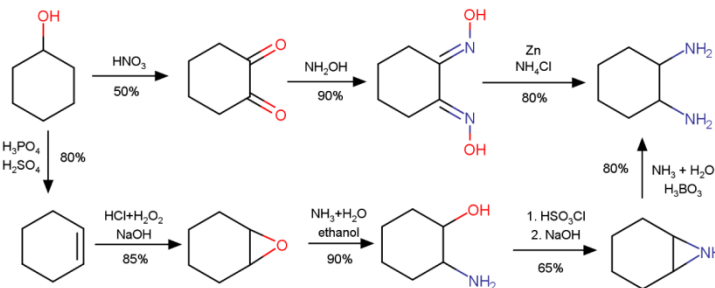


Схема 2. Неавтоклавные способы синтеза ЦГДА

классическую *one-pot* методику на основе этилата натрия [1]. Мы установили, что циклобутанкарбоную кислоту можно экстрагировать бензолом при гидролизе её диэтилового эфира. Суммарный выход ЦБДК после перекристаллизации из этилацетата составил 30%.

Обычно ЦГДА получают автоклавным синтезом с выделением необходимого стереомера с помощью L-винной кислоты [2]. Однако этот способ требует больших экономических вложений. Нами были предложены схемы неавтоклавного синтеза ЦГДА (Схема 1).

В качестве исходного соединения нами был выбран доступный циклогексанол. Для получения целевого продукта мы использовали два

способа. В первом случае циклогексанол окисляли концентрированной азотной кислотой до 1,2-циклогександиона. Далее мы получали 1,2-циклогександиоксим, который затем восстанавливали до целевого продукта смесью из Zn и NH_4Cl . Суммарный выход ЦГДА составил 25% после выделения L-стереоизомера. Второй предложенный способ оказался менее удобным из-за использования малодоступной хлорсульфоновой кислоты при синтезе 7-азабицикло(4.1.0)гептана.

Таким образом, нами были предложены и оптимизированы неавтоклавные способы синтеза ЦГДА и ЦБДК из доступных реагентов.

Список литературы

1. Mariella R.P., Raube R. // *Organic Syntheses, Coll.* – V.4. – P.288(1963). – V.33. – P.23(1953).
2. Larrow J.F., Jacobcen E.N. // *Organic Syntheses, Coll.* – V.10. – 96(2004). – V.75. – P.1(1998).

ОБЛАСТЬ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРЕИМУЩЕСТВА ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЗАДАННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ

М.Е. Пешехонцева, М.А. Маевский
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, peshekhontseva-m@mail.ru

Ректификационное разделение многокомпонентных смесей всегда связано с поливариантностью структуры технологической схемы. В зависимости от выбора вида разделения (первое, второе или промежуточное заданное разделение), а также специального метода (экстрактивная, гетероазеотропная ректификация, сочетание ректификации и расслаивания и т.д.) можно

получить схемы, отличающиеся числом и типом аппаратов, последовательностью выделения компонентов. Каждая схема будет характеризоваться своими энергозатратами и сказать заранее, какой вариант будет более энергоэффективным, не всегда возможно.

Настоящая работа посвящена сравнительному анализу двух схем разделения смеси рас-

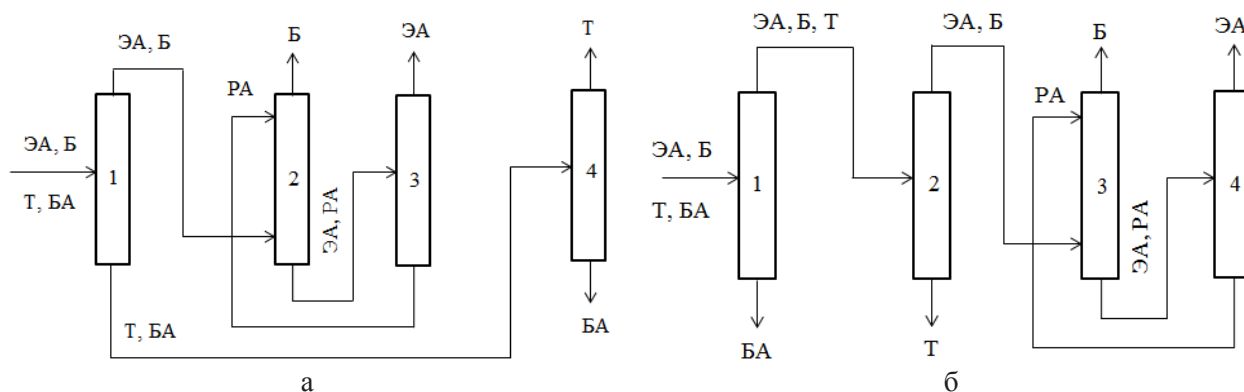


Рис. 1. Схемы разделения смеси ЭА–Б–Т–БА, разделяющий агент (РА): а – промежуточное и б – второе заданное разделение

творителей производства биоразлагаемых полимеров этилацетат (ЭА) – бензол (Б) – толуол (Т) – бутилацетат (БА). Методом исследования является математическое моделирование в среде программного комплекса AspenPlus V.10.0 с использованием модели Wilson.

Исследуемая система является зеотропной, однако, она содержит компоненты с близкими летучестями: этилацетат–бензол и толуол–бутилацетат. Рассматриваются две схемы разделения, основанные на использовании промежуточного (рисунок 1а) и второго (рисунок 1б) заданного разделения.

Реализация первого заданного разделения невозможна (относительная летучесть пары этилацетат – бензол близка к единице и не зависит отдаления). Для разделения данной пары используется экстрактивная ректификация с фенолом.

По методу секущих и сечений в концентрационном тетраэдре были выбраны 20 исходных составов смеси. Для каждого состава проведен расчет процесса ректификации и подобраны параметры работы колонн, отвечающие минимальным энергозатратам (чистота веществ отвечает ГОСТ). Построены графики зависимости энергозатрат обеих схем от концентрации ЭА в исходной смеси. Для двух секущих (рисунок 2) на графиках наблюдалось пересечение соответствующих зависимостей (при концентрации ЭА 0,17 и 0,29 мол. долей).

На рисунке 2 качественно показана граница (поверхность выделена штриховкой), на которой энергозатраты рассматриваемых схем разделения практически одинаковы. Область энергетического преимущества схемы, представленной

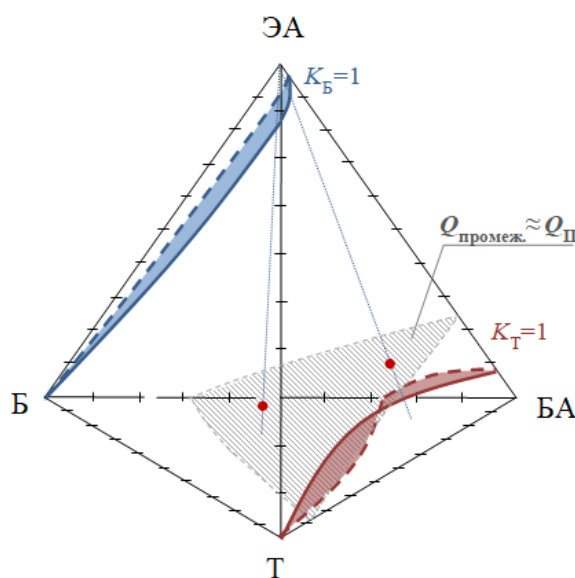


Рис. 1. Области энергетического преимущества схем разделения, основанных на использовании промежуточного разделения (над поверхностью $Q_{\text{промеж.}} \approx Q_{\text{II}}$) и II заданного разделения (под поверхностью $Q_{\text{промеж.}} \approx Q_{\text{II}}$)

на рисунке 1а (экономия энергозатрат по сравнению со второй схемой может достигать 20%), расположена выше поверхности $Q_{\text{промеж.}} \approx Q_{\text{II}}$ схемы рисунка 2б – ниже.

Если состав исходной четырехкомпонентной смеси будет располагаться в области с соотношением коэффициентов распределения: $K_{ЭА} > 1$, $K_B > 1$, $K_T < 1$, $K_{БА} < 1$, что при разделении смеси следует отдать предпочтение схеме, основанной на использовании промежуточного заданного разделения.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках Государственного задания по теме FSFZ-2020-0020.

СИНТЕЗ И УСТАНОВЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ РАНЕЕ НЕИЗВЕСТНЫХ СУЛЬФОНИЛИРОВАННЫХ АМИНОВ

И.Г. Поваров

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Товбис

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, povarov_i@mail.ru

Сульфаниламиды являются антибактериальными препаратами для широкого применения с бактериостатическим действием, введенными в медицинскую практику еще до открытия пенициллинов [1].

Целью нашей работы стал синтез новых соединений с сульфаниламидной группой и изучение их некоторых свойств.

Полученные впервые *n*-аминофенолы сульфонилировали по приведенной ниже схеме *n*-ацетиламинобензолсульфохлоридом, получая новые соединения ряда сульфаниламидов (рис. 1):

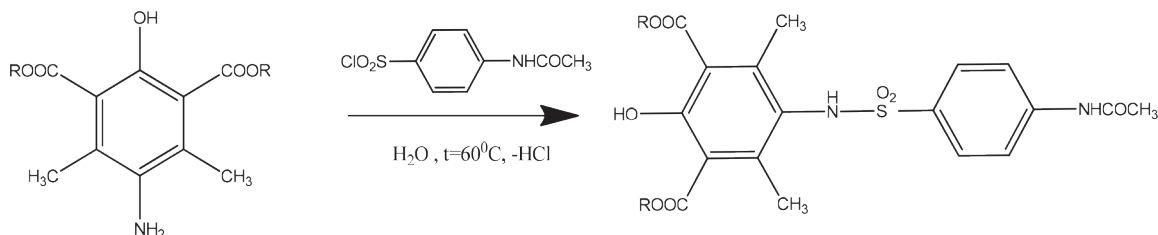
С целью определения условий для успешного проведения сульфонилирования, исследовали кислотно-основные свойства синтезированных перзамещенных *para*-аминофенолов [2].

Для определения кислотности перзамещенных аминофенолов использовали спектрофотометрический метод [3]. По результатам измерений оптической плотности в фосфатных буферных растворах [2] на длине волны 335 нм, получили значения pK_a для всех *para*-аминофенолов:

R, (pK_a): CH_3 (9,05±0,04) C_2H_5 (9,01±0,03)
 $n-C_3H_7$ (9,09±0,03) *изо*- C_3H_7 (9,06±0,04)
втор- C_4H_9 (9,03±0,04)

Аналогично определили основность перзамещенных аминофенолов в цитратных буферных растворах на длине волны 320 нм и получили значения pK_{BH^+} :

R, ($pK_{BH^+} \pm \Delta pK_{BH^+}$): CH_3 (4,00±0,04)
 C_2H_5 (4,05±0,04) $n-C_3H_7$ (4,07±0,03)
изо- C_3H_7 (4,03±0,04) *втор*- C_4H_9 (4,00±0,03).



R = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , $CH(CH_3)CH_3$, $CH_2CH(CH_3)CH_3$

Рис. 1. Реакция сульфонилирования *para*-аминофенолов

Полученные данные говорят о том, что при pH 6,5–7 все аминофенолы, независимо от сложноэфирного заместителя будут содержать свободную аминогруппу и недиссоциированный фенольный гидроксил, что является наилучшими условиями для сульфонилирования по аминогруппе. Для поддержания нейтральной среды необходимо постоянно нейтрализовать небольшими порциями карбоната натрия выделяющуюся в реакции соляную кислоту. В этих условиях мы получили сульфаниламиды на основе всех перзамещенных аминофенолов.

R, выход %, $T_{пл.}$: CH_3 , 75%, 200–202 °С,
 C_2H_5 , 80%, 150–152 °С, $n-C_3H_7$, 45%,
 143–144 °С, *изо*- C_3H_7 , 45%, 132–134 °С,
втор- C_4H_9 , 55%, 107–108 °С

Во всех ЯМР 1H спектрах в слабом поле присутствуют сигналы протона OH-группы в виде синглета с химсдвигом δ 9,93–10,52 м.д.; синглет протона NH-группы с химсдвигом δ 10,38–10,52 м.д.; синглет протона NH-группы ацетамидного кольца с химсдвигом δ 9,31–9,72 м.д.; 4 протона ацетамидного кольца в виде двух дублетов с химсдвигом δ 7,56–7,85 м.д.; протоны CH_3 -группы ацетамидного кольца в виде синглета с химсдвигом δ 2,03–2,09 м.д.; протоны CH_3 -групп аминофенольного кольца в виде синглета с химсдвигом δ 1,88–2,23 м.д.

Результатом синтеза стало получение ранее неизвестных сульфонилированных аминов, строение которых надежно доказано с помощью современных спектральных методов анализа и которые могут обладать потенциально биологической активностью.

Список литературы

1. Данилов Е.А. Введение в химию и технологию химико-фармацевтических препаратов.– Иваново, 2002.– 284 с.
2. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований.– М.: Химия, 1964.– 180 с.
3. Швабе К. Основы техники измерения рН.– М.: Издательство, 1962.– С.472.

НОВЫЕ РЕАГЕНТЫ ПОЛИВАЛЕНТНОГО ИОДА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ И ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА

Е.В. Подрезова¹, Н.С. Солдатова², П.С. Постников¹, А. Kirschning³
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katerina.podrezova06@mail.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет
 199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9

³Institute of Organic Chemistry and Center of Biomolecular
 Drug Research (BMWZ), Университет имени Лейбница,
 Schneiderberg 1B, 301267 Ганновер, Германия

Многочисленные реагенты на основе поливалентного иода находят широкое применение как реагенты для различного рода функционализации органических молекул, так и при формировании нового молекулярного скелета за счет перегруппировок.

Широкая область применения, низкая токсичность, мягкие условия проведения реакции позволили соединениям по праву стать незаменимыми инструментами для современного химика-синтетика. Поэтому исследование новых реагентов поливалентного иода, а также улучшение существующих является важной задачей для современной органической химии [1].

Среди соединений поливалентного иода не последнюю роль играют хиральные реагенты. За последние годы было разработано большое количество данных реагентов, обладающих высокой эффективностью в энантиоселективной функционализации органических соединений. При этом все еще важным остается поиск новых реагентов и изучение их реакционной способно-

сти в сложноконтролируемых неэнантиоселективных реакциях, таких как, тозилоксилирование карбонильных соединений [2].

В настоящее время для синтеза новых хиральных реагентов наиболее часто используется дополнительная функционализация уже известных реагентов, таких как реагент Вирта и все реже обращают внимание на поиск новых хиральных индукторов. Мы предположили, что оксозолидинон Эванса [3] и его аналоги могут быть эффективными хиральными индукторами в структуре соединений поливалентного иода (схема 1).

На первой стадии работы проводилось иодирование 4-третбутиланилина N-иодсукцинимидом в среде этанола и каталитическом количестве серной кислоты при кипячении, далее по реакции дезаминирования проводилось отщепление аминогруппы в присутствии трет-бутилнитрита и полученный 1-третбутил-3,5-ди-иодбензол вводили реакцию Ульмана, где две молекулы иода заменяли на два оксозолиди-

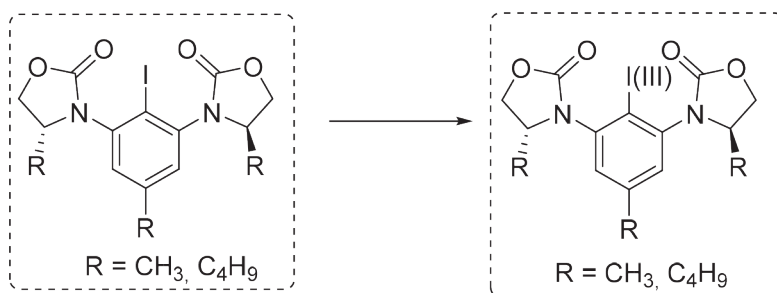


Схема 1. Общая концепция синтеза

новых фрагмента и полученный иодарен окислялся мета-хлорпербензойной кислотой до соответствующего производного реагента Козера (схема 1).

Таким образом, мы предлагаем синтез новых хиральных реагентов на основе поливалент-

ного иода с использованием хиральных оксазолидинонов Эванса.

Работа выполнена при поддержке гранта «Михаил Ломоносов» Германской службы академических обменов (DAAD) и Министерства науки и высшего образования РФ (#4.13473.2019/13.2.).

Список литературы

1. Okuyama T. *Solvolysis of Cyclohexenyliodonium Salt, a New Precursor for the Vinyl Cation: Remarkable Nucleofugality of the Phenyliodonio Group and Evidence for Internal Return from an Intimate Molecule Pair* // *J. Am. Chem. Soc.*, 1995.– V.117.– P.3360–3367.
2. Yoshimura A., Zhdankin V. V. *Advances in synthetic applications of hypervalent iodine compounds* // *Chemical Reviews*, 2016.– V.116.– №5.– P.3328–3435.
3. Li M. *Chemical recycling of waste poly (ethylene terephthalate) fibers into azo disperse dyestuffs* // *Rsc Advances*, 2014.– V.4.– №87.– P.46476–46480.

СИНТЕЗ N-АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОЗОПИРАЗОЛОВ

А.Д. Раджабов, А.В. Боброва, Е.В. Роот
Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.А. Субоч

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, amirrajabov1997@gmail.com

Известно, что некоторые производные пиразола проявляют биологическую активность и используются в качестве лекарственных препаратов [1, 2]. Изучены 4-нитрозопиразолы, проявляющие бактерицидную и фунгицидную активность. Кроме того, представители данного класса соединений увеличивают скорость вулканизации и изменяют прочностные характеристики бутадиеновых каучуков.

Введение в молекулу алкильных жирорастворимых заместителей может решить проблему проникновения веществ через биологические мембраны. Прямое N-алкилирование нитрозопроизводных пиразола до настоящего момента не изучалось. Данный тип реакции представляет интерес за счет амбидентности анионов 4-нитрозо-1Н-пиразолов, что может приводить к продуктам O- и N-алкилирования.

Для изучения реакции нуклеофильного замещения 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола с галогеналканами был синтезирован ряд 1-алкилзамещенных 4-нитрозопиразолов в условиях межфазного катализа (рис. 1).

Общая методика синтеза 1-алкил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразолов:

В 10 мл воды растворяли 0,0016 моль 3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразола и вводили эквимолярное количество гидроксида калия и тетрабутиламмония бромиды (ТВАВ). В 10 мл хлороформа растворяли 0,0016 моль соответствующего галогеналкана и вводили в ранее полученную смесь. Реакционную массу перемешивали 120 мин при 60–70 °С. Отделяли органический слой, сушили безводным сульфатом натрия, упаривали и хроматографировали на колонке (силикагель, гексан : этилацетат – 5 : 1). В результате были получены: 1-этил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1a**) - Выход – 0,098 г (40%), 1-пропил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1b**): Выход – 0,099 г (37%), 1-изопропил-3,5-диметил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1c**): Выход – 0,032 г (12%), 1-бензил-3,5-димер-



R= **1a**-Et, **1b**-Pr, **1c**-i-Pr, **1d**-Bn

Рис. 1. Получение N-алкилированных нитрозопиразолов

тил-4-нитрозо-1Н-пиразол (**1d**): Выход – 0,12 г (35%).

Для доказательства строения всех впервые полученных соединений использовали ЯМР ^1H , электронную спектроскопию и масс-спектрометрию. Во всех ЯМР ^1H спектрах присутствуют сигналы алифатических протонов метильных групп кольца в области δ 2,25–2,98 м.д. в виде уширенных синглетов, триплет метиленовых групп, связанных с азотом кольца, в области

δ 4,0–4,2 м.д. Имеется триплет концевых метильных групп алкильных фрагментов в области δ 1,0–1,1 м.д. В электронных спектрах синтезированных соединений присутствовали полосы поглощения в области длин волн 640–660 нм, характерные для $n\text{-}\pi^*$ перехода нитрозогруппы. Во всех спектрах для всех соединений **1a–d** имелись молекулярные ионы $[\text{M}/\text{Z}]$, $[\text{M}/\text{Z}+1]$ и $[\text{M}/\text{Z}+2]$, соответствующие рассчитанным.

Список литературы

1. Alka C., Sharma P.K., Niranjana K. Pyrazole: a Versatile Moiety // *International Journal of ChemTech Research*, 2011. – №3(1). – P.11.
2. Orth R.E. Biologically Active Pyrazoles // *J. Pharm. Sci.*, 1968. – №57. – P.537.

ПРИМЕНЕНИЕ SuFEx РЕАКЦИЙ В МОДИФИКАЦИИ ОКСИМОВ

Л.Е. Садвакасова, Н.В. Даниленко

Научный руководитель – д.х.н., профессор А.И. Хлебников

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

Понятие клик-химии было предложено в качестве концептуальной основы для селективной функционализации и молекулярной сборки. В частности, с помощью клик-реакций можно формировать синтетически важные связи углерод-гетероатом [1]. Такие реакции характеризуются необычным сочетанием сильных термодинамических движущих сил и последовательных, хорошо контролируемых путей процесса. В тандеме эти две особенности позволяют широко использовать различные вариации субстратов. Субстратами и реагентами в SuFEx реакциях являются спирты, фенолы, амины, сульфонило-

ториды, SO_2F_2 , а продуктами – эфиры и амиды сульфокислот. Однако было отмечено, что при использовании альдоксимов с газообразным SO_2F_2 продуктами реакции являются не соответствующие эфиры сульфокислот, а нитрилы [2]. При этом исследование механизма реакции показало, что нитрил образуется при элиминировании ключевого интермедиата – сульфонового эфира (Схема1).

С другой стороны, при проведении реакции с кетоксимами с газом SO_2F_2 происходит элиминирование фторсульфонового эфира и перегруппировка Бекмана (Схема2) [3].

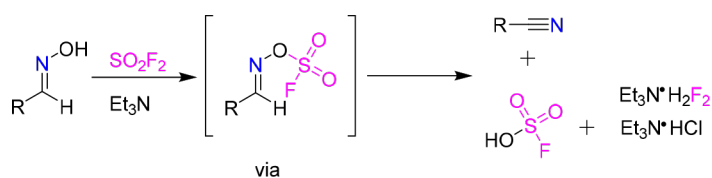


Схема 1. Предполагаемый механизм SO_2F_2 -инициируемого синтеза нитрила

Целью нашей работы было получение сульфоных эфиров оксимов и исследование их стабильности, а также изучение термодинамики реакции методом DFT.

На первом этапе работы нами выполнено исследование термодинамики SuFEx реакций с оксимами методом

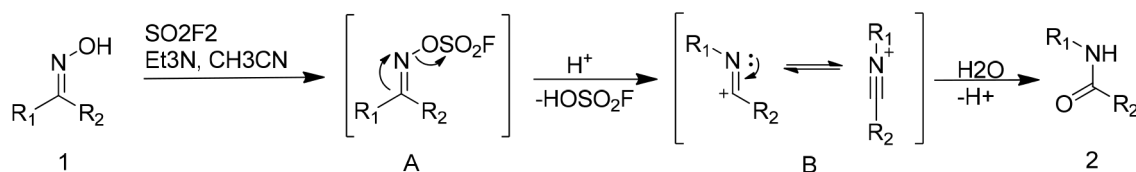


Схема 2. Предполагаемый механизм SO_2F_2 -инициируемой перегруппировки Бекмана

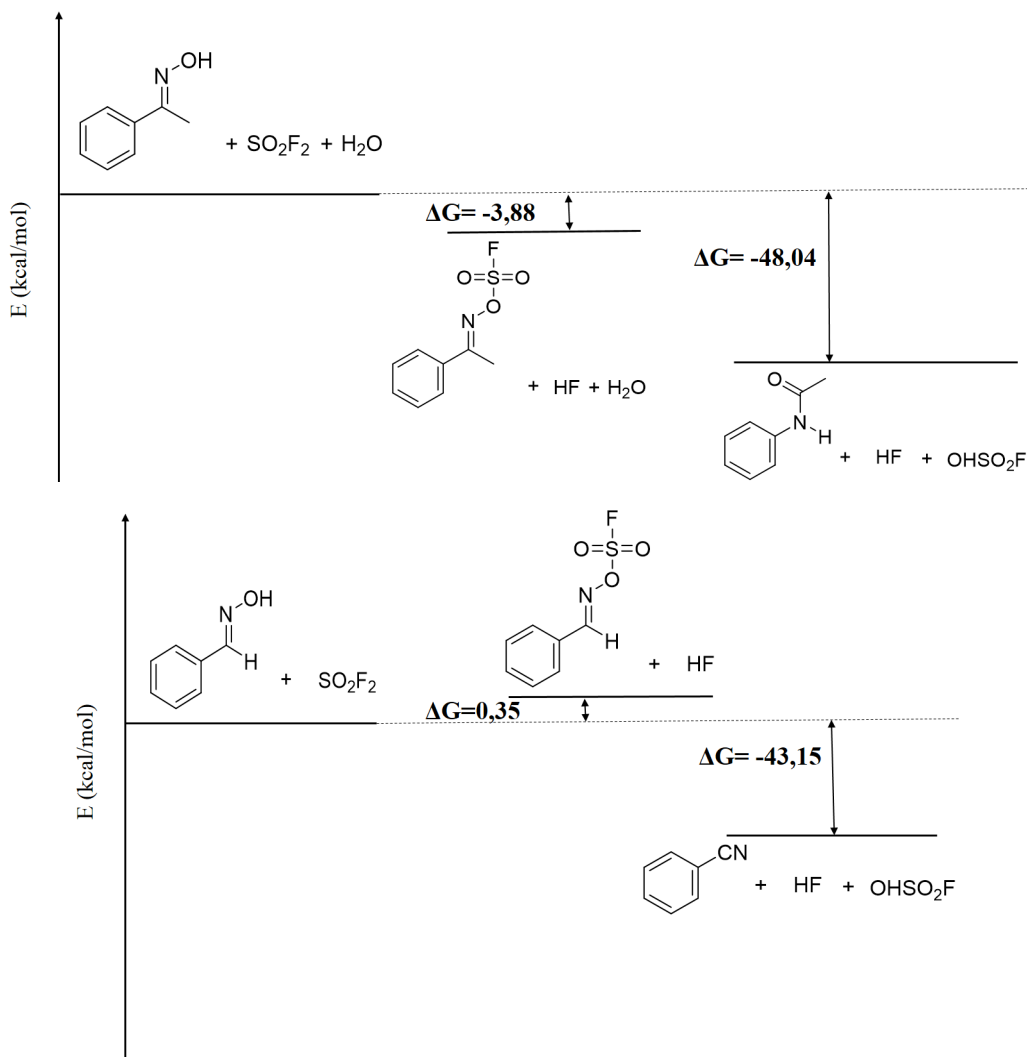


Рис. 1. Сравнение значений энергий Гиббса для промежуточных соединений и продуктов реакций

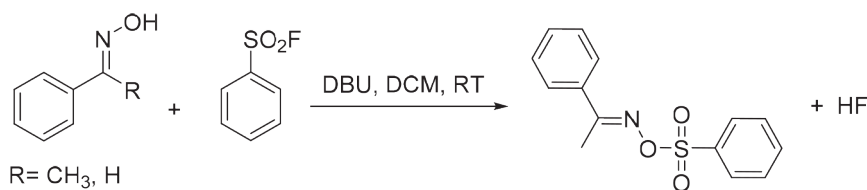


Схема 3. Получение сульфониловых эфиров оксимов

DFT. В качестве модельных субстратов были выбраны ацетофенон и бензальдегид. Расчеты проводились с использованием функционала M06-2X и комбинированного базиса, когда для атомов серы применялся расширенный базисный набор 6-311++G(3df), а для остальных атомов – 6-311++G(2d,2p).

Как и ожидалось, продукты реакции при элиминировании сульфонилового эфира и последующей перегруппировке являются термодинамически более стабильными, чем при образова-

нии соответствующего сульфонилового эфира (рисунок 1).

Далее нами была экспериментально исследована возможность протекания SuFEx реакции с данными оксимами и бензилсульфонил фторидом в качестве реагентов (Схема 3).

В ходе реакции также наблюдались побочные продукты, предположительно образовавшиеся в результате протекания перегруппировки Бекмана и перегруппировки с образованием нитрила. Детали механизма данной реакции будут нами исследованы в дальнейшем.

Список литературы

1. Dong J.; Krasnova L.; Finn M.G.; Sharpless K.B. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014.– 53.– P.9430–9448.
2. Gurjar J.; Bater J.; Fokin V.V. // *Chem. Eur. J.*, 2019.– 8.– P.1906–1909.
3. Zhang G.; Zhao Y.; Xuan L.; Ding C. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2019.– P.4911–4915.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ЭФИРОВ КАМФОРСУЛЬФОКИСЛОТЫ

А.Н. Санжиев

Научный руководитель – д.х.н. Е.А. Краснокутская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ans14@tpu.ru

Пиридилтозилаты и пиридилтрифлаты являются ценными полупродуктами органического синтеза [1]. Согласно проведенному литературному обзору, была найдена всего одна публикация, что подтверждает, что данные соединения ранее не изучены и изучение их химических свойств очень важно для органического синтеза [2]. При этом сама камфорсульфокислота является медицинским препаратом для лечения

острой сердечно-легочной недостаточности, кардиогенного и анафилактического шока; ее арильные эфиры широко используются в стереохимии для расщепления рацемических смесей [2, 3]. Недавно нами разработан общий метод введения сульфонатных групп в пиридиновое кольцо через диазотирование-дезаминирование аминопиридинов [4–6].

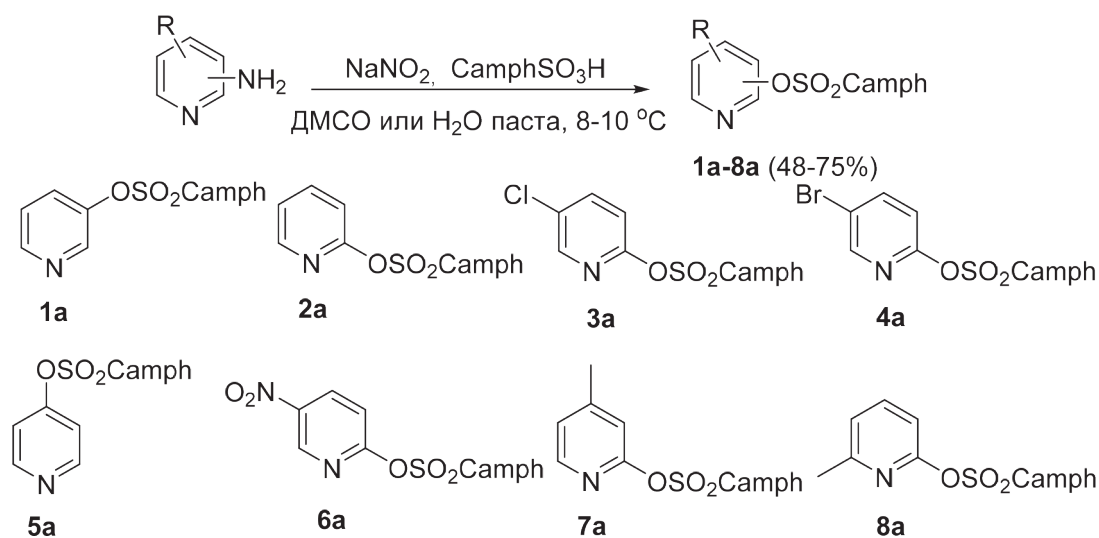


Схема 1.

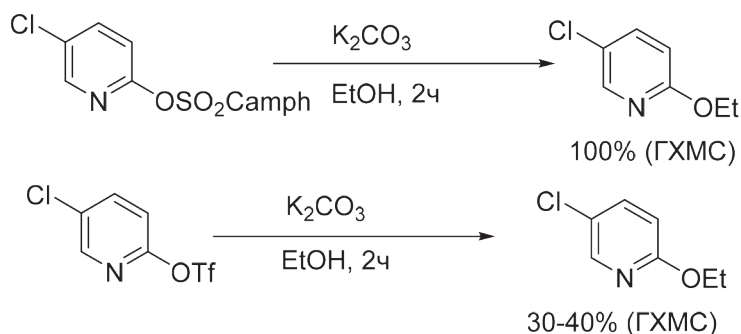


Схема 3.

Таким образом, целью данной работы является разработка надежного метода синтеза ранее неизвестных гетероарилкамфоросульфонов, исследование их структуры и физико-химических свойств.

На основе полученных результатов синтезированы первые представители ранее не известных пиридилкамфоросульфонов:

Полученные соединения были охарактеризованы с помощью современных методов физико-химического анализа.

Помимо этого, было показано, что в реакциях нуклеофильного замещения в пиридиновом

кольце камфоросульфонатная группа проявила себя как более хорошо уходящая группа чем трифлатная группа.

Таким образом, мы показали впервые, что при диазотировании π -недостаточных гетероциклов в системе NaNO_2 /камфоросульфокислота происходит образование соответствующих гетероциклических эфиров сульфокислот. На модельном субстрате был протестирован ряд растворителей и наилучший результат показали ДМСО и водная паста.

Список литературы

1. Касанова А.Ж., Краснокутская Е.А., Филимонов В.Д. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2016.– 11.– P.2559–2567.
2. Wu S., Yin Q., Zhao L., Fan N., Tang X., Zhao J., Wang X. // *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2016.– 14(4).– P.1413–1420.
3. Wang Y.-X., Liu L., Zeng Q.-X., Fan T.-Y., Jiang J.-D., Deng H.-B., Song D.-Q. // *Molecules*, 2017.– 22(8).– P.1257.
4. Tretyakov A.N., Krasnokutskaya E.A., Gorlushko D.A., Ogorodnikov V.D., Filimonov V.D. // *Tetrahedron Letters*, 2011.– 52.– 1.– P.85–87.
5. Krasnokutskaya E.A., Kasanova A. Zh., Estaeva M.T., Filimonov V.D. // *Tetrahedron Lett.*, 2014.– 55.– P.3771–3773.
6. Kasanova A.Zh., Krasnokutskaya E.A., Beisembei P.S., Filimonov V.D. // *Synthesis*, 2016.– 48.– 2.– P.256–262.

ДИАРИЛИОДОНИЙ ТИОЦИАНАТЫ: ТВЕРДОФАЗНАЯ ИЗОМЕРИЯ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ

Н.С. Солдатова¹, Т.Ю. Кисслер¹, В.В. Суслонов¹, Д.М. Иванов¹, М.С. Юсубов², П.С. Постников²

¹Санкт-Петербургский государственный университет

199034, Россия, г. Санкт-Петербург, Университетская набережная 7–9, soldatovans@tpu.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

Соединения поливалентного иода широко используются в современном органическом синтезе как мягкие, нетоксичные, селективные реагенты [1, 2]. Широчайший спектр реакционной способности данных соединений позволяет использовать их от реакций переноса функциональных групп, свойственных для λ^3 -иоданов [3], до окислительных трансформаций под действием λ^5 -иоданов [4]. Сочетание высокой активности окислительных реагентов с мягкими условиями реакций обуславливает применение их в полном синтезе природных соединений [5].

Одним из активно развивающихся направлений в химии соединений поливалентного иода является изучение диарилиодониевых солей, которые используются в основном как арилирующие агенты широкого ряда нуклеофилов (C, N, O, S, Hal) [6]. Относительно недавно они

начали привлекать внимание как доноры галогенных связей. Галогенные связи (ГС) являются нековалентными взаимодействиями между областями положительного потенциала на атоме галогена (I, Br, Cl) и нуклеофилами. В настоящее время данный тип взаимодействия более глубоко изучен для соединений моновалентных органических галогенидов. Одним из самых значимых практических открытий на стыке химии соединений поливалентного иода и ГС является обнаружение активности дибензиодолиевых солей для катализа ГС в реакциях катализируемых кислотами Льюиса [7].

Известно, что диарилиодониевые катионы способны образовывать две галогенные связи с противоионами. Согласно литературным данным [8], при анализе более 200 структур, полученных методом PCA, диарилиодониевых солей

было обнаружено, что в большинстве случаев в кристалле они могут существовать как гетеротетрамеры (рис. 1, А) или как полимеры (рис. 1, В).

В этой работе мы получили рентгеноструктурные данные для 8 диарилиодоний тиоцианатов и показали, что они могут образовывать 4 различных структурных изомера, в том числе два новых которые ранее не были известны для диарилиодоний тиоцианатов. Термолиз солей показал, что структурный изомеризм является определяющим фактором

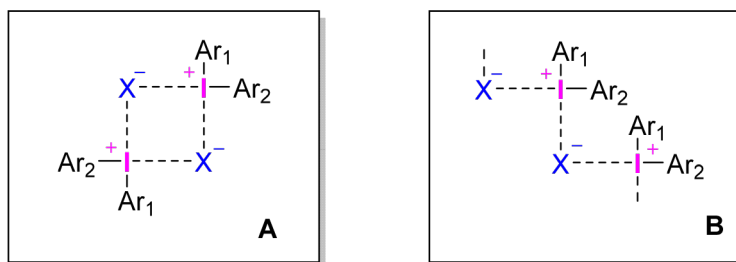


Рис. 1. Структурные каркасы в диарилиодониевых солях: А – гетеротетрамер; В – полимер

при арилировании амбидентного нуклеофила SCN^- в твердой фазе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 19-73-00007.

Список литературы

1. Zhdankin V.V. *Hypervalent iodine chemistry: preparation, structure, and synthetic applications of polyvalent iodine compounds*. – John Wiley & Sons, 2013.
2. Wirth T. *Hypervalent iodine chemistry in synthesis: Scope and new directions // Angewandte Chemie International Edition*, 2005.– 44.– 24.– 3656–3665.
3. Zhdankin V.V. *Benziodoxole-based hypervalent iodine reagents in organic synthesis // Current Organic Synthesis*, 2005.– 2.– 1.– 121–145.
4. Ladziata U., Zhdankin V. V. *Hypervalent iodine (V) reagents in organic synthesis // Arkivoc*, 2006.– 9.– 26–58.
5. Silva Jr L.F., Olofsson B. *Hypervalent iodine reagents in the total synthesis of natural products // Natural product reports*, 2011.– 28.– 10.– 1722–1754.
6. Yusubov M.S., Maskaeve A.V., Zhdankin V.V. *Iodonium salts in organic synthesis // ARKIVOC: Online Journal of Organic Chemistry*, 2011.
7. Heinen F., Engelage, E., Dreger, A., Weiss, R., & Huber, S. M. *Iodine (III) derivatives as halogen bonding organocatalysts // Angewandte Chemie International Edition*, 2018.– 57.– 14.– 3830–3833.
8. Catalano L. et al. *Hypervalent Iodine Chemistry // Topics in Current Chemistry*, 2016.– 373.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СХЕМ РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ВОДА – УКСУСНАЯ КИСЛОТА И ВОДА – 1-МЕТОКСИ-2-ПРОПАНОЛ

А.А. Сотников

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.К. Фролкива

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, frolova@gmail.com

Экстрактивную (ЭР) и гетероазетропную (ГАР) ректификацию можно отнести к энергоэффективным приемам разделения смесей, содержащих термодинамические ограничения в виде азеотропов и относительной летучести компонентов, близкой к единице. Анализ литературы показывает, что при разделении смесей с температурой кипения до 100°C энергетически более выгодным оказывается ЭР. Целью настоящей работы является сравнение указанных методов разделения при ректификации смесей с высо-

кими (более 100°C) температурами кипения. Объектами исследования выступают две системы: уксусная кислота (УК – $118,1^\circ\text{C}$) – вода (В) (относительная летучесть компонентов близка к единице) и 1-метокси-2-пропанол (МЕТ – $120,0^\circ\text{C}$) – вода (В) (смесь с положительным азеотропом). В качестве разделяющих агентов для процесса ЭР и ГАР выбраны растворители, рекомендованные в литературе (таблица 1).

Расчет проводился на основе модели NRTL в программном комплексе AspenPlus®. Для учета

Таблица 1. Разделяющие агенты для ЭР и ГАР

Смесь	Растворитель	
	ЭР	ГАР
УК – В	N-метилацетамид (N-МАО) N-метил-2-пирролидон (N-МП)	Винилацетат (ВА) Этилацетат (ЭА)
МЕТ – В	Сульфолан (СФЛ) N-метил-2-пирролидон (N-МП)	Изопропилацетат (ИПА)

Таблица 2. Параметры работы колонн схем разделения смеси УК – В (исходный поток 100 кмоль/ч; $x_{УК}=0,8$ мол.д.) и смеси МЕТ – В (исходный поток 100 кмоль/ч; $x_{МЕТ}=0,5$ мол.д.)

Исходная смесь	Разделяющий агент	$F_0 : RF1$ ($F_0 : F_{РА}$), кмоль/ч	Суммарное ЧТТ		Флегмовое число		Q, кВт
			K1	K2	K1	K2	
УК – В	ВА*	1 : 0,73	18	–	0,2	–	1 069,99
	ЭА	1 : 0,69	16	4	0,4	0,1	1 188,44
	N-МАО	1 : 0,25	38	50	3,0	0,3	1 832,36
	N-МП	1 : 0,25	55	18	3,8	0,2	1 910,51
МЕТ – В	ИПА	1 : 0,92	30	6	0,2	0,5	1 795,96
	СФЛ**	1 : 1	46	6	1,0	0,2	2 271,30
	N-МП	1 : 1	23	35	0,4	2,0	3 137,79

Примечание: ЧТТ – число теоретических тарелок; колонны работают при 1 атм; * – в схеме ГАР с ВА концентрация воды в водном слое превышает 99,5 % масс. (вторая колонна отсутствует); ** – в схеме ЭР с СФЛ вторая колонна работает при давлении 0,06 атм. для снижения температуры в кипятильнике.

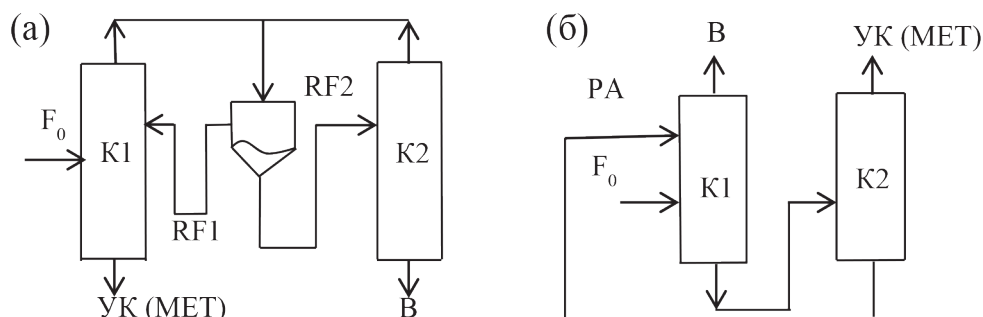


Рис. 1. Схемы разделения смесей УК – В и МЕТ – В с использованием ГАР (а) и ЭР (б)

неидеальности поведения паровой фазы использовали уравнение состояния НОС. Результаты математического моделирования проверялись путем сопоставления экспериментальных (база данных AspenPlus®) и расчетных данных о равновесии жидкость-пар и жидкость-жидкость (относительная ошибка не превышала 5%).

Все растворителя для процесса ГАР образуют с водой гетероазетроп с минимальной температурой кипения, для процесса ЭР селективно увеличивают летучесть воды по отношению к УК (селективность N-МАО – 5,3; N-МП – 1,4) или МЕТ (селективность СФЛ – 1,6; N-МП – 2,8).

Схемы ЭР и ГАР приведены на рисунке.

Критерием выбора параметров работы колонн являлись минимальные энергозатраты, при

которых возможно получение УК и МЕТ товарного качества (ГОСТ). Результаты расчета приведены в таблице.

Сравнительный анализ результатов расчета показал, что при разделении высококипящих смесей гетероазетропная ректификация оказывается энергетически более выгодным процессом по сравнению с экстрактивной ректификацией. Экономия энергозатрат составляет от 20,9 до 41,6%. Для разделения смеси уксусная кислота – вода можно рекомендовать гетероазетропную ректификацию с винилацетатом, для смеси 1-метокси-2-пропанол – вода – гетероазетропную ректификацию с изопропилацетатом.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках Государственного задания по теме FSFZ-2020-0020.

ОПТИМИЗАЦИЯ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦИКЛОПРОПИЛМАЛОНОИЛПЕРОКСИДА

А.Е. Тулупов¹, Д.М. Носков², А.О. Артемова¹, Е.В. Подрезова¹
 Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

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

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, aet15@tpu.ru

Соединения поливалентного иода (СПИ) занимают важное место среди реагентов органического синтеза. Они являются окислителями в процессах образования углерод-углеродных связей. Наиболее широко применяются ароматические реагенты, содержащие поливалентный иод. Актуальным является получение и исследование препаративных возможностей эффективных и в то же время легко регенерируемых окислительных реагентов на основе СПИ [1].

Наша научная группа тесно взаимодействует с научной группой института органической химии (ИОХ) лабораторией исследования гомолитических реакций, которой был разработан способ получения органических пероксидов из малонового эфира по схеме, представленной ниже [2].

Из схемы видно, что пероксид можно получить двумя способами: путем щелочного гидролиза малонового эфира и алкилированием дибромэтаном. Во втором случае – алкилирование – выходы значительно выше в сравнении с щелочным гидролизом (69% и 53% соответственно).

Известно, что пероксид обладает сильными окислительными свойствами [3]. СПИ получают с использованием различных окислителей (Оксон (Oxone®) [4], серная кислота), но среди них не встречаются перекиси. Поэтому в своей работе, мы решили использовать циклопропилмалоноилпероксид в качестве окислителя.

Помимо окислителя в синтезе соединений поливалентного иода, важное значение имеет выбор соответствующего иодарила. Так, в ка-

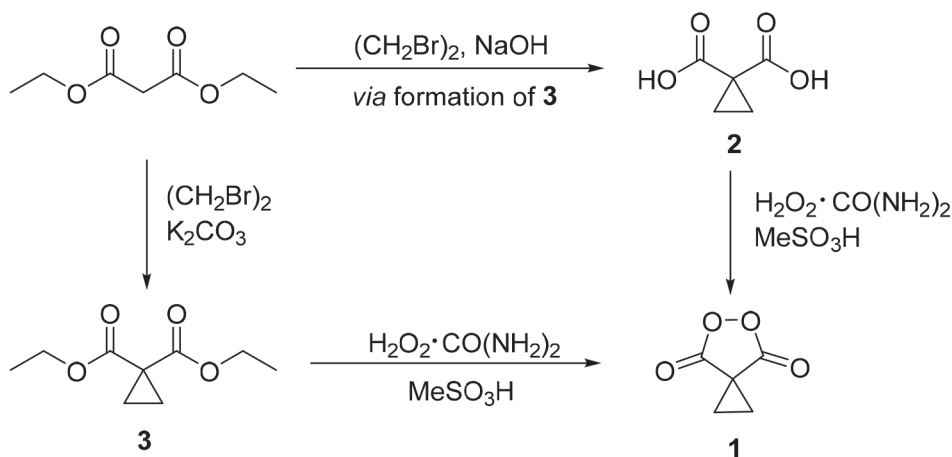


Схема 1. Общая схема синтеза циклопропилмалоноилпероксида

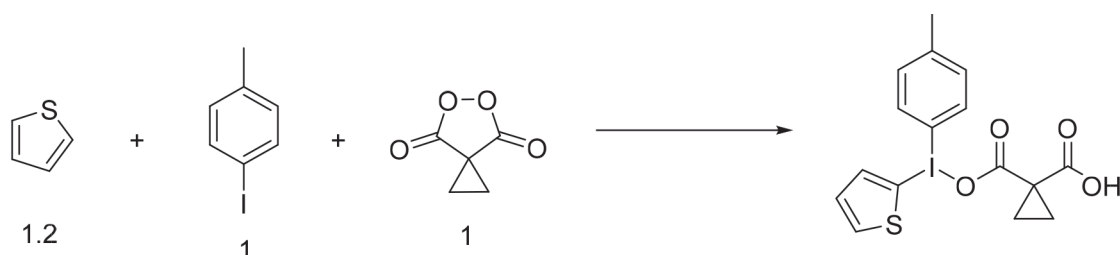


Схема 2. Синтез иодониевой соли

честве иодарила нами был выбран 4-иодтолуол. Ниже представлена схема синтеза (схема 2).

В ходе работы мы варьировали следующие параметрами: временем, температурой, растворителями и соотношением реагентов. Оптимальными для получения данной соли являются:

Время синтеза – 24 часа;

Температура – комнатная;

Растворитель – трифторэтанол;

Соотношение реагентов, экв. – 1,2 : 1 : 1.

Таким образом, мы разработали способ получения иодониевых солей с использованием циклопропилмалоноилпероксида.

Список литературы

1. Юсубов М.С., Жданкин В.В. // *Current Organic Synthesis.*, 2012.– Т.9.– №2.– С.247–272.
2. Новиков Р.А., Тарасова А.В., Супонитский К.Ю., Томилов Ю.В. // *Mendeleev Commun.*, 2014.– 24.– С.344–348.
3. В.Л. Антоновский, С.Л. Хурсан. *Физическая химия органических пероксидов.*– М.: ИКЦ «Академкнига», 2003.– 391 с.
4. Юсубов М.С., Загуляева А.А., Жданкин В.В. // *Chemistry-A European Journal*, 2009.– Т.15.– №42.– С.11091–11094.

ОЧИТКА ХЛОРОФОРМА ОТ БЛИЗКОКИПАЩИХ ХЛОРОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

В.Г. Фертикова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.В. Фролкова

Московский технологический университет

Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, fertikova1998@yandex.ru

Хлороформ является важным органическим соединением, которое используется в фармацевтической и медицинской промышленности. Именно поэтому к чистоте данного компонента предъявляют жесткие требования. Получают хлороформ хлорированием метана. В результате реакций образуется смесь, в которой кроме хлороформа (ХЛФ) содержится четыреххлористый углерод, 1,1-дихлорэтан (1,1-ДХЭ) и цис-1,2-дихлорэтилен (цис-ДХЭ). В процессе разделения смеси возникают трудности с отделением хлороформа от близкокипящих примесей.

В промышленности данную проблему решают с использованием олеумной очистки. Такой метод оказывает негативное воздействие на окружающую среду. Возникает вопрос замены данного метода более экологичным. Таким способом разделения может стать экстрактивная ректификация (ЭР) [1–2]. В настоящей работе

рассматривается ЭР тройной смеси ХЛФ – 1,1-ДХЭ – цис-ДХЭ с диэтиленгликолем (ДЭГ). В качестве исходного выбран промышленный состав смеси, содержащий 98,32 % масс. ХЛФ и 1,23 % масс. 1,1-ДХЭ.

С использованием вычислительного эксперимента (расчет в программе AspenPlus® с применением модели Wilson) исследовано изменение относительной летучести (α_{ij}) трех пар компонентов в присутствии ДЭГ. Результаты расчета α_{ij} приведены в таблице 1.

Анализ данных таблицы 2 показал, что при увеличении концентрации растворителя возрастает летучесть 1,1-ДХЭ относительно ХЛФ и цис-ДХЭ, а также цис-ДХЭ относительно ХЛФ. Следовательно, в дистилляте колонны экстрактивной ректификации можно получить смесь компонентов 1,1-ДХЭ и цис-ДХЭ. В колонне регенерации экстрактивного агента разделению

Таблица 1. Изменение относительной летучести компонентов в системе ХЛФ – 1,1-ДХЭ – цис-ДХЭ в присутствии ДЭГ

Конц. ДЭГ, % масс.	0,0	0,2	0,4	0,6	0,8
$\alpha_{1,1-ДХЭ-ХЛФ}$	0,89	1,20	1,35	1,57	1,79
$\alpha_{1,1-ДХЭ-цис-ДХЭ}$	1,09	1,31	1,39	1,52	1,41
$\alpha_{цис-ДХЭ-ХЛФ}$	0,82	0,91	0,97	1,03	1,27

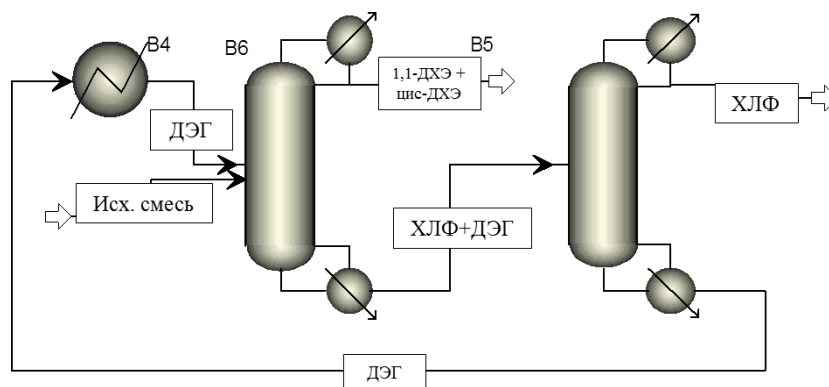


Рис. 1. Схема ЭР смеси ХЛФ – 1,1-ДХЭ – цис-ДХЭ с ДЭГ

Таблица 2. Параметры работы колонн схемы разделения

Колонна	ЧТТ	ТП _{ЭА} /ТП _{исх}	R	Q, кВт	Состав D, % масс.	Состав W, % масс.
1	30	2/16	3,5	35,43	70,51	0,005
					23,95	0,005
					5,54	13,13
					0,00	86,86
2	10	4	0,2	72,65	0,04	0,00
					0,05	0,00
					99,91	0,01
					0,00	99,99

Примечание: компоненты указаны в следующей последовательности: 1,1-ДХЭ, цис-ДХЭ, ХЛФ, ДЭГ.

подлежит бинарная смесь ХЛФ – ДЭГ (рисунок 1).

В результате расчета процесса ректификации были подобраны параметры работы ректификационных колонн, отвечающие минимальным энергозатратам и позволяющие получить ХЛФ высшего сорта (99,8 % масс.) (таблица 2). Расчет проводился на 100 кг/ч исходной смеси. Количество разделяющего агента составило 650 кг/час. Смесь подавалась при температуре

кипения, ДЭГ – при 62 °С; давление в обеих колоннах – атмосферное.

Расчет процесса ректификации подтверждает возможность выделения из рассматриваемой тройной смеси хлороформа высшего сорта посредством экстрактивной ректификации с диэтиленгликолем.

Работа выполнена по финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 19-19-00620).

Список литературы

- Хитров Н.В. Разработка ресурсосберегающего процесса очистки хлороформа от примесей экстрактивной ректификацией // дисс. ... канд. техн. наук. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2008. – 174 с.
- Frolkova A.V., Frolkova A.K., Zhilenkova N. The study of vapor-liquid equilibrium in quaternary system chloroform + 1,1-dichloroethane + Cis-dichloroethylene + extractive agent. 44rd International Conference of SSCHE, Tatranske Matliare, Slovakia, 2017 May 22–26. – P.467–470.

N-МОДИФИКАЦИЯ КАРБАМОИЛГЛИЦИНА

Е.В. Худякова, В.В. Штрыкова, В.Ю. Куксёнок
 Научный руководитель – к.н., доцент В.В. Штрыкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Известно, что карбамоиламинокислоты – структурные конъюгаты аминокислот и мочевины. Поэтому они могут быть интересными субстратами для проведения модификации с целью получения новых биологически активных соединений.

В структуре карбамоиламинокислоты имеется два реакционных центра для осуществления модификации. Карбоксильная группа может образовывать соли, и, тем самым, придавать биологически активным веществам водорастворимые свойства, а амидная группа позволяет ввести в молекулу новые функциональные биологически активные фармакофоры, например, бензгидрильный.

В НОЦ Н.М. Кижнера накоплен огромный синтетический опыт по алкилированию мочевины бензгидролами. Примером этого является создание препарата «Галодиф».

Поскольку в карбамоиламинокислоте имеется фрагмент мочевины, была исследована возможность алкилирования карбамоилглицина бензгидролом в присутствии протонной кислоты.

Для проведения научной работы предварительно получили карбамоилглицин [1]:

В качестве кислоты была выбрана п-толуолсульфокислота, которая по кислотным свойствам мало уступает серной, но хорошо растворима во многих органических растворителях.

В результате проведенного синтеза было получено бензгидрильное производное карбамоилглицина, структура которого доказана методом ЯМР-спектроскопии.

Кроме того, мы использовали бензил для модификации карбамоилглицина. Получение гидантоинов при взаимодействии мочевины с бензилом в щелочной среде – известная реакция. Одним из примеров данного превращения является синтез препарата Фенитоин – эффективного противоэпилептического, антиаритмического лекарственного средства. Поэтому использование бензила в реакции с карбамоиламинокислотами может стать перспективным направлением в создании новых лекарственных препаратов.

Реакция была апробирована на карбамоилглицине:

В результате проведенного исследования было получено новое производное гидантоина, которое в солевой форме растворяется в воде. Структура синтезированного гидантоина доказана методом ЯМР-спектроскопии.

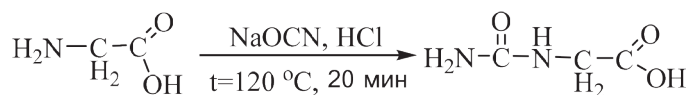


Схема 1.

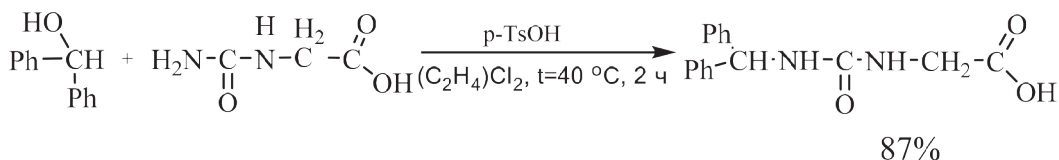


Схема 2.

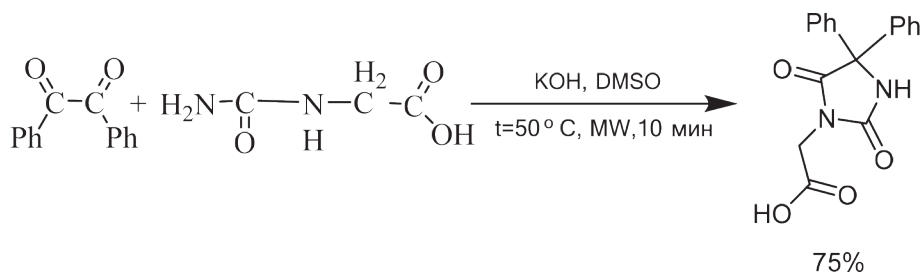


Схема 3.

Список литературы

1. A.N. Kravchenko, E.Yu. Maksareva, P.A. Belyakov, A.S. Sigachev, K.Yu. Chegaev, K.A. Lyssenko, O.V. Lebedev and N.N. Makhovaa // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, V.52, №1, P.192–197, January, 2003.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ С ОРГАНОЦИНКОВЫМИ РЕАГЕНТАМИ

А.В. Чернявская, К.А. Никифорова
 Научный руководитель – д.х.н. М.Е. Трусова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asc31@tpu.ru

Аренддиазониевые соли представляют собой одни из самых широко распространенных реагентов в органическом синтезе и синтетическим эквивалентом C_{Ar} -электрофильного синтона [1]. Соли диазония часто выступают в качестве «суперэлектрофилов» в Pd-катализируемых превращения [2]. Тем не менее, малоисследованной областью остается реакция солей диазония с другими источниками C-нуклеофилов, таких как, например, Zn-органические реагенты. В данной работе мы постарались пролить свет на данный вопрос и изучить реакции взаимодействия диазониювых солей с диэтилцинком.

Как было обнаружено, арендиазоний тозилаты гладко реагируют с диэтилцинком при отри-

цательных температурах. Тем не менее, анализ продуктов взаимодействия выявил образование целого ряда продуктов гидразинового ряда (рис.1). Таким образом, на данный момент мы можем утверждать, что диазониювые соли склонны реагировать с металлорганическими реагентами как N-центрированные электрофилы.

Вместе с тем, простота процесса и возможность получения гидразинов в мягких условиях могут расширить арсенал методов синтеза гидразинов, а также стать основой для создания новых методов гетероциклизации, приводящих к образованию ценных азотистых гетероциклов.

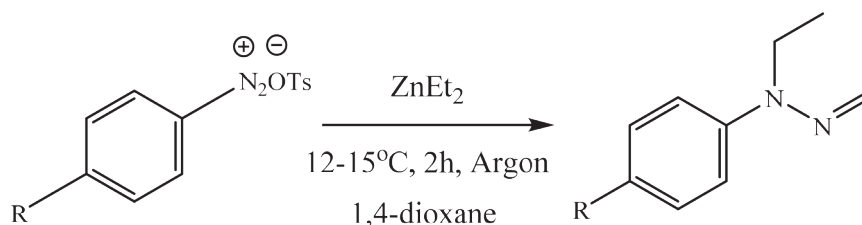


Рис. 1. Схема синтеза получения арилгидразинов с использованием арендиазоний тозилата

Список литературы

1. F.-X. Felpin et al, *Chem. Eur. J.*, 2010.– 16.– 5191–5204. 2. M.E. Trusova et al, *Org. Chem. Front.*, 2018.– 5.– 41.

ПОИСК УНИВЕРСАЛЬНОГО РЕГИОСЕЛЕКТИВНОГО МЕТОДА ИОДИРОВАНИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ПРИМЕРЕ БИТИОФЕНОВ

М.К. Шуриков

Научный руководитель – аспирант И.А. Миронова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tks10@tpu.ru*

В отличие от схожих по химическим свойствам производных тяжелых металлов, производные поливалентного иода обладают большей универсальностью использования, в значительной степени меньшей токсичностью по отношению к окружающей среде и выделяются своей высокой реакционной способностью в мягких условиях протекания синтеза [1–3]. Перспективность дизайна, исследования и поиск новых применений данных соединений в органической химии неоспорима. Одним из актуальных направлений использования соединений поливалентного иода (СПИ) – синтез аннелированных гетероциклических систем, целесообразность получения которых показана в работах, посвященных их медицинскому применению [4–8], а также применению их в отрасли материалов [9–10].

Мы предлагаем синтезировать ранее неизвестные СПИ на основе гетероциклических систем, которые в дальнейшем будут также применяться в их функционализации, в т.ч. в реакциях гетероциклизации (схема 1). В то же время непростой задачей является селективное введение атома иода в подобные гетероциклические системы. Основная проблема иодирования гетероциклических соединений заключается в их высокой химической активности, в связи с чем классическое электрофильное иодирование

с использованием окислителей различной силы в купе с кислотами сопряжено с риском окисления атома серы в тиофенах, и, как следствие, потерей ароматичности. Так, целью данной работы является поиск универсального региоселективного метода иодирования гетероциклических систем на примере 2,2'- и 3,3'-битиофенов.

Использование N-иодсукцинимид в качестве мягкого иодирующего агента, в реакциях с тиофенами, замещенными тиофенами и аренами исследовано в работах [11, 12], где при невысоких температурах, используя кислоты (PTSA, H₂SO₄, AcOH) в качестве добавок и спирты (HFIP, EtOH) в качестве растворителей, были получены моно- и диодпроизводные тиофенов с высокой региоселективностью и хорошими выходами.

Так, для иодирования 2,2'- и 3,3'-битиофенов мы использовали N-иодсукцинимид в среде гексафтороизопропанола (схема 2). Такой способ иодирования позволял нам получать целевые продукты с хорошими выходами.

Нами была показана эффективность и региоселективность данного метода иодирования на примере 2,2'-битиофенов, а также 3,3'-битиофенов. Все полученные продукты охарактеризованы современными физико-химическими методами исследования и являются новыми соединениями.

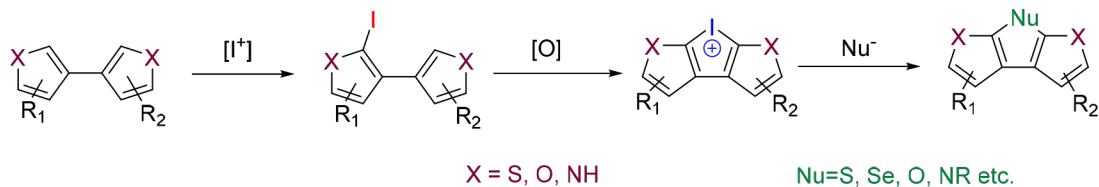


Схема 1. Синтез аннелированных гетероциклических систем с использованием СПИ

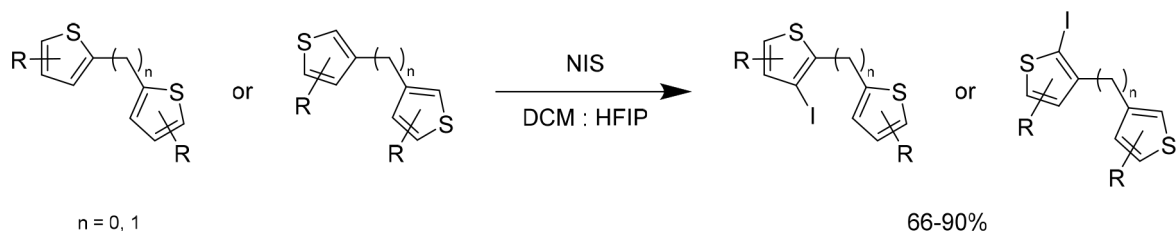


Схема 2. Общая схема иодирования битиофенов

Список литературы

1. Yoshimura A. et al. // *Chem. Rev.*, 2016.– 116(5).– 3328.
2. Yusubov M.S. et al. // *REFFIT*, 2015.– 1.– 49.
3. Yoshimura A. et al. // *Chem. Eur. J.*, 2018.– 24(57).– 15156.
4. Lin Y. et al. // *Phytochemistry*, 2013.– 95.– 242.
5. Yang L. et al. // *Bioorgan. Med. Chem.*, 2006.– 14.
6. Wang Y. et al. // *Cancer Sci.*, 2012.– 103.– 107.
7. Wei L. et al. // *J. Med. Chem.*, 2007.– 50.– 3674.
8. Kumar A. et al. // *J. Mol. Model*, 2007.– 13.– 99.
9. Takimiya K. et al. // *Acc. Chem. Res.*, 2014.– 47.– 1493.
10. Mishra A. et al. // *Chem. Rev.*, 2009.– 109.– 1141.
11. Grolleau J. et al. // *Synthesis*, 2015.– 47.– 3901.
12. Tang R.-J. et al. // *J. Org. Chem.*, 2018.– 83.– 930.

РЕАКЦИЯ УЛЬМАНА В СИНТЕЗЕ НОВЫХ 4,7-БИСАЗОЛИЛ ПРОИЗВОДНЫХ 2,1,3-БЕНЗОХАЛЬКОГЕНДИАЗОЛОВ

А.В. Якуненков^{1,2}, А.С. Потапов²
 Научный руководитель – к.х.н., доцент А.С. Кузнецова¹

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

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, dedesterlocke@gmail.com

Флуоресцирующие производные 2,1,3-бензохалькогендиазолов используются в качестве меток биообъектов и сенсоров для определения катионов металлов [1, 2]. Другой областью применения таких соединений является химия металл-органических каркасов (МОК) [3]. МОК, построенные на основе замещенных 2,1,3-бензохалькогендиазолов, являются потенциальными сенсорами для молекул-гостей с флуоресцентным откликом.

Целью данной работы является получение 4,7-бисазолил производных 2,1,3-бензохалькогендиазолов в условиях реакции Ульмана.

Медь-катализируемое кросс-сочетание 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогендиазолов **1,2** с различными азолами в присутствии N,N'-диметилендиамина приводит к образованию ожидаемых продуктов **3,4** (Схема 1). Стоит отметить, что использование в качестве лиганда

уротропина не приводит к удовлетворительным результатам.

В тоже время 1,2,4-триазол-1-ил замещенные 2,1,3-бензохалькогендиазолы (**5–7**) были получены в условиях основного катализа, а

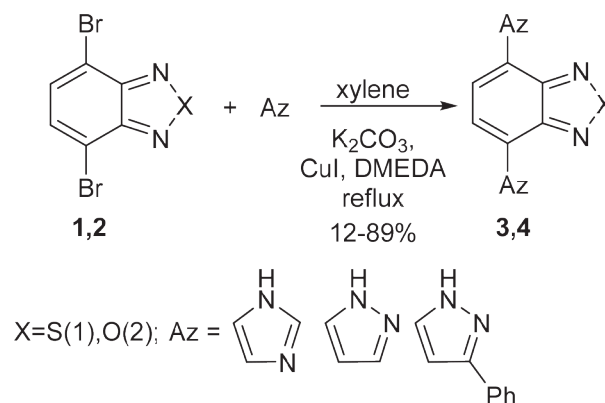


Схема 1. Получение 4,7-бисазолил-2,1,3-бензоти-(а)диазолов в условиях медного катализа

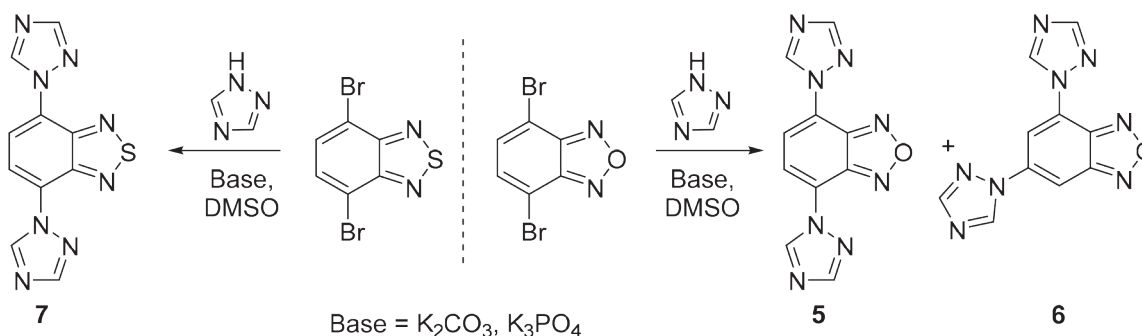


Схема 3. Реакция 4,7-дибром-2,1,3-бензохалькогендиазолов с 1,2,4-триазолом

не медного. Интересно, что при этом 4,7-дибром-2,1,3-безоксадиазола реагирует с 1,2,4-триазолом с образованием продукта *инсо*-замещения **5** и *кине*-замещения **6**.

Азолил производные 2,1,3-бензохалькогендиазолов (**3–7**) флуоресцируют в видимой

УФ-области и имеют несколько координирующих центров, что позволяет их рассматривать как лиганды для построения люминесцентных МОКов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект №20-33-70026.

Список литературы

1. J. Liu, J. Geng, B. Liu. *Chem. Commun.*, 2013.– 49.– 1491–1493. DOI: 10.1039/c2cc37219c.
2. M. Miura, T. Miyahara, M. Kato, T. Toyooka. *Anal. Chim. Acta.*, 2004.– 501.– 45–54. DOI: 10.1016/j.aca.2003.09.023.
3. S. Mostakim, B. Shyam. *CrystEngComm.*, 2016.– 18.– 3104–3113. DOI: 10.1039/C6CE00421K.

ГИДРОПЕРОКСИДНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ПАРА-ТРЕТ-БУТИЛФЕНОЛА

Е.М. Яркина, А.А. Камнева, А.В. Дмитриевская, А.С. Фролов
Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.А. Курганова

Ярославский государственный технический университет
150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр-т. 88, kurganovaea@ystu.ru

Алкилфенолы (АФ) являются ценными продуктами основного органического и нефтехимического синтеза [1]. Они находят широкое применение в производстве полимерных смол, пластмасс и резины. Также на их основе получают неионогенные поверхностно-активные вещества, химические стабилизаторы, агенты флотирования руд и ингибиторы коррозии. Другие области применения АФ включают в себя производство различных красителей, фармацевтической продукции, бактерицидов и инсектицидов.

В промышленности алкилфенолы получают реакцией алкилирования фенола. Данный метод получения АФ известен с 20-х годов XX века. Основная проблема этого способа заключается в образовании большого количества побочных продуктов. Полиалкилирование, трансалкилирование, деалкилирование и другие побочные реакции алкилирующего агента оказывают большое влияние на чистоту синтезируемых алкилфенолов. Использование активных каталитических систем приводит не только к ускорению реакции получения *пара*-АФ, но и способствует процессу его изомеризации *мета*-АФ, который является более термодинамически стабильным. Высокоэффективное разделение *пара*- и *мета*-изомеров в рамках крупнотоннажных производств является очень сложной задачей. Основной задачей для разрабатываемых технологий

должно стать исключение образования *мета*-изомера на этапах синтеза *пара*-АФ.

Таким образом, **целью настоящей работы** является разработка высокоэффективного метода получения *пара-трет*-бутилфенола (ПТБФ).

В работе предлагается перспективный способ получения ПТБФ, состоящий из трех основных стадий: синтез ПТБК алкилированием кумола *трет*-бутиловым спиртом (ТБС), его окисление до гидропероксида (ГП), и последующее кислотное разложение ГП в ацетон и ПТБФ.

Алкилирование кумола *трет*-бутиловым спиртом проводили в присутствии концентрированной серной кислоты.

Схему разрабатываемого метода можно представить следующим образом:

Реакцию аэробного окисления ПТБК при атмосферном давлении осуществляли с использованием установки, позволяющей проводить замер количества кислорода, которое поглощается в процессе реакции [2]. Определение образующегося гидропероксида ПТБК осуществляли йодометрическим методом. Кислотное разложение гидропероксида *пара-трет*-бутилкумола проводили в среде ацетона в реакторе, снабжённом мешалкой и пробоотборником, конструкция которого практически полностью исключала унос реагентов. Для анализа исходных, промежуточных и получаемых соединений были использо-

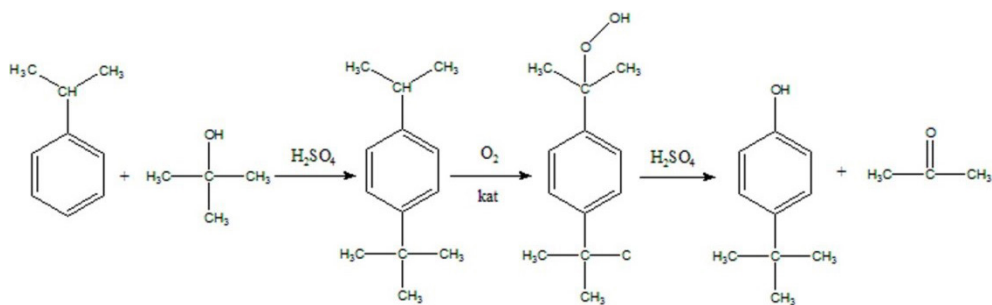


Схема 1.

ваны газовая и газо-жидкостная хроматография, масс-спектрометрия, ИК- и ЯМР ^1H – спектроскопия.

Алкилированием кумола *tert*-бутиловым спиртом в присутствии серной кислоты при полной конверсии спирта получен индивидуальный ПТБК с выходом, превышающим 85%. Исследованы закономерности аэробного жидкофазного окисления ПТБК до третичного гидропероксида в присутствии, как инициаторов, так и фталимидных катализаторов (N-гидроксифталимид и его производные). Установлено, что использование фталимидных катализаторов позволяет

повысить конверсию углеводорода до 45–50%, при этом селективность образования третичного гидропероксида ПТБК составляла более 95%. Изучено влияние температуры, концентрации катализатора и начальной концентрации гидропероксида ПТБК на процесс его кислотного разложения. Выбраны условия, обеспечивающие получение ПТБФ с выходом 92%. Составлена кинетическая модель реакции кислотного разложения гидропероксида ПТБК в присутствии концентрированной серной кислоты, которая адекватно описывает экспериментальные данные.

Список литературы

1. Брагинский О.Б. *Мировая нефтехимическая промышленность*. – М.: Наука, 2003. – 279 с.
2. Frolov A.S., Kurganova E.A., Koshel' G.N., Nesterova T.N. // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, 2015. – №1. – P.16–22.

Секция 3

Теоретические и прикладные аспекты физической и аналитической химии

РОЛЬ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ В РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННОГО ПРОТИВОВИРУСНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА

К.А. Леонов¹, Д.А. Вишенкова²¹ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, leonov_k90@mail.ru

В настоящий момент синтез и контроль качества фармацевтических субстанций и готовых лекарственных форм, доклинические и клинические исследования требуют применения современных селективных и высокочувствительных методов анализа, таких как хроматография и масс-спектрометрия. Хроматографические методы (ВЭЖХ, ГХ, ТСХ) позволяют проводить аналитический контроль стадий технологического процесса синтеза фармацевтической субстанции, определять чистоту полупродуктов и количество примесей в получаемом продукте с высокой точностью и селективностью. Важное значение хроматография имеет и для разработчиков лекарственных средств, позволяя исследовать фармакокинетику.

Фармакокинетические исследования субстанции и готовых лекарственных форм занимают отдельную огромную нишу в рамках токсикологических испытаний. Изучение всасывания, распределения, метаболизма и выведения лекарственного вещества позволяет установить тип препарата, его дозу и путь введения. Исходными данными для расчета фармакокинетических параметров служат концентрации вещества и/или его метаболита в определенные моменты времени в той или иной биологической среде (кровь, плазма крови, моча, кал, ткани органов, слюна и т.д.) [1]. В качестве детекторов для хроматографа обычно применяют: УФ-спектрофотометрический или флуориметрический – для ВЭЖХ, пламенно-ионизационный или пламенно-фотометрический – для ГХ. В случае недостаточ-

ной селективности и чувствительности анализа биообразцов данными методами решением проблемы служит масс-спектрометрическое детектирование, которое дополнительно сокращает длительность анализа (иногда до 1 мин). Однако, ввиду высокой стоимости оборудования и необходимой квалификации специалистов, масс-спектрометрические детекторы пока не находят широкого распространения.

В работе проводили контроль качества фармацевтической субстанции и готовой лекарственной формы инновационного противовирусного лекарственного средства, синтезируемого учеными Новосибирского института органической химии (НИОХ) имени Н.Н. Ворожцова СО РАН. Соединение представляет собой иминопроизводное природного бициклического монотерпеноида камфоры – 2-(1,7,7 триметил бицикло[2.2.1]гепт-2-илиден-аминоэтанол (рис. 1) и получило название – Камфецин.

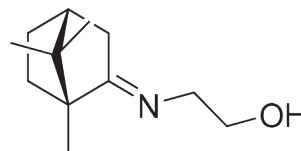


Рис. 1. Структурная формула камфецина

Новое лекарственное средство обладает высокой противовирусной активностью, подтвержденной в экспериментах *in vitro* и *in vivo* на моделях вирусов гриппа, различающихся по типу и подтипу – А(Н1N1), А(Н1N1)pdm09, А(Н3N2), А(Н5N3) [2].

Для анализа по показателям качества нормативной документации на субстанцию (подлинность, посторонние примеси, остаточные органические растворители) и готовую лекарственную форму (количественное определение, растворение, однородность дозирования) применяли методы ВЭЖХ/УФ и ГХ/ПИД. С помощью метода ВЭЖХ/МС проводили фармакокинетические исследования субстанции и готовых лекарственных форм. Для этого разрабатывали и валидировали аналитические методики количественного определения камфецина в плазме крови, моче и тканях внутренних органов крыс и кроликов. Путем масс-спектрометрии

высокого разрешения идентифицированы метаболиты в плазме крови и моче. Рассчитанные фармакокинетические параметры позволили установить скорость и степень всасывания и выведения лекарственного средства, зависимость «доза-концентрация» в крови, скорость и степень распределения вещества по органам, пути метаболизма, а также определить дозу и способ введения препарата.

Таким образом, хроматографические и масс-спектрометрические методы анализа оказали ключевое значение в аналитической части разработки и доклинических испытаний нового противовирусного лекарственного препарата.

Список литературы

1. Гугля Е.Б. // *Вестник РГМУ*, 2014.– №1.– С.65–71.
2. Zarubaev V.V. et. all // *Antiviral Research*, 2015.– №120.– P.126–133.

TRIALKYLBOROHYDRIDE-CATALYZED HYDROSILYLATION OF ALKENES – A QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE MECHANISM AND ITS CONSEQUENCES

M. Nowicki

Scientific supervisor – Professor M. Hoffmann

Adam Mickiewicz University in Poznań, Faculty of Chemistry, Department of Quantum Chemistry, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-450 Poznań, Poland

Since its first appearance in literature in 1947 [1], hydrosilylation – an addition of silicon-hydrogen bond to unsaturated compounds – has been awaking continuous interest due to a vast number of applications for organosilicon compounds [2]. Although those applications typically require linear products of anti-Markovnikov hydrosilylation, recent years observed increasing attention being given to branched organosilanes [3]. One of simple and inexpensive catalysts, which directs the reaction selectively towards Markovnikov products, is sodium triethylborohydride [4].

In a recently published quantum-chemical study [5], we elucidated the mechanism of sodium trialkylborohydride-catalyzed hydrosilylation of selected alkenes. We also explained high regioselectivity of this reaction and a general substrate scope, mainly the contrasting effect of alkyl and aryl substituents. In order to gain further insight into the correlation between energy barriers and the structure of an alkene, we decided to calculate Gibbs free energy profiles for a number of additional vinylarenes, vinylsilanes and allyl ethers.

As we already knew the approximate geometric structures corresponding to respective stationary points, employing two theoretical levels, M062X/6-31+G(d) and ω B97XD/6-311++G(d,p), was affordable in terms of the consumption of super-computer time and disc space resources. In order to simplify and accelerate the computations, sodium cations from NaHBet₃ were omitted and ethyl groups in this compound were replaced with methyl ones. Initial structures of all species of interest were generated based on average values of bond lengths and valence angles, followed by full geometry optimization toward potential energy stationary points. All transition states were confirmed to correspond to the first-order saddle points by calculating force constants and the resulting vibrational modes, comprising exactly one imaginary frequency indicating the stretching mode in the bond being broken and formed (freq calculations), and followed by pseudo IRC calculation to verify which potential energy minima are connected by a given transition state. All structures and energies were calculated at temperature T=373.15 K, both as gas molecules and as a solution in toluene implemented within the Solva-

tion Model based on Density (SMD). For all computations described herein, Gaussian 16 program suite was employed.

The results from quantum-mechanical calculations led us to a number of factors that determine the reactivity of particular alkene-hydrosilane systems. The presence of electron-donating alkyl and alkoxy substituents in the aromatic ring of a vinylarene generally destabilizes both the carbanion, which is one of the intermediates in the reaction, and the silicanion, which is the decisive, least stable intermediate on the reaction path. It results in a lower yield compared to styrene; this is in line with generally recognized trend for those substituents. The extended aromatic system of 2 vinylnaphthalene, on the other hand, stabilizes the intermediates and decreases energy barriers of individual reaction steps. Steric factors also play a decisive role in some cases; for instance, carbon-silicon was found to be more difficultly formed in alpha-methylstyrene than in styrene. Flat phenyl substituents are generally better tolerated (as in 1,1 diphenylethene),

although the accumulation of those highly destabilizes the silicanion intermediate, which is reflected in a sharp decrease in experimental yield recorded when triphenylsilane is used as the source of silicon-hydrogen bond. A substantial difference in reactivity between dimethylphenylvinylsilane and triphenylvinylsilane was attributed to electronic properties of potential energy hypersurface minima, which ultimately outweigh the counteracting impact of benzylic carbon atom being significantly sterically hindered in triphenylvinylsilane. The optimized structures and their calculated energies also explain high regioselectivity in trans-1-phenyl-1,3-butadiene. However, our previously proposed mechanism failed to explain both the high reactivity of allyl glycidyl ether toward phenylsilane as well as chemo- and regioselectivity of this reaction. Additional studies shed light on a different reaction path for this compound, also elucidating why triple hydrosilylation easily takes place when appropriate ether-to-hydrosilane ratio is provided.

References

1. L.H. Sommer, E.W. Pietrusza, and F.C. Whitmore, 1947.– *J. Am. Chem. Soc.*– V.69.– №1.– P.188–188. doi: 10.1021/ja01193a508.
2. J. Pielichowski and A. Puszyński, *Technologia tworzyw sztucznych*. Warszawa: Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, 1992.
3. M. Zaranek and P. Pawluć, 2018, *ACS Catal.*– V.8.– №10.– P.9865–9876.
4. M. Zaranek, S. Witomska, V. Patroniak, and P. Pawluć, 2017.– *Chem. Commun.*– V.53.– №39.– P.5404–5407.
5. M. Nowicki, M. Zaranek, P. Pawluć, and M. Hoffmann, 2020.– *Catal. Sci. Technol.*, published online, doi: 10.1039/C9CY02261A.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ АМИНИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

К.А. Аленичева

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидух-Шадрина

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, kris_loy@icloud.com

Широкое использование различных органических соединений: синтетических пищевых красителей, антиоксидантов, консервантов и др. – в пищевой промышленности приводит к их попаданию в организм человека, нанося ему в ряде случаев непоправимый вред.

Современные исследования подтверждают [1] негативное влияние синтетических пищевых красителей на организм человека: в числе

побочных действий – аллергия, различные заболевания пищеварительной системы, гиперактивность у детей. Поэтому актуальным является создание и разработка новых сорбционных материалов для концентрирования синтетических пищевых красителей.

В качестве основы для сорбентов удобно использовать неорганические оксиды, в частности кремнеземы, поскольку они характеризу-

ются высокой химической и термической стойкостью, ненабухаемостью, а также устойчивы к действию разбавленных кислот и щелочей. Однако немодифицированные оксиды кремния не извлекают синтетические пищевые красители из-за взаимного отталкивания депротонированных гидроксогрупп поверхности и сульфогрупп в составе органических веществ. Поэтому их поверхность модифицируют, например, положительно заряженными полиэлектролитами - полиаминами, наличие аминогрупп в их составе способствует образованию электростатических и водородных связей между поверхностью сорбента и синтетическим пищевым красителем. Несмотря на то, что межмолекулярные взаимодействия слабые, наличие большого количества положительно заряженных центров в таких полимерах способствует достаточно прочному связыванию поверхности кремнезема и полиаминов. Среди аминов наибольшей основностью характеризуются гуанидины ($pK_a \sim 12-13$) и четвертичные аммониевые основания [2], поэтому в данной работе в качестве полимеров использованы полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) и полидиаллилдиметиламмоний (ПДДА).

Полученные сорбционные материалы не окрашены и могут извлекать реагенты, имеющие в своем составе отрицательно заряженные группы (SO_3^- , COO^- и т.д.), в том числе и синтетические пищевые красители.

В данной работе исследована сорбционная способность SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА по отношению к красителям синий блестящий FCF, зеленый прочный FCF и кармуазин.

Время установления сорбционного равновесия для аминированных кремнезёмов по отношению к исследованным пищевым красителям составляет 10–15 мин. Сорбент SiO_2 -ПГМГ ко-

личественно (95–99%) извлекает синий блестящий FCF, зеленый прочный и кармуазин при pH 0,3–1,0 и 4,5–7,0; SiO_2 -ПДДА при pH 2,5–7,0. Полигуанидины (ПГМГ) в отличие от полимерных четвертичных аммониевых оснований (ПДДА) могут образовывать не только электростатические связи с поверхностью кремнезема и пищевыми красителями, но и водородные, из-за чего, вероятно и наблюдается максимум в степени извлечения синтетических пищевых красителей сорбентом SiO_2 -ПГМГ при pH 0,3–1,0.

Изотермы сорбции исследованных синтетических пищевых красителей имеют L-образный вид, а сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм, зависит от размера молекул красителя и количества сульфогрупп в его составе. Наибольшая сорбционная емкость ~ 24 мкмоль/г наблюдается для азокрасителя (кармуазин), а для триарилметановых красителей (синий блестящий FCF, зеленый прочный FCF), которые характеризуются большим размером, сорбционная емкость заметно меньше и составляет $\sim 14-17$ мкмоль/г.

Экспериментальные изотермы сорбции исследованных синтетических пищевых красителей на кремнеземе, модифицированном полигексаметиленгуанидином, были проанализированы с помощью моделей сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Во всех случаях изотермы сорбции лучше описываются изотермой Ленгмюра, что указывает на энергетически однородные адсорбционные центры на поверхности модифицированных кремнезёмов.

Полученные сорбционные материалы могут быть использованы для извлечения синтетических пищевых красителей синий блестящий FCF, зеленый прочный FCF и кармуазин из природных вод.

Список литературы

1. Донченко Л.В, Надыкта В.Д. *Безопасность пищевой продукции.* – М.: Пищепромиздат, 2001. – 528 с.
2. Пацак Й. *Органическая химия: Перевод с чешск.* – М.: Мир, 1986. – 366 с.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕДИ (I,II) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА

Ю.О. Антонова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидуш-Шадрина

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

Медь относится к жизненно важному элементу, который входит в состав множества витаминов, гормонов, также ферментов и участвует в процессах обмена веществ. С другой стороны, чрезмерное количество соединений меди в организме человека может привести к различным эффектам: наблюдаться мышечные боли, депрессивные состояния, повышенная раздражительность [1]. В природных водах стабильным состоянием считаются соединения меди (II). Однако ряд исследований показали, что в воде в результате фотохимических реакций могут образовываться соединения меди (I) и они устойчивы в течение нескольких часов [2]. Медь, находясь в степени окисления Cu^{+1} биодоступнее и высокотоксичнее для организма человека, чем Cu^{+2} . Во многих организмах медь (I) может производить мутации косвенно, катализируя восстановление кислорода [3]. Для определения микро-количеств элементов широко используются спектральные методы анализа, однако напрямую они не позволяют определять химические формы нахождения меди в растворах. Для этих целей целесообразно использование предварительного сорбционного концентрирования.

В данной работе для концентрирования и разделения меди (I) и меди (II) из водных растворов, применяя в дальнейшем фотометрическое определение, выбрано использование сорбентов на основе кремнезема модифицированного полиэтиленимином (ПЭИ) и полигексаметилингуанидином гидрохлоридом (ПГМГ).

Сорбент SiO_2 -ПЭИ извлекает медь (II) из водных растворов при pH 4–9 с максимальной степенью извлечения 90% при pH 6–8. Время при котором происходит установление сорбционного равновесия не превышает 3 мин. В процессе сорбции меди (II) поверхность SiO_2 -ПЭИ приобретает синий окрас. Спектр диффузного отражения – представляет собой достаточно широкую полосу с максимумом при 650 нм. Полученные в опыте спектры диффузного отражения комплекса поверхностного меди (II) с ПЭИ аналогичны

электронным спектрам поглощения комплекса меди (II) с ПЭИ в растворе [4]. Максимальную степень (интенсивность) окраски поверхности у сорбента развивается при извлечении меди (II) из растворов при pH 6–8 при времени контакта фаз 10 мин.

Для извлечения меди (I) из водных растворов, использовали сорбент на основе кремнезема с послойно нанесенным полигексаметилингуанидином и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин дисульфокислотой (батокупроин) – SiO_2 -ПГМГ-Батокупр. Данный сорбент количественно (степень извлечения 98–99%) извлекает медь (I) в присутствии гидроксилamina в диапазоне pH 4–8 с временем установления сорбционного равновесия, находящемся в диапазоне 3–5 мин. В процессе сорбции на поверхности сорбента развивается оранжевая окраска обусловленная образованием комплекса меди с батокупраином. Диапазон диффузного отражения поверхностного комплекса меди представляет собой полосу с максимумом при 480 нм. Максимальная интенсивность окраски сорбента наблюдается при извлечении меди (I) из растворов с pH 6–8 при времени фазового контакта 5 мин.

Использование динамического режима концентрирования позволяет достигать количественного извлечения меди (II) сорбентом SiO_2 -ПЭИ и меди (I) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-Батокупр. При этом наблюдается послойное окрашивание сорбента. С увеличением концентрации меди (I) и меди (II) пропорционально увеличивается длина окрашенной зоны. Оптимальный объем раствора, из которого концентрируются меди (I) и меди (II), составляет 5–100 мл при скорости прокачивания раствора 1 мл/мин..

На основании полученных результатов предложена система из двух связанных миниколонок, которые заполнены SiO_2 -ПЭИ и SiO_2 -ПГМГ-Батокупр, соответственно. Такая система позволяет сконцентрировать и отделить медь (I) и медь (II) из водных растворов.

Список литературы

1. Popov D.A. // *Bulletin of medical internet conferences*, 2017.– V.7.– Issue 6.– P.1068.
2. Determination of copper(I) and copper(II) ions after complexation with bichinchonic acid by CE. *Electrophoresis*, 2007.– 28.– P.3520–3525.
3. Николаев А.Л. Первые в рядах элементов: Элементы I группы период, системы Д.И. Менделеева.– Москва: Просвещение, 1983.– 128 с.
4. Ustyakina D.R., Chevtayev A.S., Tabunshchikov A.I., Ozerin A.S., Radchenko F.S., Novakov I.A. // *Polymer Science, Series B*, 2019.– V.61.– №3.– P.261–265.

СОВМЕСТНОЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛИЦИНА И МЕТИОНИНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОДАХ

А.Ж. Ауелбекова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gracio888@mail.ru

В последние годы во всем мире усиленно увеличивается производство аминокислот, в том числе глицина и метионина. Метионин (α -амино- γ -метилтиомастная кислота, $\text{CH}_3\text{-S}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$) является серосодержащей манокрбонной аминокислотой. Глицин (аминоуксусная кислота $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$) является одной из протеиногенных аминокислот.

Разработка высокочувствительных методов определения глицина и метионина в различных биологических матрицах является важной задачей аналитической химии. Традиционно определение глицина и метионина в клинических исследованиях проводят хроматографией [1], оптическими методами [2], капиллярный электрофорез [3] и др. Особенностью этих методов являются длительное время подготовки проб и высокая стоимость оборудования. Электрохимические методы, особенно вольтамперометрия, в последнее время стали широко использоваться при определении аминокислот [4]. Данный метод имеет высокую точность, селективность и воспроизводимость результатов. Это позволяет применять их в медицине для селективного детектирования органических веществ в сложных смесях.

Целью данной работы являлось разработка вольтамперометрического метода совместного определения глицина и метионина.

Впервые были получены аналитические сигналы глицина и метионина на модифицированных золотом СУЭ методом инверсионной

вольтамперометрии. Модифицированный электрод показал превосходную электрокаталитическую активность в снижении анодного перенапряжения и значительного усиления анодного тока. Получены градуировочные зависимости этих веществ на стеклоуглеродном и модифицированных золотом СУЭ электродах, обладающие более высокой чувствительностью в сравнении с стеклоуглеродным. Широкий диапазон концентраций при линейной зависимости позволяет применять данную методику при минимально определяемой концентрации, вплоть до $7 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³. Изучено электрохимическое поведение глицина и метионина на поверхности химически модифицированного электрода методом вольтамперометрии. Проведены исследования по выбору рабочих условий вольтамперометрического определения глицина и метионина (рабочий электрод, фоновый электролит, растворитель). Изучено мешающее влияние сопутствующих компонентов и показано, что модифицированный золотом стеклоуглеродный электрод пригоден для чувствительного вольтамперометрического обнаружения Gly и Met в их присутствии. В результате проведенных исследований выбраны рабочие условия их определения на фоне Буферного раствора Бриттона-Робинсона при pH=9,18 при потенциале накопления равном –0,60 В. Предварительные исследования показали, что адсорбция, а также дополнительные химические стадии, представляющие сложный диффузионно-контролируемый процесс с уча-

стием более одного электрона осложняет электроокисление аминокислот.

Таким образом, нами впервые изучено электрохимическое поведение и выбраны рабочие условия их совместного определения. На ос-

нове проведенных исследований разработан алгоритм вольтамперометрической методики совместного определения глицина и метионина в ветеринарных препаратах методом инверсионной вольтамперометрии.

Список литературы

1. *Investigation of the reaction of cisplatin with methionine in aqueous media using HPLC-ICP-DRCMS / Stefanka Zs., Hann S., Koellensperger G., Stingeder G. // JAAS: J. Anal. Atom. Spectrom, 2004.– V.19.– №7.– P.894–898.*
2. *Dorozhko E.V. Biologically active substances studied by voltammetric and spectrophotometric techniques / Dorozhko E.V., Korotkova E.I. // Pharm. Chem. J., 2011.– V.44.– №10.– P.581–584.*
3. *Liu, Hao. Validated method for simultaneous determination of cefepime and L-arginine in cefepime for injection by capillary zone electrophoresis / Liu Hao, Sunderland V. Bruce // J. Liq. Chromatogr. and Relat. Technol., 2004.– V.27.– №19.– P.3065–3076.*
4. *Ensafi Ali A. Determination on tryptophan and histidine by adsorptive cathodic stripping voltammetry using H-point standard addition / Ensafi Ali A., Hajian R. // Anal. chim. acta., 2006.– V.580.– №2.– P.236–243.*

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ТРЕПЕЛА

В.Т. Бадретдинова, Т.А. Серых

Научные руководители – к.х.н., доцент А.П. Чернова; к.т.н., старший преподаватель В.А. Кутугин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vlada765@gmail.com*

В настоящее время масложировая промышленность является одной из перспективных отраслей агропромышленного комплекса. Для повышения качества масла проводят отбеливание, в процессе которого происходит осветление масла путем удаления окрашивающих пигментов. В качестве отбеливающих веществ широко применяются сорбенты зарубежного производства, в связи с этим, исследования по повышению сорбционных свойств отечественных природных глин является актуальной задачей. Для изменения и улучшения свойств природных материалов проводится модифицирование и активация сорбентов.

Целью работы являлось проведение модификации отечественной отбельной глины трепел Зикеевского месторождения.

Ранее было установлено, что на сорбционную способность трепела влияет содержание оксида алюминия и удельная поверхность внутреннего объема пор. Для модификации сорбентов проводят следующие способы активации поверхности: термическая, химическая и комбинированная [1].

Выявлено, что термическая обработка способствует улучшению фильтрационных свойств материала, но ухудшает его сорбционные характеристики. Из этого следует, что термическая активация не является эффективной.

Для химической модификации используются кислоты, щелочи и соли [1]. Кислотную модификацию проводят в режиме кипения с 7%-ной соляной кислотой в течение 2 ч. Для щелочной активации используется 5,5%-ный раствор гидроксида натрия или калия. Известно, что сплавление аморфного кремнезема с хлоридом и карбонатом натрия приводит к уменьшению удельной поверхности в 11–28 раз [2].

На основании всего вышеперечисленного было создана схема, состоящая из нескольких этапов:

1. Исходный образец трепела подвергался гидролизу в горячем щелочном растворе при соотношении 1 : 1 (по массе), в водной среде, при 100 °С.

2. К полученной суспензии приливали 10%-ный раствор хлорида алюминия.

3. После фильтрования промывали суспензию до нейтральной среды и приливали 20%-ный раствор хлорида кальция.

4. Полученный продукт сушили при 100°C в сушильном шкафу.

Полученный образец представлял собой белый пористый хлопьевидный порошок с высокой удельной поверхностью и низкой плотностью (0,256 г/см³). Далее исследовали сорбционную способность образца, результаты представлены на рисунке 1.

Таким образом, в результате модификации природного материала трепел, адсорбция хлорофилла увеличилась с 88% до 94%. Следовательно, можно сделать вывод об эффективности применения данной методики для улучшения свойств сорбента.

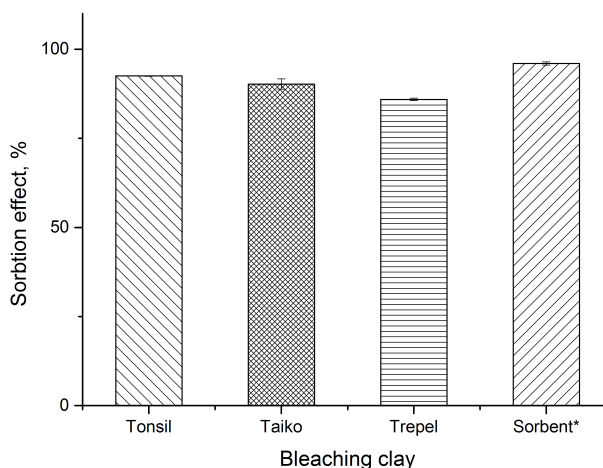


Рис. 1. Эффективность сорбции отбелных земель

Список литературы

1. Лыгина Т.З. Технологии химической активации неорганических природных минеральных сорбентов: монография / Т.З. Лыгина, О.А. Михайлова, А.И. Хаиринов, Т.П. Конюхова. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2009. – 120 с.
2. Патент RU №2427420 от 04.02.2010. Способ получения комплексного сорбента. Авторы: Ратников А.Н., Анисимов В.С., Петров К.В., Мартынов П.Н., Чабань А.Ю.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СОВМЕСТНОЙ ИНТЕРКАЛЯЦИИ ИОНОВ Na⁺/Li⁺ В Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ ПРИ ЦИКЛИРОВАНИИ В ГИБРИДНОЙ (Na/Li) ЯЧЕЙКЕ

В.А. Белоцерковский, И.И. Гайнутдинов
Научный руководитель – к.ф.н. И.И. Гайнутдинов

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18, v.belotcerkovskiy@yahoo.com

В последние десятилетия натрий-ионные аккумуляторы (НИБ) привлекают к себе все больше внимания в связи с высоким содержанием натрия в земле, электрохимическими характеристиками, низкой ценой и безопасностью [1]. Орто-пирофосфаты натрия могут быть использованы в качестве дешевых катодных материалов для Na-ионных аккумуляторов. Одним из таких материалов является ортопирофосфат натрия-железа Na₄Fe₃(PO₄)₂P₂O₇ (NFPP). Это соединение демонстрирует небольшое изменение объема элементарной ячейки во время циклирования, что указывает на возможность его длительной работы, имеет среднее рабочее напряжение 3 В. Также NFPP можно использовать в качестве катода в гибридной Na/Li-электрохи-

мической ячейке. При этом происходит процесс совместной интеркаляции ионов Na⁺ и Li⁺ [2].

Поскольку принцип работы НИБ очень похож принцип работы литий-ионных аккумуляторов (ЛИБ), многие соединения содержащие натрий можно рассматривать в качестве каркаса (хоста) для введения лития и, таким образом, в качестве электродных материалов для ЛИБ. Кроме того, для достижения высокой плотности энергии и мощности, низкой цены, длительного срока службы и высокой безопасности гибридные ионные аккумуляторы в последние годы привлекают широкое внимание [3].

Меньший ионный радиус лития (0,76 Å) по сравнению с радиусом ионов натрия (1,02 Å) может способствовать быстрой кинетике процесса

интеркаляции. С другой стороны ионы Li^+ могут быть неустойчивы в позициях Na.

В данной работе явления переноса ионов Li^+ изучались с помощью комбинации подходов минимизации энергии структуры, молекулярной динамики [4] и DFT (density functional theory) расчетов (VASP) [5]. Стабильность Li в структуре, взаимное влияние ионов Na^+ и Li^+ при совместной интеркаляции, последовательность

положений, занимаемых литием, все эти вопросы являются целью настоящей работы. Были рассчитаны коэффициенты диффузии ионов Na^+ и Li^+ для различных концентраций вакансий и ионов Li^+ в структуре. Определены основные направления диффузии. Результаты расчетов были сравнены с данными РФА, ЭДС и гальваностатического циклирования.

Список литературы

1. Hwang J.Y.; Myung S.T.; Sun Y.K. *Sodium-ion batteries: present and future. Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 3529-3614. DOI: 10.1039/c6cs00776g.
2. Kosova N.V., Belotserkovsky V.A. *ELECTRO-CHIMICA ACTA*, 2018.– V.278.– P.182–195. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.05.034.
3. Yao H.-R.; You Y.; Yin Y.-X.; Wan L.-J.; Guo Y.-G. *Rechargeable dual-metal-ion batteries for advanced energy storage. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016.– 18, 9326-9333. DOI: 10.1039/C6CP00586A F.
4. J.D. Gale, A.L. Rohl. *Molecular Simulation*, 2003.– 29.– 291–341, DOI:10.1080/0892702031000104887.
5. G. Kresse, J. Furthmuller. *Comput. Mater. Sci.*, 1996.– 6.– 15–50. [https://doi.org/10.1016/0927-0256\(96\)00008-0](https://doi.org/10.1016/0927-0256(96)00008-0).

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИММУНОФЕРМЕНТНЫХ ТЕСТ-СИСТЕМ

К.Е. Бочарова, А.О. Гусар

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karinabocharova7@gmail.com

Уникальные физико-химические свойства наноструктурированных материалов обеспечивают широкие перспективы для сопряжения и биологического распознавания с электронной трансдукцией сигнала и для разработки нового поколения биоэлектронных устройств с новыми функциями. Наночастицы золота (НЧАу) обладают высокой биосовместимостью, уникальными структурными, электронными, оптическими и каталитическими свойствами, благодаря которым НЧАу являются привлекательным материалом для формирования иммуносенсоров [1].

В настоящее время пищевая аллергия стала одной из основных проблем со здоровьем. Яичный белок является одной из наиболее распространенных причин пищевой аллергии у детей, особенно детей до 3 лет. Лидирует среди причин аллергии в некоторых странах, опережая аллергию на коровье молоко. Овальбумин (рис. 1) является самым распространенным белком в яичном белке, составляющим 58% яичного белка;

поэтому его можно использовать как маркер наличия яиц в пищевых продуктах [2].

Цель данного исследования – разработать электрохимический иммуносенсор на основе биоконъюгатов наночастиц золота для определения овальбумина.

Синтез НЧАу проводили по методу Френса. В основе синтеза лежит восстановление НЧАу

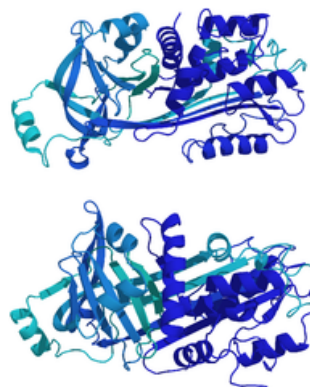


Рис. 1. Трёхмерная модель куриного овальбумина

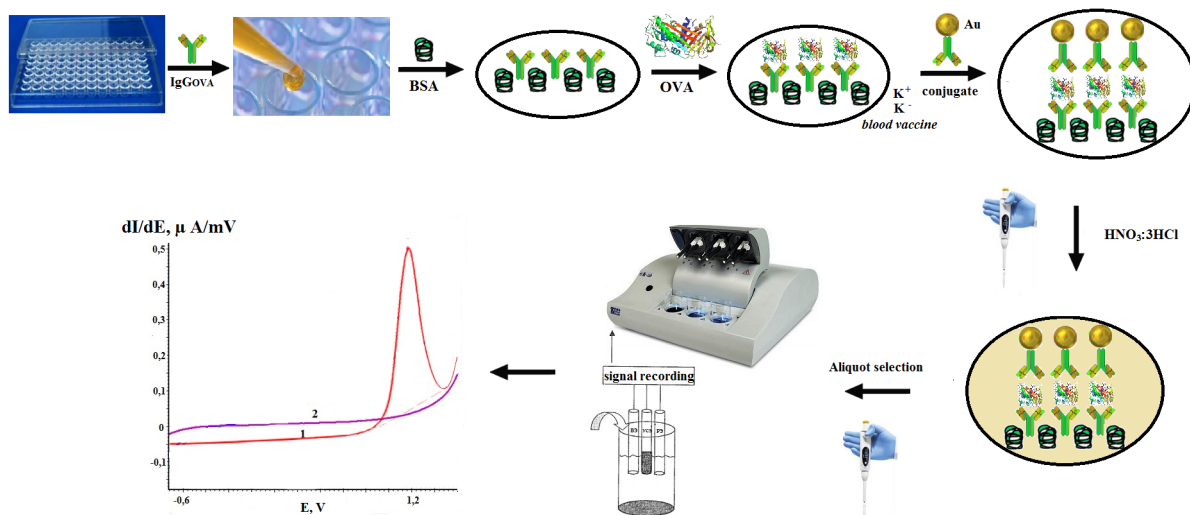


Рис. 2. Схема сборки иммуносенсора для определения овальбумина

из HAuCl_4 цитратом натрия. НЧ Au имеют сферическую форму со средним размером $14\text{--}16 \pm 2$ нм (подтверждено результатами просвечивающей электронной микроскопии). Следующим этапом работы было выдерживание белка и коллоидных частиц в различных соотношениях. Подбор соотношения проводили предварительным тестом в титрованном планшете. Он заключался в раститровке антител, введением определенного объема коллоидного золота и введением NaCl , для стабилизации золота. Высокие концентрации белка предотвращают коагулирование НЧ Au, изменение окраски при этом не наблюда-

ется. Фиолетовый цвет указывает на недостаток белка, происходит коагулирование коллоидных частиц. На основании полученных данных разработана предварительная сборки иммуносенсора для определения овальбумина (рис. 2).

Таким образом, разработан электрохимический иммуносенсор на основе биоконъюгатов наночастиц золота для определения овальбумина. Подобрано оптимальное соотношение антител к НЧ Au 1:64. Получен анодный сигнал от НЧ Au и их биоконъюгатов при потенциале +1,2 В (формирование оксидной формы НЧ Au).

Список литературы

1. Daniel M.-C. and Astruc D. // *Chemical Reviews*, 2004. – 104. – P.293–346.
2. K. Sugawara, T. Kadoya, H. Kuramitz, S. Tanaka, *Voltammetric detection of ovalbumin using a peptide labeled with an electroactive compound*, *Anal. Chim. Acta*, 2014. – V.834. – P.37–44.

АНТИОКСИДАНТНАЯ АКТИВНОСТИ ФЕНОТИАЗИНА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ

В.С. Вальнкина, А.С. Гуменюк

Научные руководители – к.х.н., доцент О.А. Воронова; к.х.н., доцент С.П. Журавков

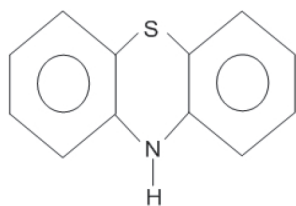
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oaa@tpu.ru

Электрохимическое восстановление кислорода одна из важнейших реакций теоретической и прикладной электрохимии.

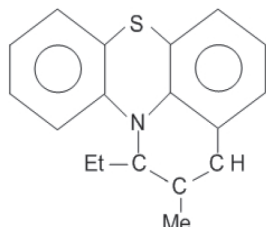
Кислород – основной элемент радикально-цепных процессов окисления. Использование антиокислителей – термостабилизаторов, предназначенных для прерывания данных про-

цессов посредством реагирования с самим кислородом или его продуктами: пероксидными или алкильными радикалами, гидропероксидами – перспективное направление прикладной химии кислорода.

Цель данной работы рассмотреть влияние фенотиазина и его производных на процесс



фенотиазин



цис-10 пропенилфенотиазин

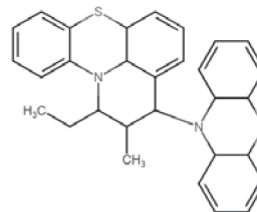


Схема 1.

$$Y = 0,129 + 0,027 X_1 + 0,022 X_2 \quad \text{димер пропенил-фенотиазина}$$

электровосстановления кислорода в этанольных средах методом вольтамперометрии.

Методика эксперимента заключалась в съемке вольтамперограмм катодного ЭВ O_2 с помощью анализатора «ТА-2». Электрохимическая ячейка заполнена раствором фонового электролита (0,1 Н $NaClO_4$ водно-этанольный раствор различной концентрации) и опущенными в него индикаторным ртутно-пленочным электродом, хлорид-серебряным электродом сравнения и хлорид-серебряным вспомогательным электродом. Вещества исследовались в трех концентрациях (0,01 %, 0,1 % и 1 %).

Очевидно, что антиоксидантная активность может зависеть как от концентрации исследуемых веществ, так и от соотношения вода-этанол в фоновом электролите. Поэтому, для оценки наиболее активной концентрации производных фенотиазина и концентрации этанола в фоновом электролите в данной работе использовался метод планирования эксперимента: полный факторный эксперимент и метод крутого восхождения.

Для всех исследуемых веществ получено, что модель адекватно описывает процесс, эффект взаимодействия факторов не значим, все коэффициенты линейной модели значимы и имеют знак плюс, что означает увеличение критериев оптимизации с увеличением значений обоих факторов. Следует отметить, что наибольшее влияние оказывает фактор – концентрация производных фенотиазина. Математические модели процесса с учетом значимости коэффициентов:

$$\begin{aligned} Y &= 0,923 + 0,168 X_1 + 0,098 X_2 && \text{фенотиазин} \\ Y &= 0,46 + 0,17 X_1 + 0,065 X_2 && \text{цис-10-пропенил-} \\ &&& \text{фенотиазин} \\ Y &= 1,033 + 0,128 X_1 + 0,068 X_2 && \text{пиридофенотиазин} \end{aligned}$$

Известно, что увеличение тока ЭВ O_2 в этаноле обусловлено увеличением растворимости кислорода в нем, а сдвиг потенциала тока ЭВ O_2 в отрицательную область, что свидетельствует об увеличении энергии активации процесса в связи с вязкостью среды. Однако механизм и характер замедленной стадии процесса ЭВ O_2 в этаноле аналогичны водным в связи с идентичностью структуры данных сред, наличием протонов водорода.

В данной работе предполагалось рассмотреть квазиобратимый электродный процесс ЭВ O_2 , осложненный наличием последующей химической реакции взаимодействия производных фенотиазина с активными кислородными радикалами.

В данной работе показано, что в присутствии производных фенотиазина полученные зависимости тока ЭВ O_2 ($I = f(W^{1/2})$) имеют не линейный характер, что указывает на квазиобратимость процесса. Так же наблюдается сдвига потенциала тока ЭВ O_2 в сторону положительных значений при уменьшении скорости развертки потенциала, а зависимость потенциала пика тока ЭВ O_2 ($E = \lg(W^{1/2})$) носит линейный характер, в то время как в отсутствии исследуемых веществ зависимость не линейна.

Таким образом, ЭВ O_2 в присутствии производных фенотиазина предположительно протекает по механизму ЕС (последующей химической реакции взаимодействия антиоксидантов с активными кислородными радикалами) в условиях квазиобратимого процесса, что согласовывается с литературными данными.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта №19-53-26001.

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СЕНСОР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА (III) В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗИОННОГО ОТРАЖЕНИЯ

А.В. Гераскевич

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Ларионова

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

Несмотря на обилие поверхностных вод в Томской области, большинство из них не пригодны для питьевого водоснабжения. Вследствие этого в качестве источника питьевой воды используются подземные воды. По данным исследования химического состава подземных вод Томска, Томского района и Томской области [1], для всех водоисточников этой местности характерно повышенное содержание ионов железа: от 0,5 до 20,5 мг/дм³, что значительно превышает нормативное значение для питьевой воды. Высокое содержание железа в подземных водах обуславливает необходимость постоянного мониторинга концентраций Fe(III) около скважин. Однако большинство существующих методов анализа не обладают достаточной экспрессностью и простотой, что позволяло бы быстро и достоверно определять концентрации железа в полевых условиях. Поэтому на примере методики сорбционно-спектроскопического определения ионов Fe³⁺ [2] предложен твердофазный сенсор для определения Fe(III) методом спектроскопии диффузионного отражения, который также может быть использован в качестве тест-метода.

В качестве сорбента для концентрирования ионов железа (III) использовались пластинки для тонкослойной хроматографии. Пластинки состоят из силикагеля, нанесенного на полиэтилентерефталатную основу в виде слоя толщиной 90–120 мкм и закрепленного специальным связующим – силоксаном. Силикагель в качестве сорбента удобен в работе из-за отсутствия набухания и собственной окраски. Также он обладает высокой химической и механической устойчивостью и высокой удельной поверхностью.

В качестве реагента, образующего окрашенный комплекс с ионами Fe³⁺, применялся феррон (7-иодо-8-оксихинолин-5-сульфоновая кислота). Данный реагент высокоселективен по отноше-

нию к определяемому иону и в слабокислой среде образует с железом (III) растворимый в воде комплекс зеленого цвета [3]. Его закрепление на поверхности сорбента затруднено вследствие взаимного отталкивания сульфогрупп реагента и поверхности гидроксильных групп сорбента. Для решения этой проблемы поверхность сенсора предварительно обрабатывалась полигексаметиленгуанидином (ПГМГ).

Закрепление ПГМГ на поверхности силикагеля происходит за счет образования водородных связей между аминогруппами ПГМГ и гидроксильными группами сорбента. Закрепление феррона обеспечивается за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными сульфогруппами реагента и свободными аминогруппами ПГМГ [4].

В работе определено необходимое время контакта пластинок с растворами железа (III) различной концентрации. На основании кинетики сорбции Fe³⁺ установлено, что сенсор можно использовать в широком диапазоне концентраций (от 0,2 до 20 мг/дм³). Время сорбции составляет 20 минут.

Градуировочный график, построенный по пяти точкам в координатах $R - \lg(C_{\text{Fe(III)}})$, описывается уравнением:

$$R = -0,490 \lg(C_{\text{Fe(III)}}) \quad (r=0,996).$$

Линейность градуировочной характеристики сохраняется во всем исследуемом диапазоне концентраций.

Разработанный сенсор был применен для определения содержания Fe(III) в подземных водах Томской области. Результаты измерения концентраций железа (III), определенные с помощью твердофазного сенсора, хорошо согласуются со значениями, полученными методом спектрофотометрии в растворах.

Таким образом, разработанный твердофазный сенсор может быть использован для экспресс-анализа различных водных объектов на содержание железа (III). Предложенный метод

обладает высокой точностью, но также может быть применен в качестве тест-метода для визуального определения содержания железа в пробах подземных вод в полевых условиях.

Список литературы

1. Тропина Е.А. Дисс. ... канд. техн. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 2007.– 131 с.
2. Дидух С.Л. // Журнал аналитической химии, 2018.– Т.73.– №3.– С.189–197.
3. Марченко З. Фотометрическое определение элементов.– Москва: Мир, 1971.– 502 с.
4. Losev V.N. // Mendeleev communications, 2009.– V.3.– №19.– P.167–169.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ ФУРФУРОЛА

Д.Ю. Герман¹, Е.Н. Колобова¹, S.A.C. Carabineiro², S. Alijani³, A. Villa³, L. Prati³

Научный руководитель – д. х. н., профессор А.Н. Пестряков

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

²Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

³Dipartimento di Chimica, Università degli Studi di Milano, Via Festa del Perdono 7 - 20122 Milano, Italy, dyg1@tpu.ru

Из-за ограниченного количества ископаемых ресурсов и экологических проблем, связанных с их использованием, потребность в альтернативных источниках энергии постоянно возрастает. Биомасса как возобновляемый ресурс имеет много преимуществ. Например, использование биомассы уменьшает выбросы парниковых газов по сравнению с сжиганием ископаемого топлива, потому что CO₂, выделяющийся во время преобразования энергии, повторно используется для возобновления биомассы. Однако углеводороды, полученные из биомассы, содержат различные функциональные группы, которые требуют сложных этапов модернизации для использования в качестве топлива и химикатов. Чтобы упростить получение

конечных продуктов, необходимо разработать эффективный процесс, включающий высокопроизводительные катализаторы с высокой селективностью [1].

Катализаторы были приготовлены методом золь-иммобилизации (загрузка Pd составляла 1 мас. %). В качестве носителя был использован синтетический углеродный материал «Сибунит». Модифицирование носителя было проведено в растворах HNO₃ и NH₄OH при температуре 95 °С. Характеризация образцов была проведена при помощи методов: ПЭМ, РФЭС, РФА, БЭТ, АЭС. Каталитическая активность синтезированных катализаторов была изучена в процессе жидкофазного гидрирования фурфурола (раствор 0,3 М фурфурола в изопропаноле,

Таблица 1. Результаты каталитических исследований

Катализатор	Конверсия фурфурола, (%)	Селективность, (%)					
		S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	Σ
Pd/Cp	80	38	3	55	2	0	98
Pd/Cp–HNO ₃	97	32	10	44	8	0	94
Pd/Cp–NH ₄ OH	97	0	42	2	2	11	57

Примечание: S₁ – селективность по фурфуриловому спирту (%); S₂ – селективность по тетрагидрофурфуриловому спирту (%); S₃ – селективность по изопропилфурфуриловому эфиру (%); S₄ – селективность по 2-метилфурану (%); S₅ – селективность по 2-метилтетрагидрофурану (%).

50 °С, 0,5 МПа Н₂). В процессе реакции отбирались пробы, которые были анализированы при помощи ГХ.

Было обнаружено, что катализаторы, нанесенные на модифицированные носители, проявляют большую активность в сравнении с немодифицированным сибунитом. Так, на катализаторах Pd/Ср–HNO₃ и Pd/Ср–NH₄OH была достигнута конверсия 97% уже через 3 часа после начала процесса, в то время как на Pd/Ср конверсия через 5 часов составила 80% (таблица 1).

Для катализаторов Pd/Ср и Pd/Ср–HNO₃ характерен более высокий выход продуктов реакции, однако, как видно из таблицы, весо-

мую часть составляет изопропилфурфуриловый эфир, который является нежелательным продуктом. Вероятно, это связано с наличием большого количества кислотных центров на поверхности катализатора, из-за чего происходит реакция этерификации между фурфуролом и изопропанолом. Напротив, количество продуктов, полученных на Pd/Ср–NH₄OH сравнительно мало, но при этом практически не образуется эфир, а селективность по тетрагидрофурфуриловому спирту и 2-метилтетрагидрофурану наиболее высоки, что говорит о гидрировании фуранового кольца и соответственно наиболее сильном взаимодействии металла с субстратом.

Список литературы

1. Roman-Leshkov Y., Chheda J.N., Dumesic J.A. // *Science*, 2006.– P.1933–1937.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННЫХ УСЛОВИЙ И РАЗМЕРА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА НА КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ ОКИСЛЕНИИ БЕТУЛИНА

А.Р. Григорьева¹, Е.Н. Колобова¹, S.A.C. Carabineiro², P. Mäki-Arvela³, D.Yu. Murzin³
 Научный руководитель – д. х. н., профессор А.Н. Пестряков

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bar0710@mail.ru

²Centro de Química Estrutural, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais, 1049-001 Lisboa, Portugal

³Johan Gadolin Process Chemistry Centre, Abo Akademi University, FI-20500 Turku, Finland

Береза широко распространена по всему миру в зонах умеренного климата. Основным компонентом ее коры является бетулин. В настоящее время особый интерес представляют оксопроизводные бетулина, поскольку они обладают широким спектром фармакологической активности, и активно изучается их эффективность в качестве противораковых и противовирусных соединений. Традиционно оксопроизводные бетулина получают его окислением хромсодержащими соединениями, однако данный подход характеризуется образованием большого количества токсичных отходов и низким выходом целевых продуктов [1]. Нами предложен альтернативный способ получения оксопроизводных бетулина посредством его гетерогенно-каталитического окисления кислородом воздуха на нанесенных золотых катализаторах при атмо-

ферном давлении и относительно низкой температуре.

Катализаторы (номинальная загрузка Au составляла 4 мас. %) были приготовлены методом контролируемого осаждения с мочевиной. Полученные образцы были охарактеризованы следующими методами: БЭТ, РФА, РФЭС, ПЭМ. γ -Al₂O₃ и бемит с различными текстурными свойствами были использованы в качестве носителей. Каталитические свойства были изучены в процессе жидкофазного окисления бетулина при 140 °С (растворитель – мезитилен, окислитель – синтетический воздух). Для контроля за ходом реакции через определенные промежутки времени отбирались аликвоты и анализировались ГХ.

Было обнаружено, что природа носителя играет решающую роль в окислении бетулина

Таблица 1. Результаты каталитических исследований

Катализатор	Конверсия бетулина (%)	$\Sigma Y_{\text{product}}$ (%)	Селективность					TOF (c^{-1})	d_{Au} (нм)
			C_1	C_2	C_3	C_4	C_5		
Au/Al ₂ O ₃ _V	97	57	29	64	0	0	7	0,549	3,1
Au/AlOOH	90	62	40	48	0	0	12	0,469	3,7
Au/AlOOH_S	74	56	56	21	0	0	23	0,185	4,2
Au/AlOOH_C	77	69	47	34	0	2	17	0,263	2,9
Au/AlOOH_L	97	62	35	56	0	0	9	0,533	3,2

Примечание: C_1 – селективность по бетулолу (%); C_2 – селективность по бетулоновому альдегиду (%); C_3 – селективность по бетулоновой кислоте (%); C_4 – селективность по бетулиновому альдегиду (%); C_5 – селективность по бетулиновой кислоте (%); $\Sigma Y_{\text{product}}$ – суммарный выход продуктов (%); d_{Au} – средний размер наночастиц золота (нм).

на нанесенных золотых катализаторах, что выражается во влиянии носителя на средний размер и распределение наночастиц золота и, тем самым, на каталитические свойства (активность и селективность) золотосодержащих систем (таблица 1). Наибольшая конверсия бетулина 97% за 6 ч была достигнута для Au/Al₂O₃_V и Au/AlOOH_L, имеющих практически одинаковый средний размер наночастиц золота, однако отличающихся фазовым составом носителя, а именно γ -Al₂O₃ и бемит. Однако за счет протекания побочных реакций олигомеризации и полимеризации на поверхности катализаторов выход продуктов для этих образцов составил 57 и 62%, соответственно. В тоже время, для Au/AlOOH_C с более низким уровнем конверсии бетулина 77%, но самым высоким закрытием баланса

массы среди исследованных катализаторов, был достигнут самый высокий выход продуктов 69%. Кроме того, было выявлено, что окисление бетулина, катализируемое золотом, является структурно-чувствительной реакцией, требующей оптимального размера наночастиц золота около 3,3 нм.

Кинетические исследования (начальная концентрация бетулина, концентрация кислорода, температура, загрузка катализатора) позволили определить порядок реакций (по бетулину выше нуля и нулевой по кислороду) и условия, благоприятные для селективного образования определенного оксопроизводного бетулина (бетулон, бетулиновый и бетулоновый альдегиды, бетулиновая кислота).

Список литературы

1. Tolstikov G.A. // *Chem. Sustainable Dev.*, 2005.– P.1–29.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В КИСЛОМОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

А.А. Дудкина¹, А.А. Дамзина², Н.С. Трифонова²
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.А. Гавриленко

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glenke@tpu.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, dce@mail.tsu.ru

В мировой практике производства продуктов питания широко применяют синтетические красители (СК) вследствие их устойчивости к изменениям температуры и рН среды, стабильности при действии света и дешевле натураль-

ных красителей. СК могут быть использованы индивидуально или в комбинации, но индивидуальная концентрация не может превышать определенный уровень, который для большинства красителей варьируется от 2 до 100 мг/кг [1, 2].

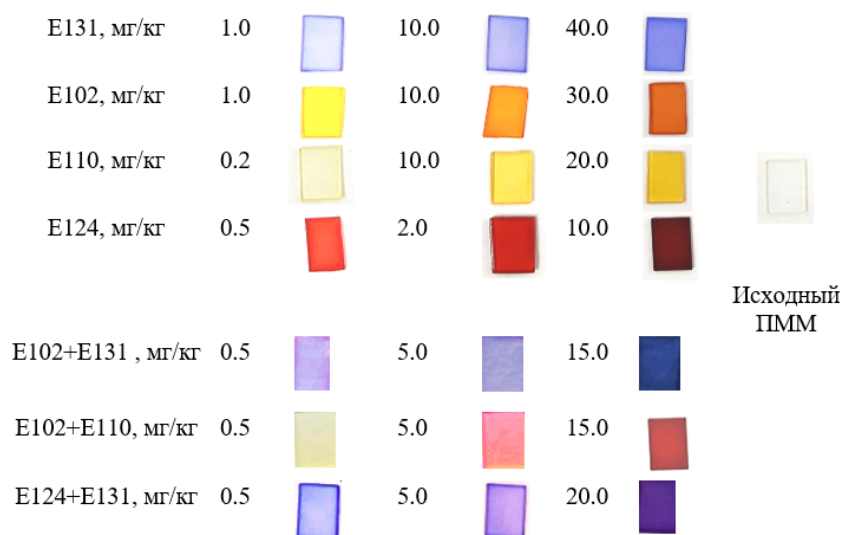


Рис. 1. Сканированные образцы ПММ при различных концентрациях (C , мг/кг) и комбинациях синтетических красителей: 1 – E131; 2 – E102; 3 – E110; 4 – E124; 5 – E102+E131 (черника); 6 – E102+E110 (гранат); 7 – E124+E131 (ежевика)

Перспективным методом является твердофазная спектрофотометрия, позволяющая сочетать сорбционное концентрирование и последующее фотометрическое определение непосредственно на поверхности или в объеме сорбента. В практике анализа наиболее удобны сенсоры основанные на оптических прозрачных полимерных полиметакрилатных матрицах, которые позволяют визуально наблюдать изменение окраски [3, 4]. В работе использованы доступные биокефиры и йогурты, приобретенные в г. Томск в 2019 г.

Использование пищевых синтетических красителей в молочной продукции связано с взаимодействием между их серу- и азотсодержащими группами и белками молочной основы. Для разрушения связей ассоциатов использован один из вариантов жидкостной экстракции *cloud point extraction* (CPE) метод, заключающийся в добавлении к образцу раствора ПАВ в гидрофильном растворителе [5]. Пробоподготовка методом CPE позволяет отделить красители от белковой матрицы и количественно перевести красители в надосадочную жидкость. После завершения в колбе формируется расслаивание компонентов,

причем краситель находится в жидкой фазе с ПАВ.

Изначально бесцветная прозрачная ПММ после экстракции красителей приобретает окраску, соответствующую их цвету или комбинации цветов (рис. 1).

Методика апробирована при определении СК в йогуртах и биокефирах, содержание красителей в анализируемых объектах находили прямой спектрофотометрией пластинок ПММ по градуировочным зависимостям, построенным с использованием стандартных растворов. Использование ПММ в качестве колориметрического сенсора для определения синтетических красителей E122, E124, E124 и E133, позволяет проводить визуальное полуколичественное определение красителей путем сравнения их окраски с цветометрической шкалой. Применение ПММ в качестве оптода для твердофазной спектрофотометрии позволяет проводить определение в диапазоне 0,2–40,0 мг/кг с пределом обнаружения 0,05 мг/кг. Определению указанных красителей не мешают компоненты пищевой матрицы и наличие взвешенных частиц в объекте анализа.

Список литературы

1. European Parliament and Council Directive №95/2/EC // OJ, 1995.– L.61.– 18.3.
2. Commission Directive 1999/21/EC // OJ, 1999.– L.91.– 7.4.
3. Dudkina A.A., Volgina T.N., Saranchina N.V., Gavrilenko N.A., Gavrilenko M.A // Talanta, 2019.– V.202.– P.186–189.

4. Yamjala K., Nainar M.S., Ramiseti N.R. // *Food Chem.*, 2016. – V.192. – P.813–824.
5. Heidarizadi E., Tabaraki R. // *Talanta*, 2016. – V.148. – P.237–246.

ТВЕРДОФАЗНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕТРАЦИКЛИНА

Дуонг Сан Ван

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glenke@tpu.ru

Антибиотики применяются в медицине, ветеринарии и в пищевой промышленности при консервировании и для обработки пищевых продуктов при их транспортировке. Тетрациклин определяют фотометрическими способами [1, 2], основанными на внесении в анализируемую пробу раствора хлорамина или гидроксида натрия. Недостатками данных способов являются низкая чувствительность, воспроизводимость и селективность, так как невозможно проводить определение в окрашенных растворах в присутствии других антибиотиков. Актуальным остается вопрос разработки методики определения тетрациклина, обладающей высокими метрологическими характеристиками и эффективностью, при возможно меньших затратах и простоте работы.

Перспективным методом является твердофазная спектрофотометрия на прозрачной полимерной матрице из полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля (ПММ), модифицированной ионами металлов. Это позволяет сочетать твердофазную экстракцию и последующее фотометрическое определение непосредственно в объеме ПММ [3, 4]. Пластины ПММ обрабатывали растворами Cu^{2+} и Fe^{3+} , после чего пластины приобретали цвет, как показано на рис. 1. Изменение цвета ПММ после контакта с раствором тетрациклина показано на рис. 2.

ПММ с иммобилизованными ионами Cu^{2+} и Fe^{3+} помещали в водный раствор тетрациклина с $\text{pH}=9-10$ в течение 60 минут при комнатной температуре, затем матрицу удаляли и высушивали кусочком фильтровальной бумаги. Пластины в растворах без антибиотика, но с введенными ионами металлов и компонентами органических матриц не меняют окраску, за исключением пластин с иммобилизованным в аммиачном растворе CuSO_4 . Таким образом, предложена полимерная аналитическая среда, в которой тетрациклин вступает в цветную реакцию с ионами $\text{Cu}(\text{II})$ и $\text{Fe}(\text{III})$ с визуально наблюдаемым хромогенным эффектом.

При $\text{pH}=9-10$, пластины с иммобилизованным CuSO_4 0,01 М меняют окраску до желто-зеленой при концентрации тетрациклина более 30 мг/л. Использование твердофазной спектро-

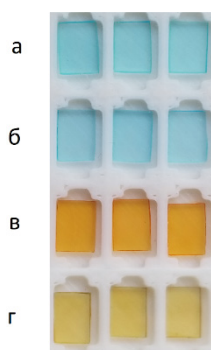


Рис. 1. ПММ после иммобилизации:
а) CuSO_4 ; б) $\text{CuSO}_4 + \text{NH}_4\text{OH}$;
в) FeCl_3 ; г) $\text{CuSO}_4 + \text{FeCl}_3$

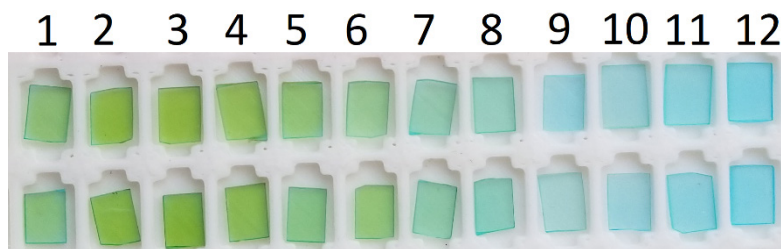


Рис. 2. ПММА с иммобилизованными в растворе сульфата меди(II) 0,01 М после контакта 60 мин в растворе образца тетрациклина, мг/л: 1 – 1 000; 2 – 500; 3 – 250; 4 – 125; 5 – 60; 6 – 30; 7 – 15; 8 – 7.8; 9 – 4.0; 10 – 2.0; 11 – 1.0; 12 – 0

метрии позволяет снизить предел обнаружения тетрациклина 7,8 мг/л (рис. 3).

Таким образом, впервые предложена методика визуального определения тетрациклина с использованием оптода из модифицированного полимерного материала на уровне 30 мг/л, что достаточно для бытового и лабораторного контроля содержания антибиотиков в рыбе, мясе, молоке и воде.

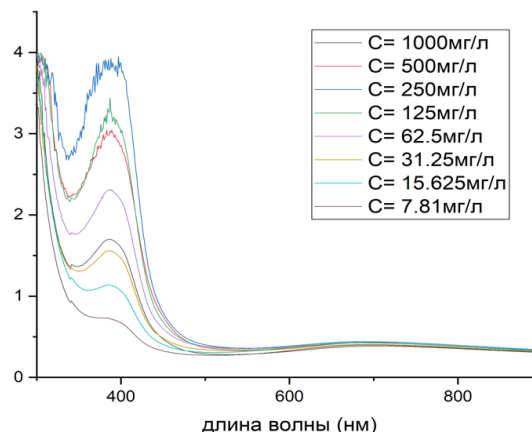


Рис. 3. Спектры поглощения ПММ с иммобилизованным CuSO_4 после контакта с раствором тетрациклина различных концентраций

Список литературы

1. Э.Р. Оскотская, Е.Н. Грибанов, М.Н. Калинин, Е.В. Митяева, Е.В. Панферова // *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*, 2016.– Т.57.– №5.
2. M.Q. Al-Abachi, H. Haddi, A.M. Al-Abachi. // *Analytica Chimica Acta*, 2005.– V.554.– P.184–189.
3. M. Ahmadi, T. Madrakian, A. Afkhami // *Talanta*, 2016.– V.148.– P.122–128.
4. M. Akhond, G. Absalan, H. Ershadifar // *Spectrochim. Acta*, 2015.– V.143.– P.223–229.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЙ ПЛАТИНЫ И РОДИЯ МЕТОДОМ КАЛИБРОВОЧНОЙ ПРЯМОЙ

А.В. Егошина¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова²

¹ОАО «Красцветмет»

630027, Россия, г. Красноярск, Транспортный проезд 1

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, A.Egoshina@krastsvetmet.ru

Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) является одним из высокочувствительных и экспрессных методов анализа. В зарубежной литературе количество работ по определению родия и платины методом ИВ очень мало. Причиной этого служит сложность процессов электроокисления осадков этих металлов в рабочей области потенциалов графитового электрода (ГЭ). При определении ионов платины (IV, II) и родия (III) путем электровосстановления ионов этих металлов до металла с последующим электроокислением осадка возникают определенные трудности. Это связано с тем, что процесс электроокисления осадков платины и родия протекает при потенциалах больше 1 В и перекрыва-

ется процессом выделения кислорода из воды. Поляризационные кривые, которые зависят от концентрации ионов платины (IV, II) и родия (III), наблюдаются только в том случае, если электроосаждение осадка проводить совместно с более электроотрицательным металлом в режиме «*in-situ*». Как правило, на поверхности электрода бинарные электролитические осадки из платины или родия и благородного металла представляют собой интерметаллические соединения (ИМС).

Целью данной работы было оценить возможность определения ионов платины (IV) или родия (III) по пикам селективного электроокис-

ления свинца из бинарных электролитических осадков с платиной или родием.

Экспериментальная часть

Вольтамперометрические измерения проводились с использованием анализатора ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск). Перемешивание анализируемого раствора осуществлялось за счет вибрации индикаторного электрода. Удаление кислорода из ячейки не осуществлялось. При работе применялась трехэлектродная система: индикаторный (рабочий) электрод – пропитанный парафином и полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ); электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные, заполненные 1 М раствором КСl.

Электрохимическая очистка проводилась путем поляризации рабочего электрода при потенциале 1,0 В в течение 60 секунд в 1 М растворе HCl (фоновый электролит). Все эксперименты по электроконцентрированию осадка свинец – родий и свинец – платина проводились в хлоридных средах (1 М HCl) в режиме недо-напряжения (–1 В) для электроосаждения ионов свинца (II) и на предельном токе электроосаждения ионов ртути (II), платины (IV) и родия (III) и платины (IV).

Результаты и их обсуждение

Изучение анодных пиков селективного электроокисления неблагородного компонента из бинарных электролитических осадков свинец–

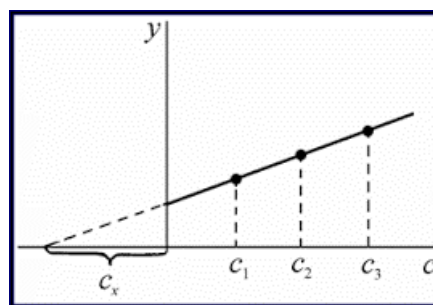


Рис. 1. Графический вариант метода добавок

родий и свинец–платина по критерию Семирана показало, что природа этих пиков адсорбционная. В этом случае калибровочная тока анодного пика от концентрации может представлять прямую, не проходящую через начало координат. Оценка содержаний компонента в этом случае будет содержать систематическую погрешность. В этих случаях оценку содержания компонента метрологически правильнее проводить по калибровочной прямой, используя метод добавок.

Задача аналитика выбрать такую функцию (у), изменение которой было бы пропорционально содержанию анализируемой пробы с добавками стандартного раствора. В качестве такой аналитической функции нами предлагается два способа: количество электричества, затраченного на селективное электроокисление неблагородного компонента из всех ИМС с родием ($y=Q$) или ток (или площадь под пиком платины) электроокисления свинца из ИМС с платиной.

Список литературы

1. Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K. Determination of Rh(III) by stripping voltammetry on a graphite electrode modified with lead //

Journal of Solid State Electrochemistry, 2018.– V.22.– №6.– P.1933–1939.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТНОГО ИНДИКАТОРНОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ (II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А.М. Захаркива

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, alex.zakharkiva@gmail.com

Производство никеля растет ежегодно в связи с возрастающими темпами промышленности. Никель обладает ценными свойствами, благо-

даря чему широко используется в производстве сплавов, катализаторов, аккумуляторов, а также в электротехнической промышленности. С дру-

гой стороны, данный элемент является токсичным металлом. Контроль за его содержанием в различных объектах проводят в аналитических лабораториях: химическими, физическими и физико-химическими методами анализа. Создание и внедрение в серийный анализ новых сенсорных систем является одним из перспективных направлений в аналитической химии.

Целью настоящей работы является изучение возможности применения углеродного композитного индикаторного электрода (УКЭ) для потенциометрического определения ионов никеля (II) в водных растворах.

Композитный углеродсодержащий электрод обладает рядом преимуществ, такими как малый размер, низкая себестоимость, высокая чувствительность и возможность модификации поверхности [1].

Потенциометрическое титрование проводилось на рН-/ионметре ИТАН (ТомьАналит). В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный ЭВЛ-1МЗ. Исследуемые растворы никеля готовили растворением навески соли $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ в дистиллированной воде с последующим последовательным разбавлением. Титрантом для проведения потенциометрического осадительного титрования служил раствор диэтилдитиокарбамата натрия ДДТК-На. Кривые титрования обрабатывали с помощью метода фрагментарной линеаризации Б.М. Марьянова, который позволяет с высокой точностью определять точку эквивалентности и другие физико-химические параметры системы [2].

В ходе эксперимента показана возможность потенциометрического определения ионов никеля (II) осадительным титрованием с диэтилдитиокарбаматом натрия с использованием УКЭ.

Данный титрант образует малорастворимые прочные комплексные соединения с определенным числом сульфид-образующих ионов [3]. Полученные кривые титрования имеют нисходящую форму с четкими большими скачками потенциала в области точки эквивалентности. Изучены факторы, влияющие на величину скачка потенциала кривой потенциометрического титрования ионов никеля (II). Этими факторами являются: кислотность среды, величина ПР образующегося осадка, концентрация потенциалоопределяющего иона и состав фонового электролита. Установили, что с увеличением концентрации раствора растет высота скачка титрования. Погрешность определения составляет до 25% для малых концентраций. Объяснение функциональной чувствительности к ДДТК-иону углеродного композитного твердого электрода УКЭ можно получить исходя из известных представлений об окислительно-восстановительной функции титранта. В растворе диэтилдитиокарбамата возникает окислительно-восстановительная пара окисленной и восстановленной форм реагента, в связи с этим индикаторный электрод проявляет окислительно-восстановительные функции. Исследованы и определены основные электродные функции УКЭ: диапазон линейности, время отклика и крутизна электродной функции. Оптимизированы условия определения ионов никеля (II) методом потенциометрического титрования с использованием углеродного композитного электрода в качестве индикаторного. В ходе работы установили оптимальный диапазон кислотности раствора, состав фоновых электролитов, диапазон рабочих концентраций и оценили влияние посторонних ионов.

Список литературы

1. Носкова Г.Н. *Твердые углеродсодержащие композитные электроды для определения элементов вольтамперометрическими методами: Автореф. Диссертация на соискание научной степени. Доктор химических наук.* – Томск: ТГУ, 2012. – 12 с.
2. Марьянов Б.М. *Метод линеаризации в инструментальной титриметрии.* – Томск: Изд-во. Том.ун-та, 2001. – 158 с.
3. Кузьминская Е.А., Шумар С.В. *Потенциометрическое определение некоторых тяжелых металлов с использованием твердых композитных электродов. / Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2015.*

РАЗРАБОТКА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АДЕНИНА ДЛЯ ОЦЕНКИ БЕЗОПАСНОСТИ СИСТЕМ

А.Б. Идришева

Научный руководитель – к.х.н, доцент К.В. Дёрина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, abi2@tpu.ru

Аденин представляет собой азотистое основание, аденин. Данное соединение играет значительную роль в организме человека, поскольку входит в состав ДНК и опосредованно регулирует ряд сигнальных путей в организме. Синтетические аналоги пуринов и пиримидинов применяются для лечения онкологических заболеваний, СПИДа и для подавления иммунного ответа при трансплантации органов. Онкологические заболевания представляют собой одну из самых главных проблем глобального здравоохранения. Сейчас высокая противоопухолевая эффективность и низкая токсичность для нормальных клеток являются двумя наиболее ценными характеристиками и целью любого противоопухолевого препарата. В ходе исследования [1] были изучены четыре нуклеозиды. Выявлено, что аденозин обладает самым сильным противоопухолевым эффектом. Кроме того, аденин может ингибировать рост клеток Bel-7402 и Hela в зависимости от дозы и времени. Сочетая его эффективность со стабильностью, аденин является перспективным кандидатом для противоопухолевого препарата.

Достижения молекулярной онкологии привели к созданию и внедрению новых противоопухолевых лекарств, называемых «таргетными». К таргетным относятся препараты, которые выборочно действуют на определенные мишени молекулярных путей, вовлеченных в процессы поддержания опухолевого роста. Ожидается, что таргетная терапия рака, будет более эффективной, а также безопасной для нормальных клеток, чем прежние виды лечения.

Для оценки безопасности систем доставки лекарственных средств наиболее часто применяются спектроскопические, спектрофотометри-

ческие методы анализа. Например, в исследовании [2] была оценена безопасность на живых тканях и лабораторных животных. В спектрофотометрических методах был исследован сигнал снижения аминокислот [3]. Несмотря на высокую точность определения и селективность, эти методы характеризуются высокой стоимостью оборудования и анализа. Поэтому наиболее перспективным методом предполагается применение электрохимических методов анализа. Главными достоинствами электрохимических методов анализа являются простота исполнения, широкий спектр возможностей в области миниатюризации. Задача количественного определения содержания аденина в различных объектах представляет интерес для аналитической химии. На основании сведений об исследованиях в области электрохимии нуклеиновых кислот основным препятствием является низкая чувствительность детектирования азотистых оснований в модельных средах, окисление которых протекает при высоких потенциалах и характеризуется низкой скоростью переноса электронов.

В данной работе в качестве метода определения аденина в модельных средах использовали простой в аппаратном оформлении, экспрессный и высокочувствительный метод вольтамперометрии. В ходе работы был получен сигнал электроокисления аденина при потенциале +1,2 В. Зависимость тока электроокисления аденина от концентрации в ячейке линейна в диапазоне от 0 до 10 ммоль • дм³. Также было выявлено, что рН фонового электролита влияет на получаемый сигнал. При кислотном и щелочном рН сигнал более слабый, чем при нейтральном. Был подобран оптимальный электролит, при котором сигнал наиболее выраженный.

Список литературы

1. M. Han, X. Cheng, Z. Gao, R. Zhao, S. Zhang *Inhibition of tumor cell growth by adenine is mediated by apoptosis induction and cell cy-*

cle S phase arrest // Oncotarget, 2017 Nov 7.– 8(55): 94286–94296.

2. B. Semete, L. Booyesen, Y. Lemmer, L. Kalombo, L. Katata, J. Verschoor, H.S. Swai *In vivo* evaluation of the biodistribution and safety of PLGA nanoparticles as drug delivery systems // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine* Volume 6, Issue 5, October 2010.
3. Z. Yu, L. Ma, S. Ye, G. Li, M. Zhang *Construction of an environmentally friendly octenylsuccinic anhydride modified pH-sensitive chitosan nanoparticle drug delivery system to alleviate inflammation and oxidative stress* // *Carbohydrate Polymers*, 2020.

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ЭРГОНОМИЧНОГО УГЛЕГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Д.Т. Исакова, Г.З. Нармаева, Э.Х. Исмаилов, С.Д. Аронбаев
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д.М. Аронбаев

Самаркандский государственный университет
diron51@mail.ru

В последние годы вольтамперометрический анализ с твердыми электродами существенно расширил сферу своего применения за счет развития методов определения микроконцентраций веществ неорганического и органического происхождения в различных объектах [1]. Это позволило вольтамперометрии достойно конкурировать с традиционными спектрофотометрическими и атомно-абсорбционными методами, а по экономичности даже превзойти их. Однако, при всем этом, основной проблемой электроаналитики остается возможность получения стабильного и воспроизводимого в выбранных условиях снятия вольтамперограммы аналитического сигнала. Поэтому успех вольтамперометрических измерений зависит от правильности выбора материала индикаторного электрода, его конструкции, величины и воспроизводимости аналитического сигнала [2].

Многими исследователями предлагаются различные конструкции индикаторных электродов на основе углеродсодержащих материалов [3–6]. Конструкции этих электродов и способы их изготовления, наряду с достижением положительного эффекта их применения в вольтамперометрическом анализе, не лишены и определенных недостатков, в первую очередь, связанных либо со сложностью изготовления, требующего дефицитных материалов и специального оборудования, либо удобством в эксплуатации и универсальностью.

Цель работы заключается в создании эргономичной конструкции индикаторного углеродсодержащего электрода и его апробации в вольтамперометрическом определении ряда веществ неорганического и органического происхождения.

Корпус электрода изготовлен из спектрального углеграфитового стержня, покрытого изоляцией, на конце которого расположена полость, заполненная электроактивным углеродсодержащим материалом. Характерными особенностями предлагаемого электрода является то, что изоляционная оболочка корпуса выполнена из термоусадочной трубки, а поверхность полости покрыта электролитическим способом токопроводящей металлической пленкой. Положительный эффект достигается за счет упрощения конструкции электрода, улучшения механической прочности, продления сроков эксплуатации, возможности объемной и поверхностной модификации с экономичным расходом реагентов-модификаторов.

В докладе приводятся примеры использования электрода, подвергнутого модификации поверхности ртутной, висмутовой пленкой [7] и объемной модификации нано- и микрочастицами диоксида марганца [8], при различных вариантах вольтамперометрии для определения ионов тяжелых металлов, перекиси водорода, рибофлавина (витамина В₂).

Список литературы

1. Будников Г.К., Евтюгин Г.А. Майстренко В.Н. *Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине.* – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. – 416 с.

2. *Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца.* – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 326 с.
3. Патент Руз №04712. Угольно-пастовый электрод / М.М. Табачников, С.В. Олихова, А.М. Геворгян, Э. Жожжун. 7G01 №27/30 ИНДР 9900590.1 // *Расмий ахборотнома*, 2001. – №2(34). – С.62–63.
4. Патент РФ №12862 на полезную модель. Электрод для вольтамперометрического анализа / Б.Ф. Назаров, В.И. Чернов, Ю.А. Иванов. G01N 27/48. Опубликовано: 10.02.2000.
5. Авторское св. СССР №1315884 Угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа / А.М. Трошенков, А.И. Камнев. G01N 27/48. Оpubл. 07.06.1987. Бюл. 21.
6. Патент RU 2541798 C1. Способ приготовления индикаторных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов, для вольтамперометрического анализа органических соединений / Белова К.А., Лапин И.Н., Светличный В.А., Шабалина А.В. Оpubл. 20.02.2015. Бюл. №5.
7. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Углеродсодержащие экологически чистые электроды, модифицированные висмутом для вольтамперометрического анализа // *Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн.*, 2018. – №5(45). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5181> (дата обращения: 05.05.2018).
8. Аронбаев С.Д., Нармаева Г.З., Аронбаев Д.М. Application of a composite MnO₂/C electrode for voltamperometric determination riboflavin in pharmaceutical preparations // *Авиценна*, 2019. – №41. – С.4–9.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЛЮМИНОФОРОВ НА МИКРОФЛОРУ КИШЕЧНИКА

Р.С. Казачек

Научный руководитель – доцент К.В. Дёрина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kazachek-roman@mail.ru*

С конца 90-х годов синтетические красители активно применяются в качестве люминофоров для оценки качества пищевой продукции [1], поскольку изменение окраски напрямую связано со старением продукта и, как следствие, со смещением пика флуоресценции. Кроме того, применение синтетических красителей позволяет «визуализировать» запах продукта. Тем не менее, синтетические красители обладают канцерогенностью, способны оказывать негативное влияние на флору желудочно-кишечного тракта (ЖКТ), нервную систему, а также провоцировать различные по силе аллергические реакции. Следовательно, постоянно ведется поиск новых люминофоров, позволяющих определять качество пищевых продуктов и обладающих меньшим негативным влиянием на организм человека.

Как правило, оценку влияния красителей на флору ЖКТ осуществляют с применением лабораторных животных, в частности мышей, или с использованием непосредственно живых тканей. Данные методики оценки безопасности красителей трудоемки и, кроме того, обладают сниженными метрологическими характеристи-

ками. В данной работе предлагается применение известной методики оценки влияния антибиотиков на флору ЖКТ флуориметрическим способом [2].

В качестве объекта исследования выступали новые неорганические люминофоры, полученные путем горения микронных порошков металлов. Получаемые люминофоры отличаются высокой стабильностью, чувствительностью и относительная безопасность для организма. В связи с чем, требуется проведения оценки их влияния, в частности, на флору ЖКТ. Известно, что сигнал флуоресценции бактерий соответствует флуоресценции бактериального клеточного метаболита никотинамидадениндинуклеотида в восстановленной форме (NAD_{RED}), что и положено в основу способа [9]. Ранее установлено, что NAD_{RED} производится нормальной микрофлорой кишечника, которая на 90% состоит из лактобактерий. Снижение интенсивности сигнала флуоресценции NAD_{RED} позволяет судить о влиянии предлагаемого люминофора на жизнеспособность лактобактерий и, как следствие, безопасности вещества.

Поскольку люминофоры представляют собой впервые синтезированные вещества, первым этапом работы стал подбор растворителя. Установлено, что вследствие высокой стабильности получаемых люминофоров, получаемые вещества плохо растворимы в воде; практически нерастворимы в органических растворителях (ацетоне, ДМФА, ДМСО, ацетонитриле, этиловом и метиловом спиртах), а также в кислотах различной природы (соляной, серной, муравьиной). Тем не менее, показано, что предложенные составы хорошо растворяются в 10% растворе уксусной кислоты, что соответствует концентрации столового уксуса.

В качестве объекта исследования применялась суспензия лактобактерий, которая готовилась посредством растворения содержимого ампулы препарата «Лактобактерин сухой» производства ФГУП НПО «Микроген» в 25 мл раствора уксусной кислоты (содержание кислоты в воде составляло 10%). Таким образом, содержание бактерий в приготовленном растворе составляло $2 \cdot 10^9$ КОЕ.

Полученная суспензия характеризовалась повышенной мутностью, в связи с чем, применялось разбавление в 10 раз. Для полученной разбавленной суспензии записывались спектры флуоресценции при длине волны возбуждения 340 нм и длине волны регистрации 380 нм. Проводилась оценка стабильности лактобактерий в 10% растворе уксусной кислоты посредством инкубирования суспензии в течение 12, 24 и 48 часов. Показано, что присутствие в суспензии обозначенного количества уксусной кислоты влияния на рост лактобактерий не оказывает. После чего, в кювету с суспензией лактобактерий вносился раствор люминофора с концентрацией 0,1 М, объем аликвоты составлял 20 мкл. Полученный раствор инкубировали в течение 24 часов, затем записывали спектры флуоресценции. Установлено, что на полученный сигнал флуоресценции NAD_{RED} предлагаемые люминофоры не оказывают. Таким образом, данные составы могут применяться для контроля качества пищевых продуктов.

Список литературы

1. Habibagahi A, Mebarki Yo, Sultan Ya, Crutchley RJ Luminophore charge effects in water-based oxygen sensor films. – *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2011. – 225. – 88–94.
2. Бульчева Е.В., Короткова Е.И., Тимофеева Е.В. Исследование влияния антибиотиков на микрофлору желудочно-кишечного тракта методом флуориметрии. *Химико-фармацевтический журнал*, 2016. – 50. – 44–46.

ВЛИЯНИЕ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ФОТОАКТИВАЦИЮ ПЕРОКСИДАЗЫ

К.В. Конарчук, С.Р. Измайлова, О.В. Вяткина
Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Вяткина

Таврическая академия «КФУ имени В.И. Вернадского»
295007, Россия, г. Симферополь, пр-т Академика Вернадского 4, oksana_vyatkina@list.ru

Современный уровень экологической нагрузки обуславливает повышенный интерес к исследованиям в области разработки новых фотокатализаторов, эффективных в процессах очистки водных систем от экопolutантов и экотоксикантов. В настоящее время, в качестве фотокатализаторов наиболее широко применяются диоксид титана и другие гибридные материалы на его основе. Иногда в их состав входят ферменты и ферментоподобные структуры. Растительные пероксидазы – оксидоредуктазы с широким субстратным спектром. Известно, что данный фермент способен активироваться, как и диоксид титана, световыми волнами опре-

деленной энергии [1]. Поэтому получение гибридного материала на их основе представляет реальный практический интерес, как и изучение его каталитической активности относительно фенольных субстратов, которые известны своим токсическим действием на экосистемы. Поэтому целью нашей работы было изучение влияния иммобилизации на диоксиде титана и воздействия УФ излучения на активность пероксидазы хрена по фенолу.

Иммобилизацию пероксидазы на TiO_2 проводили методом сорбции, предварительно определив оптимальные условия получения гибридного материала с максимальной активностью

Таблица 1. Состав модельных окислительных систем в зависимости от цели исследования (время экспозиции $\tau = 10$ мин.)

№	Состав системы							
	катализатор, содержание П	C_6H_5OH моль/л	H_2O_2 моль/л	TiO_2 (0,5 г)	УФ λ 257–400 нм			
I	$\frac{П}{C(П) = 7 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-6} M}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$	0,5	+			
II	$\frac{П}{n(П) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ моль}}$	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$		–		–		
III	$\frac{П + TiO_2}{n(П) = 2,5 \cdot 10^{-12} \text{ моль}}$					+		
IV		$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-7}$						–
V								+

стью. Для изучения кинетических параметров окисления фенола были созданы модельные системы табл. 1, включающие в себя: субстрат восстановитель – перекристаллизованный фенол (чда, производитель: «ВИТАХИМ»), окислитель – H_2O_2 («РОСБИО») стандартизованный, катализатор – TiO_2 («Crimea TiOx-271»), нативную пероксидазу (П) («Budapest Hungary», RZ 0,6) и фермент иммобилизованный на диоксиде титана (П+ TiO_2).

Для определения концентрации фенола использовали реакцию образования окрашенного соединения с 4-аминоантипирином в присутствии гексацианоферрата(III) калия в щелочной среде. Продукт определяли фотоколориметрически ($\lambda = 470$ нм) [2]. Концентрации фермента устанавливали фотоколориметрически ($\lambda = 400$ нм). Состав модельных систем представлен в табл. 1.

По данным сорбционных исследований были рассчитаны степени связывания фермента подложкой TiO_2 из растворов разных концентраций, а также установлен полимолекулярный характер сорбции. После выделения из сорбционных систем, активность иммобили-

зованной пероксидазы определяли по начальным скоростям окисления фенола (система I). Установлено, что максимальной активностью обладает ферментный препарат с удельным количеством фермента $1,12 \cdot 10^{-11}$ моль/г. ($A = 9,8 \cdot 10^5$ моль \cdot мин $^{-1} \cdot$ г $^{-1}$)

Определены кинетические параметры каталитического окисления фенола в системах с пероксидазой хрена (II) и гибридным катализатором на ее основе с соответствующим содержанием фермента (IV). Эксперимент показал увеличение эффективной константы скорости окисления фенола ($\kappa_{эф}$, мин $^{-1}$) в 10 раз, и уменьшение на порядок константы Михаэлиса, что свидетельствует о повышении избирательности катализатора и активации фермента вследствие его иммобилизации на TiO_2 .

В системах (III, V) установлен факт фотоактивации фермента в водном растворе УФ излучением ($\kappa_{эф(III)}/\kappa_{эф(II)} = 5,3$) и синергетическое действие компонентов в гибридной фотоактивной системе пероксидаза/ TiO_2 ($\kappa_{эф(V)}/\kappa_{эф(III)} = 11$). При воздействии на системы УФ-излучения константа Михаэлиса увеличивается, следовательно, избирательность фермента уменьшается.

Список литературы

1. Чупахина Г.Н. Система аскорбиновой кислоты растений. Калининград, 1997.– 127 с.
2. Лурье Ю.Ю. Химический анализ производственных сточных вод.– М.: Химия, 1974.– 336 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭНАЛАПРИЛА МАЛЕАТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Е.А. Крайнюкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.И. Липских

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eak75@tpu.ru

Эналаприла малеат в настоящее время известен как гипотензивный и кардиопротекторный препарат, который применяется при различных заболеваниях сердечно-сосудистой системы [1]. Как и любая другая фармакологически активная субстанция, данный препарат имеет некоторые противопоказания и ограничения по применению. Стоит учитывать, что этот ингибитор АПФ может оказывать тератогенное действие на плод, а его передозировка может вызывать снижение артериального давления вплоть до такого цереброваскулярного заболевания как инфаркт миокарда [2]. Поэтому актуальным становится разработка простых и чувствительных аналитических процедур для определения эналаприла с целью контроля качества лекарственных средств.

В данной работе для определения эналаприла малеата в буферном растворе Бриттона Робинсона (БР) на стеклоглеродном электроде (СУЭ) по отношению к хлорид-серебряному электроду (ХСЭ) сравнения использовалась вольтамперометрия с линейной разверткой потенциала. В качестве вспомогательного электрода использовался хлорид-серебряный электрод. 200 мкл 0,01 ммоль/л водного раствора лекарственного средства добавляли в электрохимическую ячейку, содержащую 10 мл буферного раствора Бриттона-Робинсона, и получали вольтамперные кривые в диапазоне потенциалов 0,8–1,7 В при различных значениях рН. Как показано в таблице 1, потенциал пика окисления эналаприла малеата незначительно сдвигается с увеличением рН. В то же время рН сильно влияет на ток пика. Наиболее подходящим рН для окисления субстанции составил 6,0.

Кроме того было исследовано влияние потенциала и времени накопления вещества на электроде и скорости сканирования потенциала. Показано, что максимальный ток окисления наблюдается при следующих условиях: $E_{\text{нак}} = -0,8$ В; $t_{\text{нак}} = 20$ с; $v = 100$ мВ/с.

Все последующие эксперименты проводились при подобранных рабочих условиях.

Определение эналаприла малеата проводили при рН 6,0 с использованием вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала в дифференциальном режиме. Значения токов пика были линейно пропорциональны концентрации субстанции в широком диапазоне от 0,3 до 5,6 мкмоль/л с пределом обнаружения 0,1 мкмоль/л (рисунок 1).

Таблица 1. Влияние рН на ток пика окисления и потенциал эналаприла малеата в буфере Бриттона-Робинсона

рН	I, мкА	E, В
2,0	1,3	1,41
4,0	5,8	1,38
6,0	10,7	1,35
7,0	5,8	1,35
8,0	4,6	1,34
10,0	3,2	1,32

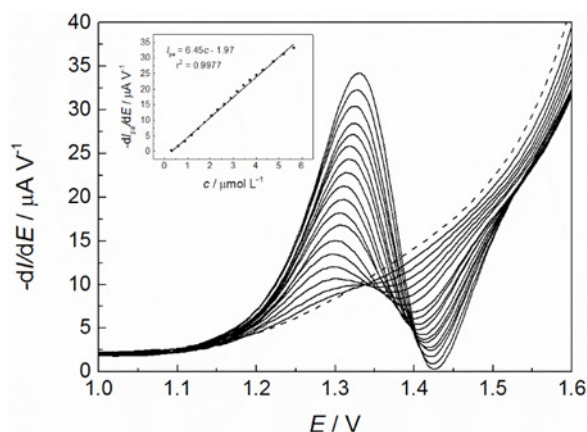


Рис. 1. Зависимость тока электроокисления ЭМ от концентрации в буфере БР рН 6,0 на СУЭ относительно ХСЭ (1 моль/л KCl); скорость сканирования потенциала 100 мВ/с

Список литературы

1. E. Mehmeti, D.M. Stanković, K. Kalcher. *Anal. Bioanal. Electrochem*, 2017.– 8.– 1000.
2. de Moura Leão M. F. et al. *Environ. Toxicol. Pharmacol*, 2018.– 63.– 1.

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЛЬДОНИЯ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

В.П. Крюковский

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asmint@mail2000.ru

Мельдоний (3-(2,2,2-триметилгидразиний) пропионата дигидрат) является структурным синтетическим аналогом γ -бутиробетаина. Мельдоний характеризуется адаптогенным антиангинальным, антигипоксическим, кардиопротективным, метаболическим эффектами [1]. Определение концентраций мельдония в пробах мочи нужно в допинг-контроле, т.к. препарат мельдоний был отнесен к допингу класса s-4 (Гормоны, модуляторы метаболизма) допингового списка. Был запрещён у спортсменов к употреблению в соревновательный и вне соревновательный период [2].

Из литературных данных известны предложенные методики хроматографического определения мельдония в биологических объектах [3, 4], которые обеспечивают селективность и чувствительность определения аналитов в сложных матрицах при низкой степени пробоподготовки «dilute and shoot».

Мной была поставлена цель разработать способ определения мельдония в биологических объектах методом вольтамперометрии на модифицированных углеродсодержащих электродах.

Регистрация вольтамперограмм осуществлялась на СТА вольтамперометрический комплекс (ТУ 4215-001-20694097-98, ООО «ИТМ») с применением трехэлектродной системы детектирования. Были использованы индикаторные графитовые электроды (ГЭ), с рабочей поверхностью диаметр, которой 4 мм².

Электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод (ХСЭ), заполненный раствором хлорид калия 1 М. Модификатор – раствор золота с концентрацией 100 мг/дм³.

Предварительно была изучена собственная ОВ способность мельдония на СУЭ путем снятия ВАМ. Способность к восстановлению

мельдония зависит от материала электрода и состояния его поверхности. При использовании графитового с предварительной модификацией Au в режиме «in situ» был получен устойчивый сигнал мельдония.

Исследовано влияние на аналитический сигнал мельдония рН фонового электролита. Проведенные эксперименты показали, что аналитический сигнал мельдония устойчиво наблюдается при рН 9,0–9,3 в щелочных растворах буферного раствора Бриттона-Робинсона. Изучение влияния рН на аналитический сигнал мельдония проводилось с помощью буферных растворов Бриттона-Робинсона в интервале значения рН от 3 до 12. Установлен диапазон определяемых концентраций при вольтамперометрическом определении мельдония на золото-графитовом электроде – от 10⁻⁸ до 10⁻³ моль/л., что позволяет разработать методику его содержания в биологических жидкостях (моче). Для апробации методики использовались анализы образцов мочи спортсменов (мужчин) в возрасте от 20 до 30 лет. Считаем использование мочи в качестве анализируемого объекта более предпочтительным, чем использование плазмы крови в качестве анализируемого объекта так как отбор крови и дальнейшее получение плазмы, представляют собой инвазивную процедуру сопровождающаяся стрессом и требующую привлечение квалифицированного медицинского персонала, в свою очередь отбор мочи является неинвазивной процедурой

Учитывая преимущества данного метода, в перспективе можно осуществить разработку и внедрение скрининговых протоколов на всех этапах подготовки спортсмена во внесоревновательный и соревновательный период для обеспечения качественного и экспрессного допингового контроля.

Список литературы

1. Инструкции по применению препарата «Милдронат».
2. <https://www.wada-ama.org/en/resources/science-medicine/meldonium-notice>, reached May 2016.
3. Определение концентраций мельдония в моче человека методом ВЭЖХ с тандемным масс-спектрометрическим детектированием / А.А. Азарян, и др. // Журнал аналитической химии, 2017.– Т.72.– №10.– С.885–889.
4. Определение мельдония, в плазме крови методом ВЭЖХ с масс-селективным детектированием.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОСАДКОВ РОДИЯ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е.А. Курцевич¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова²

¹Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, katyacha95@mail.ru

Практически ни одна из современных работ, посвященных изучению структуры поверхности, ее свойств и влиянию на те, или иные явления, не обходится без микроскопических исследований (физический метод исследования поверхности). Особенно хорошо зарекомендовала себя в этой области атомно-силовая микроскопия со своими специфическими методиками определения свойств поверхности. Однако у этого метода есть один главный и неоспоримый недостаток: все микроскопические исследования дают информацию об определенных (отдельных) локальных участках. Для оценки свойств поверхности электролитического осадка необходимо использовать интегральные методы, такие как вольтамперометрические или хронопотенциометрические.

Целью данной работы было оценить поверхность свежесоздаваемых осадков родия вольтамперометрическим методом по пикам селективного электроокисления свинца из бинарного электролитического осадка свинец-родий, осажденного на поверхность графитового электрода (ГЭ).

Вольтамперометрические измерения проводились с использованием анализатора ТА-4 (НПП «Томьаналит», г. Томск). Перемешивание анализируемого раствора осуществлялось за счет вибрации индикаторного электрода. Удаление кислорода из ячейки не осуществлялось. При работе применялась трехэлектродная система: индикаторный (рабочий) электрод – пропи-

танный парафином и полиэтиленом графитовый электрод (ГЭ); электроды сравнения и вспомогательный – хлорсеребряные, заполненные 1 М раствором КСl.

Обновление поверхности проводилось электрохимическим и механическим путями после каждого измерения. Электрохимическая очистка проводилась путем поляризации рабочего электрода при потенциале 1,0 В в течение 60 секунд в 1 М растворе HCl (фоновый электролит). Все эксперименты по электроконцентрированию осадка свинец – родий проводились в хлоридных средах (1 М HCl) в режиме недонапряжения (–1 В) для электроосаждения ионов свинца (II) и на предельном токе электроосаждения ионов родия (III). Потенциал недонапряжения для свинца выбран с целью уменьшить количество восстанавливаемого водорода, так как при потенциале, соответствующем предельному току электроосаждения свинца (–1,5 В), происходит, катализируемый присутствием ионов $[RhCl_6]^{3-}$, процесс разложения воды с выделением водорода на активных центрах родия.

Из литературных данных [1] известно, что при электроосаждении осадка свинец-родий в режиме *in situ* на поверхности ГЭ формируются осадки, представляющие собой интерметаллические соединения (ИМС) свинец-родий, состава $RhPb_4$. При смещении потенциала в анодную область происходит селективное электроокисление только неблагородного компонента (свинца). На вольтамперной кривой наблюдается несколько

анодных пиков электроокисления свинца из разных по составу ИМС, формируемых в процессе ступенчатого окисления свинца из разных ИМС. На оставшихся нерастворенных осадках родия происходит сорбция ионов водорода (специфические свойства родия), поэтому на вольтамперных кривых наблюдаются пики электроокисления водорода на осадках родия, которые тоже можно использовать для оценки площади осадков родия. Данные оценки площадей под пиками селективного электроокисления свинца под всеми ИМС позволяют оценить площадь электро-

литических осадков родия. Заполнение осадков родия свинцом происходит только до монослоя, потому на зависимости площади под анодными пиками селективного электроокисления свинца из бинарного сплава с родием наблюдается предел. Значения площадей электролитических осадков родия, определенные вольтамперометрически, коррелируют с результатами расчета площадей родиевых центров, рассчитанных по пику электроокисления адсорбированного на осадках родия водорода.

Список литературы

1. *Kolpakova N.A., Oskina Y.A., Sabitova J.K. // Journal of Solid State Electrochemistry, 2018.– V.22.– №6.– P.1933–1939.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИОЛОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ ФЕРМЕНТНОГО БИОСЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБАРИЛА

М.А. Малова, А.С. Гашевская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, asg30@tpu.ru, mma24vip@bk.ru*

Проблема определения остатков пестицидов в пищевых продуктах, питьевой воде и почве на сегодняшний день стоит актуальной. Даже незначительное содержание пестицидов в продуктах питания, воде и почве может нанести значительный вред здоровью человека. Поэтому мониторинг этих остатков представляет собой один из наиболее важных шагов по минимизации потенциальных опасностей для жизни не только человека, но и животных.

По литературным источникам, в основном, пестициды определяют при помощи хроматографических методов анализа, таких как газовая и жидкостная хроматография [1]. Основными недостатками данных методов является высокая стоимость оборудования, длительность анализа, а также необходимость квалифицированного персонала.

Карбаматы – группа пестицидов, производные карбаминовой кислоты. Известно, что при действии карбаматов на организм наблюдаются признаки гипоксии и поражения центральной нервной системы [2]. Объектом исследования

является карбарил, который входит в группу карбаматов и активно используется в сельском хозяйстве, поскольку активно борется с вредителями и имеет низкую стоимость.

Существуют прямые и косвенные методы электрохимического определения карбарила. Однако, прямые способы определения карбарила имеют ряд недостатков: сложная пробоподготовка, недостаточная селективность и чувствительность, в связи с этим сейчас активно развиваются методы с использованием ферментных биосенсоров.

В данной работе исследованы электрохимические свойства глутатиона (GSSG) методом катодной вольтамперометрии. Известно, что карбарил является ингибитором ферментной реакции глутатион-S-трансферазы с участием глутатиона в качестве продукта реакции. В связи с этим в работе подобраны рабочие условия регистрации сигнала GSSG на золотоуглеродсодержащем электроде.

Все необходимые эксперименты проводились на вольтамперометрическом анализаторе

ре TA-Lab (производство НПП «Томьаналит» г. Томск).

Регистрируемые катодные вольтамперограммы в виде волн, преобразовывали в режиме первой производной $dI/dE - E$, где аналитические сигналы наблюдались в форме пиков.

В качестве фонового электролита использовали буферный раствор $pH=9,18$ с добавлением сульфата натрия (4 М) для удаления кислорода из электрохимической ячейки. В качестве вспомогательного и электрода сравнения использовали хлоридсеребряные электроды. Рабочим электродом был выбран золотоуглеродсодержащий электрод. Модификация рабочего электрода частицами золота приводит к повышению чувствительности определения глутатиона и карбарила в модельных растворах из-за возможного

увеличения площади электроактивной поверхности электрода.

Сигнал восстановления GSSG наблюдался в диапазоне потенциалов от $-2,0$ до $+0,2$ В при $v=100$ мВ/с.

Линейный диапазон тока восстановления GSSG от его концентрации в растворе наблюдался в пределах от $0,2 \cdot 10^{-6}$ до $0,7 \cdot 10^{-6}$ М, предел обнаружения составлял $0,48-10^{-7}$ М.

Кроме того, в работе изучено влияние мешающих факторов на аналитический сигнал GSSG. Выявлено, что такие вещества как этиловый спирт с концентрацией 96% не влияет на аналитический сигнал GSSG.

Таким образом, подобранные рабочие вольтамперометрические условия могут быть рекомендованы для определения карбарила с использованием ферментной реакции.

Список литературы

1. Alamgir Zaman Chowdhury M, Fakhruddin A.M, Nazrul Islam M, Moniruzzaman M, Gan S.H, Khorshed Alam M. (2013). Detection of the residues of nineteen pesticides in fresh vegetable samples using gas chromatography–mass spectrometry. *Food Control.* – 34.– 457–465.
2. Çelebi M.S., Oturan N., Zazou H., Hamdani M., Oturan M.A. (2015). Electrochemical oxidation of carbaryl on platinum and boron-doped diamond anodes using electro-Fenton technology. *Separation and Purification Technology.* – 156.– 996–1002.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ЭКСТРАКТОВ РАСТЕНИЙ ФЛОРЫ СИБИРИ МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Е.И. Михневич, А.С. Гуменюк

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.А. Воронова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, oaa@tpu.ru

В настоящее время известно, что нарушения в регуляции свободнорадикальных процессов приводят к нарушению нормального метаболизма в организме человека.

Многие экстракты лекарственных растений обладают антиоксидантными свойствами. Поэтому их можно использовать в составе современных биологически активных добавок для фармакологической коррекции оксидативного стресса. В связи с этим одной из важных задач современной медицины является поиск источников природных биоантиоксидантов.

Целью данной работы являлось определение антиоксидантной активности водорастворимых экстрактов из различных лекарственных растений флоры Сибири, произведенных ком-

панией ООО «Вистерра» методом вольтамперометрии в трех используемых концентрациях (0,1%, 1,0% и 10%). Объектами исследования служили сухие, густые и термически высушенные экстракты чаги и плодов черники, облепихи, клюквы, шиповника.

Растения проявляют антиоксидантные свойства благодаря биологически активным веществам (БАВ) полифенольной природы. Флавоноиды – это многочисленная группа полифенольных соединений, которая подразделяется на такие классы как антоцианы, катехины, изофлавоны, флавоны, флавонолы и флавононы

Данные соединения активны в отношении кислорода и его активных форм: синглетного кислорода, супероксид-радикала, гидроксил-ра-

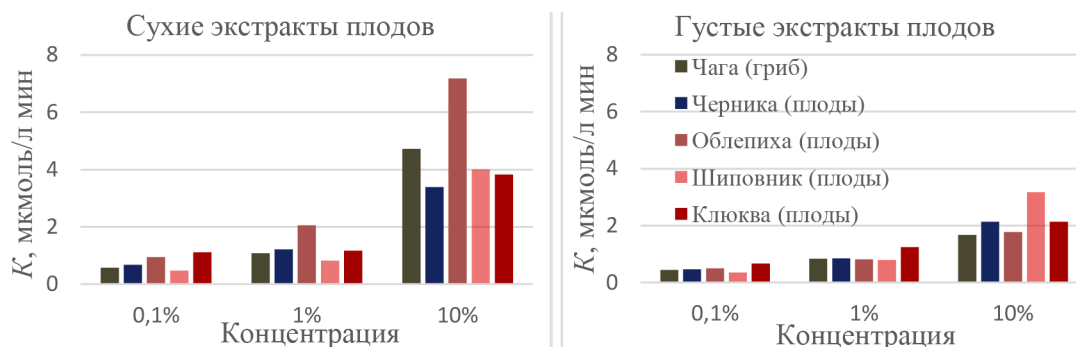


Рис. 1. Антиоксидантная активность сухих и густых экстрактов чаги и плодов ягод флоры Сибири

дикала и других. Флавоноиды способны поглощать свободные радикалы, выступая донорами атомов водорода и делая радикалы неактивными. Также флавоноиды могут взаимодействовать с различными антиоксидантными ферментами или хелатировать железо и медь, устраняя причинный фактор для развития свободных радикалов. Кроме того флавоноиды способны ингибировать ферменты, ответственные за выработку супероксид-радикала, такие как ксантиноксидаза и протенкиназа, что приводит к снижению окислительного стресса.

В работе антиоксидантную активность экстрактов определяли, используя метод катодной вольтамперометрии, в частности процесс электровосстановления кислорода ($\text{ЭВ}\text{O}_2$). Методика эксперимента заключалась в съемке вольтамперограмм $\text{ЭВ}\text{O}_2$ в области потенциалов от 0,0 до $-0,7$ В на анализаторе «ТА-2», с индикаторным ртутно-пленочным электродом, хлорид-серебряным электродом сравнения и хлорид-серебряным вспомогательным электродом. В качестве фонового раствора для исследования выбран фосфатный буферный раствор с pH 6,86.

Предполагается, что антиоксиданты, имеющие восстановительную природу, реагируют с кислородом и его активными радикалами, что отражается в уменьшении катодного тока $\text{ЭВ}\text{O}_2$. Степень уменьшения тока $\text{ЭВ}\text{O}_2$ являлась пока-

зателем антиоксидантной активности исследуемого экстракта (K , $\mu\text{моль/л}\cdot\text{мин}$).

Как видно, все изученные экстракты в большей или меньшей степени проявили антиоксидантную активность, что обусловлено сложным разнообразным составом БАВ полифенольной природы. Сухие экстракты показали большую антиоксидантную активность по сравнению с густыми экстрактами тех же растений. Предполагается, что это связано с большим содержанием воды и соответственно меньшим содержанием БАВ антиоксидантной природы в одной и той же массе образца. В термически высушенных экстрактах антиоксидантная активность меньше, чем те же самых сухих экстрактов. Это может быть связано с частичным разрушением БАВ при высоких температурах.

Выявлено, что экстракты чаги, плодов облепихи и шиповника, изготовленные компанией ООО «Вистерра», лучше всего подходят для создания биологически активных добавок для нормализации обмена веществ, а так же для профилактики и лечения ряда заболеваний, вызываемых свободно-радикальными процессами в живом организме.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ЧНФ в рамках научного проекта №19-53-26001.

ПОДГОТОВКА ПРОБ МОЛОКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЙ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОРЕЗА

А.В. Моисеева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Е.И. Сметанина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, moiseevaav@mail.ru

В связи с наличием проблемы антимикробной резистентности, установлены повышенные требования к контролю остаточных количеств

антибиотиков в пищевой продукции и продовольственном сырье. Регламентированные методики определения антимикробных препаратов

(ИФА, ВЭЖХ-МС) требуют сложной пробоподготовки и являются достаточно дорогостоящими [1]. Метод капиллярного электрофореза (КЭ) имеет высокую эффективность разделения, незначительное время анализа [2] и, поэтому, представляется более перспективным для осуществления рутинного контроля молочной продукции.

В ходе разработки методики определения антибиотиков в молоке методом КЭ необходимо решить ряд задач связанных с пробоподготовкой и выбором условий детектирования.

Исследования проводились на приборе «Капель-105М» («Люмэкс», г. Санкт-Петербург), при следующих условиях анализа: положительная полярность источника напряжения, капилляр внутренним диаметром 75 мкм (эффективная длина 50 см), рабочий буфер, содержащий 10 мМ тетрабората натрия, длина волны детектирования 200 нм.

На данном этапе представлены результаты исследований молока различных производителей с жирностью 1,5 и 2,5%.

На рис. 1(а) показана электрофореграмма (ЭФГ) молока, полученная при данных условиях анализа. Зарегистрированные максимумы на ЭФГ представляют собой белки [3, 4], которые находятся в той же области детектирования, что и антибиотики, мешая их определению.

Для удаления белков были использованы соляная кислота и аммоний сернокислый, т.к.

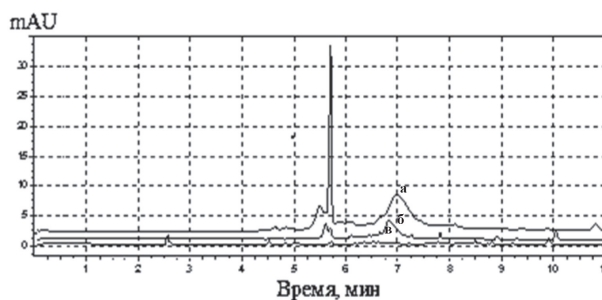


Рис. 1. Электрофореграммы проб молока: а) молоко 1,5%, б) после осаждения белков 1 М HCl, в) после осаждения 1 М HCl и насыщенным раствором аммония сернокислого

эти вещества при детектировании в заданных условиях не дают пиков в области регистрации антибиотиков.

Анализ полученных ЭФГ проб молока показал, что воздействие соляной кислоты приводит к осаждению большей части белков, главным образом казеинов (рис. 1(б)). Дальнейшее осаждение белков с использованием насыщенного раствора аммония сернокислого (рис. 1(в)), позволяет очистить молочную сыворотку и от других белков, присутствующих в пробе (β -лактоглобулин, α -лактальбумин, лактоферрин и другие белки) [3].

Таким образом, в данной работе предложен метод осаждения белков в молоке и молочной сыворотке, который может быть использован в качестве пробоподготовки при разработке методики определения антибиотиков методом капиллярного электрофореза.

Список литературы

1. О максимально допустимых уровнях остатков ветеринарных лекарственных средств (фармакологически активных веществ), которые могут содержаться в переработанной пищевой продукции животного происхождения, в том числе в сырье, и методиках их определения. Решение Коллегии ЕЭК от 13.02.2018 №28. – [Электронный ресурс]. – URL: <http://docs.cntd.ru/document/556522984> [дата обращения 20.02.2020].
2. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель». – СПб.: Веда, 2006. – 212 с.
3. Горбатова К.К. Биохимия молока и молочных продуктов. – СПб.: ГИОРД, 2010. – 336 с.
4. Scott R. Bean, George L. Lookhart // *Electrophoresis*, 2001. – V.22. – P.4207–4215.

ЭКСПРЕССНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМОКСИЦИЛЛИНА В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЛАНАРНЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ

Р.К. Мурсалов, А.И. Воеводина, Е.Г. Кулапина
 Научный руководитель – д.х.н., профессор Е.Г. Кулапина

Саратовский национальный исследовательский университет имени Н.Г. Чернышевского
 410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская 83, ruslan.mursalov2011@yandex.ru

Антибиотики обладают антибактериальной активностью, т.е. способностью убивать или подавлять рост микроорганизмов. Амоксициллин (Амох), 6-(п-гидрокси-α-аминофенилацетамидо) пенициллановая кислота – один из важнейших антибиотиков, используемых при лечении бактериальных инфекций [1].

Препарат рекомендуется использовать при инфекциях кожи, мягких тканей, костей и суставов, обострении хронического бронхита, инфекциях малого таза и др [1].

В связи с широтой применения амоксициллина необходима разработка экспрессных методов его детектирования в лекарственных и биологических средах. В настоящее время для определения амоксициллина применяются капиллярный электрофорез, хроматографические, спектроскопические и электрохимические методы [2]. Для экспрессного определения β-лактамных антибиотиков в фармацевтических препаратах и биологических жидкостях созданы жидкостные и твердоконтактные потенциометрические сенсоры [2].

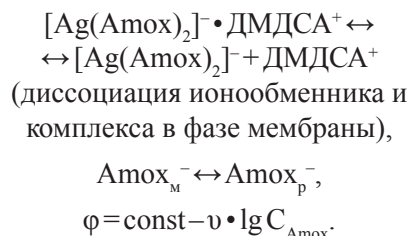
В настоящем исследовании разработаны миниатюрные планарные потенциометрические сенсоры, чувствительные к амоксициллину, представляющие собой подложку с графитовыми чернилами, содержащими электродноактивное вещество (ЭАВ) и токоотвод.

Установлены оптимальные соотношения компонентов углеродсодержащих чернил: 30–32% порошка углерода, 16–18% поливинилхлорида (ПВХ), 48–50% пластификатора – дибутилфталата, 2–5% ЭАВ. В качестве активных компонентов использованы ассоциаты диметилдистеариламмония (ДМДСА) с ком-

плексными соединениями серебра (I) – амоксициллин $[Ag(Aмох)_2]^-$.

Определены основные электрохимические характеристики планарных сенсоров в водных растворах амоксициллина (рис. 1).

Потенциалоопределяющей реакцией является реакция ионного обмена на границе раздела мембрана/раствор:



Интервал линейности электродных функций в растворах амоксициллина составляет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$ М; предел обнаружения $8 \cdot 10^{-5}$ М; время установления стационарного потенциала при $C = 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ М 20–25 с; дрейф потенциала 2–4 мВ/сут; срок службы 1,5–2 мес. Для определения срока службы снимались электродные функции в растворах амоксициллина в течение длительного промежутка времени и по величине угловых коэффициентов судили о времени функционирования сенсоров.

Методом добавок проведено определение амоксициллина в лекарственных препаратах «Амоксициллин» (2008 и 2019 гг. вып.) и «Амоксиклав», представляющего собой смесь амоксициллина и клавулановой кислоты (2008 г. вып.). Показано уменьшение содержания основного вещества в препаратах в результате длительного их хранения.

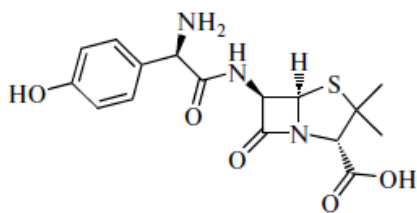


Схема 1.

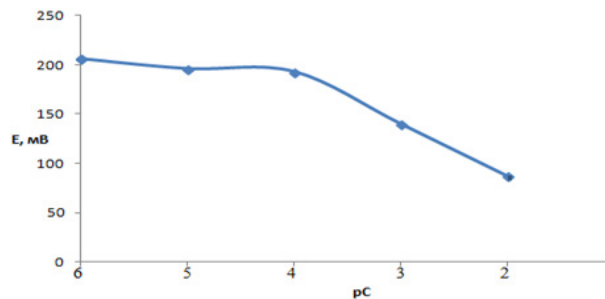


Рис. 1. Электродная функция планарного сенсора в растворах амоксициллина ($C_{эав} = 2\%$)

Список литературы

1. Яковлев В.П., Яковлев С.В. *Рациональная антимикробная фармакотерапия.* – М.: Литтерра, 2007. – 784 с.
2. Кулапина О.И., Кулапина Е.Г. *Антибактериальная терапия. Современные методы определения антибиотиков в лекарственных и биологических средах.* – Саратов.: Изд-во «Саратовский источник». Саратов, 2015. – 91 с.

ПОЛУЧЕНИЕ СОКРИСТАЛЛОВ АКТИВНЫХ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРОВОЙ ФАЗЫ

Е. Наумкина^{1,2}

Научные руководители – д.х.н. профессор Е.И. Короткова¹, Ph.D. инженер Ян Чейка²

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

²Химико-технологический университет
16500, Чешская Республика, Прага, Техника 5, lissanaumkina@yandex.ru

Растворимость, стабильность, гигроскопичность, температура плавления являются значительными параметрами, которые оказывают влияние на терапевтическую эффективность препарата. Получение сокристаллов активных фармацевтических ингредиентов дают возможность получить желаемые как физико-химические, так и биофармацевтические свойства [1]. Методы сокристаллизации многочисленны и разнообразны. Одним из таких методов является получение кристаллов методом осаждения их из паровой фазы.

В данной работе для получения больших одиночных кристаллов бинарных систем подходящих для исследования их структуры используется метод осаждения сокристаллов из паровой фазы в вакууме.

Для проведения эксперимента была использована стандартная установка. В стеклянную камеру, помещали навески активного фармацевтического ингредиента и веществ, образующие сокристаллы. В камере был создан вакуум

с уровнем давления 40 Па. Процесс осаждения кристаллов из паровой фазы осуществлялся в вакуумной печи при температурах сублимации веществ, образующих сокристаллы. Навески АФИ и веществ, образующих сокристаллы были взяты в эквимолярном соотношении. Применяемые в исследовании АФИ и вещества, образующие сокристаллы указаны в таблице №1.

Полученные кристаллы методом осаждения из паровой фазы из бинарных систем теофиллина и щавелевой кислоты, теофиллина и никотинамида были исследованы методом рентгеновской дифракции на монокристаллах.

Полученные параметры элементарных ячеек сравнивались с параметрами, хранящимися в Кембриджской базе структурных данных (Cambridge structural database (CSD)).

Известные кристаллы щавелевой кислоты (CSD код OXACDH16) имеют α -полиморфную структуру (CSD код OXACDH16), β -полиморфную структуру (CSD код OXALAC11), а кристаллы никотинамида имеют I полиморфную

Таблица 1. Используемые активно-фармацевтические ингредиенты и вещества, образующие сокристаллы

АФИ	Вещества, образующие сокристаллы	T, °C	Сокристаллы
парацетамол	глутаровая кислота	95	–
	щавелевая кислота	100	–
ибупрофен	щавелевая кислота	100	+
	никотинамид	90	+
теофиллин	глутаровая кислота	120	–
	щавелевая кислота		+
	никотинамид		+

Таблица 2. Параметры элементарных ячеек кристаллических структур

Кристаллические структуры		Пространственная группа	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
щавелевая кислота	α	$P \cdot 2_1/n$	6,102 (2)	3,501 (5)	11,964 (3)	105,79 (2)
	β	$P \cdot 2_1/c$	5,317 (15)	5,943 (12)	5,398 (14)	116,21 (3)
никотинамид	I	$P \cdot 2_1/c$	3,877 (4)	15,60 (1)	9,375 (6)	98,45 (7)
	II	$P \cdot 2/n$	15,063 (5)	10,697 (4)	15,206 (5)	102,188 (2)

(CSD код NICOAM01) и II полиморфную структуры (CSD код NICOAM04) [2]. Параметры элементарных ячеек известных структур указаны в таблице №2. В результате эксперимента были получены кристаллы α -полиморфной структуры щавелевой кислоты и кристаллы никотинамида I полиморфной структуры.

Полученные материалы пригодны для структурного анализа методом монокристаллической рентгеновской дифракции. Дальнейшая работа будет направлена на оптимизацию условий осаждения для выращивания монокристаллов со-кристаллов активных фармацевтических ингредиентов.

Список литературы

1. Gadade D.D., and Sanjay S.S. // *Advanced pharmaceutical bulletin*, 2016.– V.6,4.– P.479–494.
2. Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., *The Cambridge Structural Database // Acta Cryst.*, 2016.– B.72.– 171–179.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИОННОГО ПРОЦЕССА НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕСКОВ

Ч.Т. Нгуен

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Яковлева

Иркутский национальный исследовательский технический университет
664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, nguyentrunghuy_irk@mail.ru.

Качества песков вблизи водоемов и их способность выполнять миссию экологических барьеров важны, эти вопросы являются составляющей частью общей программы сохранения природы как на Земле в целом, так на отдельных территориях.

Мы решили заняться актуальными вопросами оценки удерживающей способности песков по отношению к некоторым стокам искусственного происхождения – бытовым или промышленным. Способность песков к удерживанию на своей поверхности тех или иных веществ связана с протеканием таких поверхностных явлений на кристаллических гранях зерен песка, как адсорбция или ионный обмен [1, 2]. В качестве объектов исследования использовали пески, отобранные на берегу Байкала вблизи пос. Черноруд (П4) и пос. Хужир (П5), а также на берегу залива Бакбо во Вьетнаме (П6). В результате проведен мониторинг песков из схожих в геологическом отношении областей. Установлено, что они имеют различный гранулометрический

и кристаллохимический состав. В лабораторных условиях, по отношению к агрессивным воздействиям, таким как промышленные и бытовые стоки, рассмотренные пески обнаруживают различную реакцию в зависимости от физико-химических характеристик поверхностных слоев.

Рассеивание на фракции проводили с помощью набора стандартных сит. Показано, что средний размер частиц песков П4 и П5 меньше, чем П6, и составляет 0,125 мм. Пески П4 и П6 при этом имеют более высокие коэффициенты однородности.

Для воспроизведения ситуации пролива автомобильного топлива использовали водные эмульсии бензина марки АИ-92; для воспроизведения бытовых стоков – поверхностно-активные вещества (олеат натрия, тетрадецилсульфат натрия и моющее средство Биолан); для промышленных стоков – раствор железа (III).

Показано, как изменяется содержание некоторых растворов ПАВ (тетрадецилсульфата натрия TDNa и олеата натрия ONa) в фильтрате

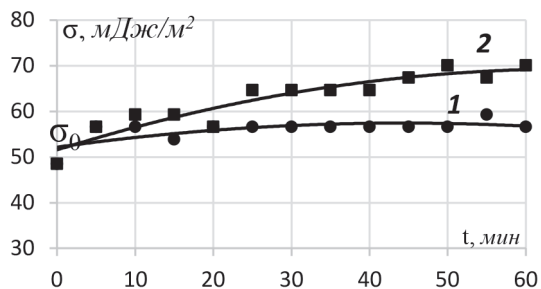


Рис. 1. Адсорбция раствора TDNa на песках: 1 – П4; 2 – П5

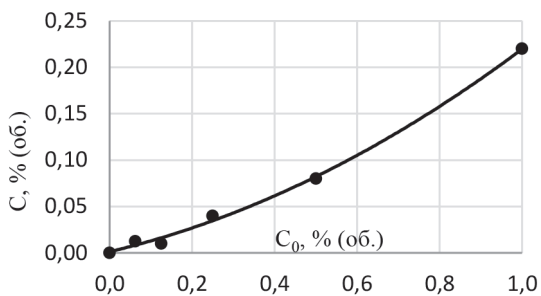


Рис. 3. Содержание бензина в фильтрате песка П5

после прохождения через слой песка толщиной 5 см (рис. 1 и 2).

Характер изменения концентрации моющего средства Биолан в фильтрате схож с характером изменения концентрации чистого ONa. Однако сложная по составу композиция Биолан, очевидно, имеет и более сложный механизм сорбции, результат которого проявляется в высоких степенях очистки фильтрата, достигающих до 50%.

Список литературы

1. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах.– М.: Физматлит, 2012.– 624 с.
2. Яковлева А.А. Коллоидная химия.– М.: Юрайт, 2017.– 209 с.

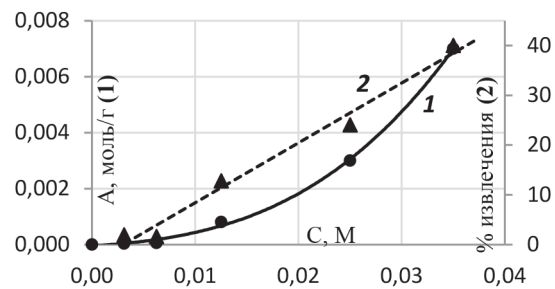


Рис. 2. Адсорбция раствора ONa песком П5

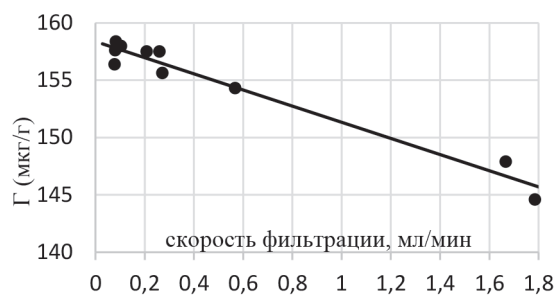


Рис. 4. Удерживающая способность песка П6 по отношению к иону Fe(III)

Песок П5 показывает неплохие впитывающие качества и по отношению к проливам автомобильного топлива (рис. 3).

На рис. 4 показаны динамические особенности фильтрации промышленного стока, обогащенного ионами Fe (III), на примере песка П6.

Результаты работы показывают, что пористость песка и кристаллохимические свойства поверхности существенно влияют на физико-химические характеристики поверхностных явлений.

ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ ЯЧЕЙКА ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ ИК-СПЕКТРОВ ЖИДКОСТЕЙ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ И ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ

Д.С. Нехорошева

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л.С. Клименко

Югорский государственный университет

628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16, nehorosheva30@gmail.com

В настоящее время область по контролю качества выпускаемой продукции в таких отраслях, как пищевая, промышленная, нефтяная и медицинская сталкивается с проблемами больших затрат денег, времени и сил для анализа одного образца. Методы, используемые в этих областях, требуют новых устройств и методик проведения анализов, которые смогут обеспечить экспрессность, широкий концентрационный диапазон определения и возможность автоматизации процесса. Обозреваемая в докладе ячейка и методика выполнения анализов на ней позволит достичь этих задач.

Спектроскопия – это наука о взаимодействии электромагнитного излучения с веществом, которое даёт информацию о самом веществе, атомах и молекулах, составляющих вещество, о его строении и свойствах. Инфракрасная спектроскопия является разделом спектроскопии с помощью которой можно специфически охарактеризовать вещество и описать его «отпечатки пальцев», его полосы поглощения или пропускания. Ранее данный метод был недоступен для исследований с жидкими образцами. Появление водостойких оптических материалов позволило нам применить и усовершенствовать методы анализа жидкостей.

На рисунке 1 изображено устройство, представляющее собой обогреваемую газовую спектрально-измерительную ячейку в оригинальной компоновке, выполненную с применением водостойкого оптического материала селенида цинка и оснащенную инжектором для шприцевого ввода жидких и газообразных проб.

Ячейка предназначена для экспрессной и надежной оценки безопасности алкогольных и безалкогольных напитков, средств бытовой и автохимии, жидких фармацевтических средств, а также для аналитического контроля летучих токсичных веществ в биологических жидкостях и выделениях человека.

Устройство имеет следующие характеристики:

- Полное отсутствие пробоподготовки;
- Увеличение производительности в 5 и более раз;
- Возможность автоматизации анализа ввода проб путем подключения серийно выпускаемых автоматических дозаторов для газовых хроматографов и увеличение производительности до 100–150 проб/час.

Для отработки методики качественного и количественного химического анализа летучих низкомолекулярных соединений в незамерзающих жидкостях для автотранспорта были проведены эксперименты.

Мониторинг выполнялся на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 в диапазоне $4000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ с использованием разработанной газовой кюветы [5].

В результате мониторинга незамерзающих жидкостей из розничной торговой сети было установлено, что в составе одного образца содержится метиловый спирт и в составе еще одного – этиловый, что не соответствует информации, заявленной на упаковке. В остальных

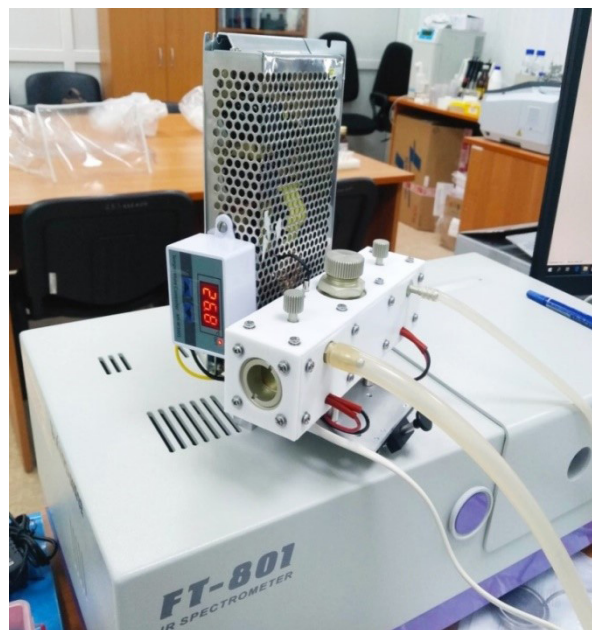


Рис. 1. ИК-спектрометрическая ячейка (прототип)

образцах присутствовал изопропиловый спирт, как и заявлено на упаковке.

Работа выполнена при поддержке гранта СТАРТ-1 от ноября 2019 г.

Список литературы

1. Пат. 160148 Российская Федерация. ИК-спектрометрическая ячейка для определения легколетучих органических жидкостей в смесях с водой. [Текст] / Нехорошев

С.В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Югорский гос. ун-т. – №2015114830/28; заявл. 20.04.2015; опубл. 10.03.2016, Бюл. №7. – 3 с.

ИЗУЧЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ БЕТУЛИНА НА СТЕКЛОУГЛЕРОДНОМ ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ЗОЛОТОМ

Нурпейис Енлик

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, enlik.nurpeis.94@mail.ru

Бетулин в большом количестве существует в свободной форме во внешней коре белой коры [1]. Структурной особенностью скелета лупана является его пятичленное кольцо E (рисунок 1). Обширная доступность и высокая биологическая активность бетулина вызывает большой исследовательский интерес к его применению [2–5].

Бетулин и экстракт бересты уже используются в качестве пищевых добавок. В статье [6] сообщалось об ингибировании вируса герпеса и вируса Эпштейна-Барра бетулином и его производными.

На данный момент известно о физико-химических методах определения пентациклических тритерпеноидов. К таким методам относятся методы ВЭЖХ или ГХ-МС. В работе [7] описан анализ бетулина при *Grewia tiliaefolia* (липолистный гревий) методом ВЭТСХ. В последнее время для определения природных соединений стали широко использоваться электрохимические методы, в частности, вольтамперометрия. Данный метод отличается хорошей воспроизводимостью результатов, точностью, высокой селективностью, что дает возможность применять их в медицине для определения следовых количеств образцов.

Целью данной работы являлось изучение вольтамперометрического поведения бетулина на стеклоуглеродном электроде (СУЭ), модифицированный золотом.

Впервые, методом инверсионной вольтамперометрии, были получены аналитические сиг-

налы бетулина на СУЭ, модифицированный золотом. Построены градуировочные зависимости объекта исследования на модифицированном СУЭ. Проведены исследования по выбору рабочих условий на 0,1 М NaClO₄, растворенный в CH₃CN:C₂H₅OH (1:1), фоновом электролите при потенциале накопления равном –1,000 В. Установлена природа токов по критерию Семерано [8]. Для процесса, лимитирующийся диффузией, коэффициент не должен превышать 0,5 [9]. Рассчитанный коэффициент, равный 1,6, указывает об отсутствии вклада диффузионной составляющей тока. Можно сделать предположение о адсорбционном характере процесса на поверхности электрода.

Таким образом, нами впервые изучено вольтамперометрическое поведение бетулина и выбраны рабочие условия его определения. На основе полученных расчетов установлено отсутствие диффузионной составляющей тока бетулина на стеклоуглеродном электроде, модифицированный золотом.

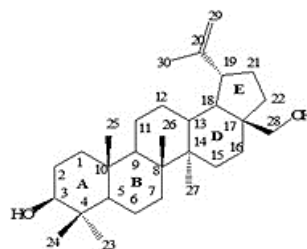


Рис. 1. Структурная формула бетулина (3β,28-дигидрокси-20(29)-лупен или луп-20(29)-ен-3β,28-диол)

Список литературы

1. Zhang Y.H., Yu T., Wang Y. // *Journal of Forestry Research.*, 2003.– V.14.– P.202–204.
2. Pavlova N.I., Savinova O.V., Nikolaeva S.N. // *Fitoterapia*, 2003.– V.74.– P.489–492.
3. Толстиков А.Г., Флехтер О.Б., Балтина Л.А., Шульц Э.Э. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005.– №3.– С.1–30.
4. Giner R.M., Rios J-L., Manez S., Recio M.C. // *European Journal of Pharmacology*, 1997.– V.334.– P.103–105.
5. Толстикова Т.Г., Флехтер О.Б., Сорочкина И.В., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. // *Биоорганическая химия*, 2006.– Т.32.– №3.– С.291–307.
6. Amjad M., Carlson R.M, Krasutsky P., Karim M. Reza Ul. // *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2004.– V.14.– P.1086–1088.
7. Badami S, Gupta M.K., Ramaswamy S, Rai S.R., Nanjaian M., Bendell D.J., Subban R., Bhojaraj S. // *Journal of Separation Science*, 2004.– V.27.– P.129–131.
8. Носова Н.М., Зайцева А.С., Арлянов В.А. // *Известия тувльского государственного университета. Химические науки*, 2017.– В.3.– С.3–11.
9. Будников Г.К., Майстренко В.Н. Вяселев М.Р. *Основы современного электрохимического анализа: учебник для вузов.*– М: Мир, 2003.– 592 с.

СОРБЦИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ОКСИДОМ КРЕМНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ХЛОРИДОМ И ПОЛИ- (4,9-ДИОКСАДОДЕКАН-1,12-ГУАНИДИН) ХЛОРИДОМ

А.В. Оберенко

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.В. Качин

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, krasandrew@mail.ru

Сорбенты на основе оксида кремния, модифицированные различными органическими соединениями, широко применяются в методах разделения и концентрирования [1]. Так, кремнеземы, последовательно покрытые слоями полигексаметиленгуанидиния и сульфированными нитрозоафталами показали высокую эффективность при концентрировании металлов из водных растворов с целью их последующего определения [2].

Представляло интерес оценить эффективность некоторых модифицированных кремнеземов для сорбции паров наиболее распространенных органических растворителей и летучих органических аминов из газовой фазы.

Для исследования использовали модельные смеси дихлорметана, трихлорметана, тетрахлорметана, н-гексана, тетрагидрофурана, 1,4-диоксана, толуола, триэтиламина, диэтиламина в метаноле (0,10–0,05 г/л). В качестве адсорбентов выбраны кремнезем на основе силохрома С-120 (фракция 0,1–0,2 мм), а также его модифицированные полигексаметиленгуанидин хлоридом

(ПГМГ) и поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлоридом (ПДДГ) аналоги.

Испарение 1 мкл модельной смеси проводили при 110 °С в герметичной виале, внутри которой находилась вставка с 10 мкг адсорбента. После охлаждения и выдерживания в течении 30 мин проводили экстракцию сорбатов 30 мкл метилового спирта. Далее экстракт исследовали методом хромато-масс-спектрометрии на хроматографе «Кристалл 5000.2» (Россия) в следующей комплектации: кварцевая капиллярная колонка HP-5MS (длина 30 м, внутренний диаметр 0,25 мм, фаза – 5 % фенил-полисилоксан, толщина фазы 0,25 мкм); квадрупольный масс-спектрометрический детектор «ISQ»; ионизация электронным ударом (энергия 70 эВ). После идентификации компонентов проводили интегрирование площадей пиков по полному ионному току и их нормирование относительно суммарной площади всех пиков на хроматограмме.

В результате проведенных исследований установлено, что адсорбенты на основе оксида кремния, модифицированного ПГМГ и ПДДГ,

концентрируют вторичные и третичные амины из газовой фазы в 3–6 раз лучше по сравнению с их немодифицированным аналогом. Так, нормированные площади хроматографических пиков триэтиламина в экстрактах сорбатов С-120 – ПГМГ, С-120 – ПДДГ в 4 раза превышали площадь пика в экстракте сорбата С-120. Для диэтиламина соответствующее превышение площадей хроматографических пиков составило 5 раз (С-120 – ПГМГ) и 6 раз (С-120 – ПДДГ).

Для галогеналканов (дихлорметан, трихлорметан, тетрахлорметан) наблюдается несколько лучшая адсорбция на немодифицированном адсорбенте (на 10–25 %)

Для неполярных соединений: толуола, н-гексана, 1,4-диоксана, тетрагидрофурана

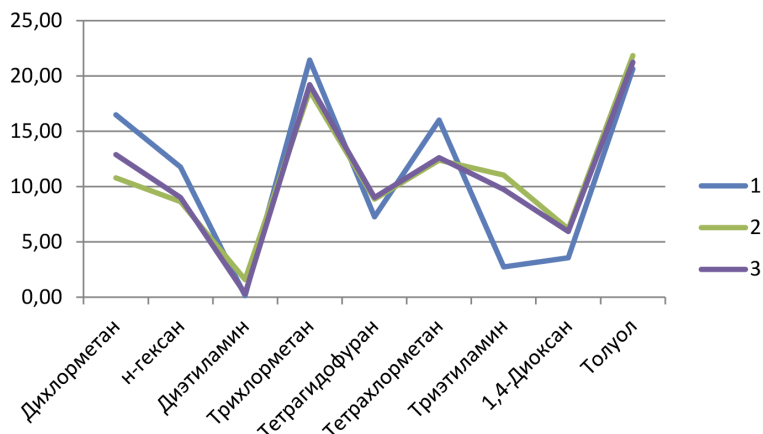


Рис. 1. Зависимость нормированной площади пиков компонентов от вида адсорбента

1 – силихром С-120 (не модифицированный), 2 – силихром С-120 модифицированный ПГМГ, 3 – силихром С-120 модифицированный ПДДГ.

разница в адсорбционной способности между С-120, С-120 – ПГМГ и С-120 – ПДДГ является малозначимой.

Список литературы

1. Yang R.T. *Adsorbents: fundamentals and applications*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. – 425 p.
2. Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Samoilo A., Trofimchuk A., Nesterenko P.N. *Determination of metals in natural waters by inductively coupled*

pled plasma optical emission spectroscopy after preconcentration on silica sequentially coated with layers of polyhexamethylene guanidinium and sulphonated nitrosonaphthols // International Journal of Analytical Chemistry, 2019. – V.2019. – P.1467631.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА НА СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ГРАНИЦЕ ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ КОНТРОЛЯ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВ

Я.И. Павельева, Л.Ю. Мартынов, С.В. Андреев
Научный руководитель – к.х.н., ассистент Л.Ю. Мартынов

Московский технологический университет
Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова
119571, Россия, г. Москва, пр. Вернадского 86, martynov_leonid@mail.ru

В Российской Федерации ежегодно возникает около 2,5 млн случаев инфекций, связанных с отсутствием химико-аналитических методов оперативного контроля качества используемых растворов дезинфицирующих средств. Для решения сложившейся проблемы необходима разработка и внедрение чувствительных по отношению к действующим веществам растворов биоцидов сенсорных систем. Достаточно перспективным для этого представляется метод вольтамперометрии на границе раздела двух

несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ), основанный на изучении реакций межфазного ионного переноса с использованием электрохимических датчиков, именуемых в отечественной литературе амперометрическими ионоселективными электродами (АИСЭ) [1].

Настоящая работа посвящена применению АИСЭ с загущенной гелеобразной мембраной для вольт-амперометрического определения поликатионов алкилбензилдиметиламмония (АД-БАХ) и полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) в

Сграфит ЭС(О)	Fe(C ₅ H ₅) ₂	Органический гель: о-НФОЭ ПВХ 10% (мас.) ТДАТФБС1 10 ⁻² М	Исследуемый водный раствор MgSO ₄ 10 ⁻³ М + X мг/л иона	MgSO ₄ 10 ⁻² М	KCl нас.	AgCl	Ag ЭС(В)
		Pt-ВЭ (О)					

Схема 1. О – органическая фаза; В – водная фаза; ЭС – электрод сравнения; ВЭ – вспомогательный электрод; о-НФОЭ – орто-нитрофенилоктиловый эфир, ТДАТФБС1 – тетраакис(4-хлорфенил)борат тетрадециламмония

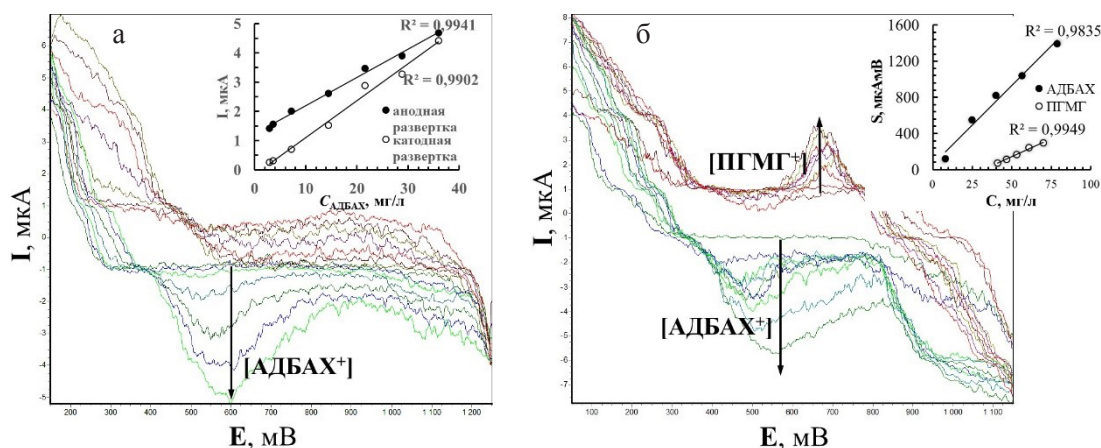


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы водных растворов АДБАХ (а) и АД-БАХ в присутствии ПГМГ (б) при последовательном увеличении концентраций

Таблица 1. Результаты определения АДБАХ (n=5, P=0.95) с использованием АИСЭ и ГХ-МС

Введено, мг/л	АИСЭ		ГХ-МС	
	найдено, мг/л	S _r	найдено, мг/л	S _r
3,0	3,4±0,4	0,19	2,9±0,6	0,21
8,0	7,9±0,3	0,05	8,0±0,2	0,04
22,0	22,3±0,4	0,07	21,6±0,4	0,03

растворах дезинфицирующих средств и является продолжением ранее опубликованного исследования [2].

Процесс пассивного межфазного ионного переноса АДБАХ и ПГМГ изучали методом циклической постоянноточковой вольтамперометрии с использованием 4-электродного потенциостата «Экотест-ВА-4» (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия) согласно измерительной схеме:

При циклической развертке на вольтамперограмме в области потенциалов 450–600 мВ (анодная развертка) и 200–400 мВ (катодная развертка) регистрировали токовые сигналы межфазного перехода АДБАХ, высота которых линейно пропорциональна концентрации иона в диапазоне 3,0–36 мг/л, рис. 1 (а). Предел обнаружения АДБАХ, найденный по 3σ-критерию составил 1,5 мг/л.

Добавление ионов ПГМГ в водную фазу в присутствии АДБАХ приводит при катодной

развертке к возникновению вольтамперометрического отклика в форме максимума при E=680 мВ, рис. 1 (б). Были построены градуировочные графики зависимости площади сигнала АДБАХ и ПГМГ от концентрации, которые имели линейный характер в диапазоне от 8 до 79 мг/л (для АДБАХ, r²=0,984) и от 40 до 75 мг/л (для ПГМГ, r²=0,995) с наклоном 18,2 и 6,8 мкА·мВ/(мг/л) соответственно, рис. 1 (б).

Правильность вольтамперометрического определения АДБАХ проверяли методом «введено-найдено» в модельных растворах, содержание вещества находили по методу стандартной добавки.

Полученные результаты определения АДБАХ с помощью АИСЭ хорошо согласуются с данными определения методом ГХ-МС и указывают на возможность применения АИСЭ для определения ПГМГ и АДБАХ в дезинфицирующих средствах при совместном присутствии.

Список литературы

1. Зайцев Н.К., Шорин С.В., Дедов А.Г. Амперометрические ионселективные электроды и вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит. – М.: ЭкОУнис, 2014. – 200 с.
2. Martynov L.Y., Naumova A.O., Zaitsev N.K. // *Journal of Analytical Chemistry*, 2016. – V.71. – №11. – P.1120–1125.

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПИЩЕВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ

А.Р. Панкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидух-Шадрина

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, annmar1404@gmail.com

Одной из важнейших стадий технологического процесса производства продуктов питания является добавление пищевых красителей. Причем количественное содержание последних в пище не регламентируется, а контроль за их определением в продуктах питания практически полностью осуществляют сами предприятия-производители.

Поэтому актуальным является разработка доступных, экспрессных и недорогих методик определения органических синтетических красителей в пищевых продуктах. Введение предварительной стадии сорбционного концентрирования позволяет сконцентрировать определяемый компонент на относительно небольшой массе сорбента.

В представленной работе разработаны методики сорбционно-фотометрического и тест-определения пищевых красителей синего блестящего FCF (E133) и кармуазина (E122) с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). Сорбенты на основе оксида кремния (SiO_2) не обладают собственной окраской и люминесценцией, поэтому можно проводить определение непосредственно в фазе сорбента. Краситель синий блестящий FCF (E133) относится к группе арилметановых, а кармуазин (E122) – к группе пищевых азокрасителей, в составе которых присутствуют отрицательно заряженные сульфогруппы. Немодифицированные кремнеземы не извлекают синтетические красители из-за

взаимного отталкивания частично депротонированных силанольных групп поверхности и сульфогрупп реагентов, поэтому оксид кремния модифицируют катионными полиэлектролитами, такими как ПГМГ. Наличие в составе ПГМГ большого количества положительно заряженных гуанидиновых групп позволяет полимеру не только прочно закрепляться на поверхности кремнезема, но и извлекать пищевые красители из водных растворов.

В процессе сорбции пищевых красителей из водных растворов поверхность SiO_2 -ПГМГ окрашивается в соответствующие красителям цвета. Спектры их диффузного отражения представляют собой широкие полосы с максимумами при 530 нм (кармуазин (E122)) и 640 нм (синий блестящий FCF (E133)). Сопоставление спектров диффузного отражения красителей со спектрами их поглощения в растворе, указывает на сохранение хромофорных свойств реагентов в процессе сорбции и подтверждает нековалентный характер взаимодействия.

Время развития максимально интенсивной окраски во всех случаях не превышает 10 мин. Область pH, при которой наблюдается максимально интенсивная окраска поверхности, составляет 0,3–1,0 и 4,5–7,0 для исследованных пищевых красителей.

На основе полученных данных разработаны методики сорбционно-фотометрического определения кармуазина и синего блестящего FCF с использованием кремнезема, модифицирован-

ного ПГМГ, непосредственно в фазе сорбента. Пределы обнаружения красителей, рассчитанные по 3S-критерию, составили 0,003 мг/л для синегно блестящего FCF (E133) и 0,002 мг/л для кармуазина (E122). Диапазон определяемых содержаний красителей составляет 0,01–35 (синий блестящий FCF (E133)) и 0,009–25 (кармуазин (E122)) мг/л.

Определению 0,2 мг/л красителей при pH 5,5 не мешают аскорбиновая кислота и глюкоза до 15 г/л, лимонная кислота до 10 г/л, бензойная и сорбиновая кислоты до 0,7 и 0,5 г/л соответственно. Метрологические характеристики не меняются в среде 96 % масс. этанола, что позволяет использовать разработанные сорбционно-фотометрические методики определения синтетических пищевых красителей для широкого класса безалкогольных и алкогольных

напитков без специальной пробоподготовки образцов.

Для экспрессного внелабораторного определения синтетических пищевых красителей в продуктах питания разработаны тест шкалы на основе сорбента SiO₂-ПГМГ. Визуально минимально определяемые концентрации для синтетических пищевых красителей кармуазин и синий блестящий FCF составляют 0,05 и 0,1 мг/л соответственно при сорбции из 10 мл раствора.

Разработанные сорбционно-фотометрические методики опробованы при анализе красителей синий блестящий FCF (E133) в безалкогольном напитке «Powerade» и кармуазина (E122) в безалкогольном напитке «Boobsbergу» и желе «Ле-ле» со вкусом малины.

Правильность разработанных методик подтверждена методом добавок.

ФЛЮОРИМЕТРИЧЕСКАЯ МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ СИСТЕМ ТАРГЕТИРОВАННОЙ ТЕРАПИИ ОНКОЗАБОЛЕВАНИЙ НА НОРМАЛЬНУЮ ФЛОРУ ЧЕЛОВЕКА

С.Е. Патласова

Научный руководитель – к.х.н., доцент К.В. Дёрина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, patlasovase@gmail.com*

В настоящее время в медицине и фармакологии все большую актуальность приобретает метод направленного транспорта лекарственных средств, позволяющий увеличить концентрацию доставляемых средств в определенном месте и блокировать или сильно ограничить их накопление в здоровых органах и тканях. Адресная доставка позволяет повысить продолжительность и эффективность действия лекарства, снизить побочные эффекты. Активный направленный транспорт – система доставки лекарственных средств, направленная на специфическое связывание с патологическими тканями или органами [4].

Одним из высокоэффективных противоопухолевых препаратов является доксорубин – антибиотик, механизм действия которого заключается во взаимодействии с ДНК, образовании свободных радикалов и подавлении синтеза нуклеиновых кислот. Его применение ограничивается низкой селективностью и высокой токсичностью по отношению к неопухолевым клеткам организма [2].

В данной работе рассматривается влияние противоопухолевых препаратов, которые были введены в организм человека с помощью таргетированной доставки, вторично попавших в организм человека, на лактобактерии – элемент микрофлоры организма.

Лактобактерии – грамположительные, микроаэрофильные бактерии. Один из важнейших в группе молочнокислых бактерий, большинство членов которой превращают лактозу и другие углеводы в молочную кислоту. Они выполняют положительную роль в питании человека. У человека они постоянно присутствуют в кишечнике и составляют значительную часть его микрофлоры [1].

На основе методики приведенной в статье провели исследование флуоресцентных свойств лактобактерина [3]. При регистрации спектров флуоресценции лактобактерий установлено, что дистиллированная вода имеет собственный сигнал в близкой к лактобактериям области. Тем не менее, интенсивность сигнала дистиллированной воды по сравнению с интенсивностью

сигнала лактобактерий невелика. При построении градуировочного графика учитывался также собственный сигнал дистиллированной воды. Полученный график линеен в области концентраций от 0 до $60 \cdot 10^5$ КОЕ. Уравнение зависимости интенсивности сигнала флуоресценции от концентрации лактобактерий имеет вид кривой 3 порядка.

Также была изучена зависимость интенсивности сигнала лактобактерина от времени. Для проведения данного исследования суспензию лактобактерий в дистиллированной воде инкубировали последовательно 12, 24, 48, 96 и 192 часа, после каждого инкубирования регистрировали сигнал флуоресценции бактерий. Установлено, что интенсивность сигнала снижается с течением времени: в течение 48 часов уменьше-

ние интенсивности сигнала лактобактерина незначительна. Далее наблюдается значительное уменьшение интенсивности сигнала (от 48 до 96 часов). Затем интенсивность сигнала продолжает снижаться, но с меньшей скоростью (от 96 до 192 часов). Также провели исследование зависимости интенсивности сигнала лактобактерина при добавлении к нему 0,1 М соляной кислоты в соотношении 1 : 1. Следует отметить, что наблюдалось снижение интенсивности сигнала лактобактерина практически вдвое, т.е. на количество лактобактерий будут влиять и противоопухолевые препараты, и кислотность желудочного сока. Изучено влияние доксорубина на сигнал флуоресценции лактобактерий: наблюдается снижение его интенсивности.

Список литературы

1. Атлас по медицинской микробиологии, вирусологии и иммунологии: учебное пособие для студентов медицинских вузов / Под ред. Воробьев А.А., Быков А.С. – М.: Медицинское информационное агентство, 2003. – 236 с.:ил.
2. Базилов И.А. Сравнительная оценка острой токсичности доксорубина и его нисомальной формы / И.А. Базилов, Э.В. Бейер, В.В. Лукинова, А.Н. Мальцев // Медицинский вестник северного Кавказа, 2015. – Т.10. – №3.
3. Булычева Е.В., Короткова Е.И., Тимофеева Е.В. Исследование влияния антибиотиков на микрофлору желудочно-кишечного тракта методом флуориметрии // Химико-фармацевтический журнал, 2016. – Т.50. – №4. – С.44–46.
4. Направленный транспорт лекарственных средств: от идеи до внедрения: учебно-методическое пособие / И.И. Кулакова [и др.]; ФГБОУ ВО РязГМУ Минздрава России. – Рязань: ОТС и ОП, 2018. – 104 с.

ИЗУЧЕНИЕ ИМПЕДАНСНЫХ СВОЙСТВ СОЛЯНОГО РАСТВОРА ЖИДКОСТИ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ОТ ПЛЮС 20 ДО МИНУС 18 ГРАДУСОВ ЦЕЛЬСИЯ

Д.А. Петровых, Е.С. Королюк

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dima_petrovyh@mail.ru

Импедансная спектроскопия является одним из самых доступных методов исследования электрохимических и электрофизических процессов в материалах с ионной проводимостью.

Импеданс – это полное (по-другому комплексное) сопротивление системы, в которой протекает переменный ток. Импеданс Z является суммой активного и реактивного сопротивлений: $Z = Z' - i \cdot Z''$. Активное сопротивление $Z' = R$ есть сопротивление системы постоянному току. Реактивное сопротивление Z'' – это сопро-

тивление переменному току, оказываемое емкостями и индуктивностями исследуемого образца [1].

Суть метода импедансной спектроскопии состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на систему исследования и исследовании сигнала-отклика на выходе. Основным видом электрохимического импеданса является фарадеевский импеданс, где входным сигналом является потенциал электрода, а выходным – электрический ток [2].

Импедансная спектроскопия имеет много преимуществ [3] по сравнению с другими методами исследования электрохимических и электрофизических процессов в материалах с ионной проводимостью. Наиболее важные из преимуществ:

1. Линейность методики, то есть сигнал выхода является линейной функцией сигнала входа.

2. Широкий частотный диапазон возможных измерений.

3. Высокая экспериментальная эффективность.

4. Достоверность данных легко проверяема.

Эксперименты были посвящены исследованию импеданса жидкости в частотном диапазоне от 10 кГц до 800 кГц. В качестве исследуемого образца использовался соляной раствор жидкости в различном температурном диапазоне. Работа проводилась следующим образом: в теплоизоляционную камеру помещался ватный диск, смоченный в соляном растворе помещенный между охлаждающей поставкой и электродами. В дальнейшем в камеру приливали небольшое количество жидкого азота для постепенного понижения температуры. Измерения импеданса проводились в температурном диапазоне от плюс 20 градусов до минус 18 градусов Цельсия. Измерения проводились с помощью АЦП Е20-10. Полученные результаты эксперимента изображены на рисунке 1.

Список литературы

1. Емельянова Ю.В. и др. *Импедансная спектроскопия: теория и применение: учебное пособие*, 2017.
2. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л. *Импедансная спектроскопия в исследовании процессов переноса заряда // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук*, 2006.– №5.
3. Korolyuk E.S., Brazovskii K.S. *CRYO System for studying bioimpedance properties of biological tissue and fluid during cryosurgical operation // Journal of Physics: Conference Series.– IOP Publishing, 2019.– V.1327.– №1.– P.012001.*

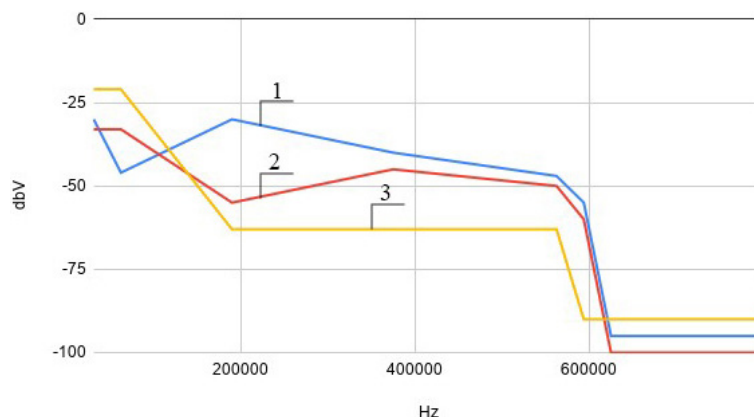


Рис. 1. Импедансный спектр воды с растворенными солями при изменении температуры

Сила тока 1 мА (амплитудное значение). Линии: 1 – минус 18 °С, 2 – минус 7 °С, 3 – плюс 4 °С. Ось Y – действующее значение напряжения в логарифмической шкале измерения, ось X – частота в герцах.

Как видно из графика, с понижением температуры происходит увеличение импеданса. При охлаждении соляного раствора жидкости до температуры плюс 3 °С, значение импеданса практически не меняется. В дальнейшем при замерзании соляного раствора и образовании льда происходит резкое увеличение импеданса. Максимальное значение импеданса наблюдается при температуре минус 18 °С.

В дальнейших работах планируется измерять импеданс у других электролитов и при более низких температурах. Для повышения точности проведенных измерений планируется использовать измеритель RLC LCR-78101G для измерения импеданса.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОИМПЕДАНСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЯБЛОКА В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ ОТ ПЛЮС 10 ДО МИНУС 10 ГРАДУСОВ ЦЕЛЬСИЯ

Д.А. Петровых, Е.С. Королюк

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dima_petrovyh@mail.ru

Электрической импедансной томографией называют технику получения изображения в срезах тела посредством электрического зондирования, расчетов и алгоритмов реконструкции распределения импеданса (сопротивления различных органов в ответ на электрический ток). Суть метода заключается в том, что при прохождении через биологический объект переменного электрического тока, на поверхности будут регистрироваться вызванные потенциалы. Можно определить пространственное распределение электрической проводимости внутри исследуемого биообъекта, если известна величина приложенного тока и зарегистрированного потенциала на поверхности исследуемого объекта.

Измерение импеданса биологической ткани можно подразделить на два метода: инвазивный и неинвазивный. Наиболее распространенной вариацией инвазивного метода является введение электрода в виде иглы в исследуемый объект. Данный метод недостаточно точный, так как исследуемая биологическая ткань охлаждается неравномерно из-за своей неоднородности, а также часть ткани, которая находится в непосредственной близости к металлической игле замораживается быстрее, чем остальная ткань [1]. Неинвазивный метод лишен указанных выше недостатков. Более того, диагностика таким методом недорогая, безопасна для пациента, что дает возможность многократного повторения процедуры измерения импеданса исследуемого участка тканей пациента.

Проведение экспериментов. В качестве исследуемого образца для изучения биоимпедансных свойств исследуемых объектов был выбран кусок мякоти яблока. Эксперименты проходили следующим образом: в теплоизоляционную камеру между охлаждающей подставкой и измерительными электродами помещался

кусочек яблока (рисунок 1). В дальнейшем, в емкость приливали небольшое количество жидкого азота для понижения температуры исследуемого образца. Измерения импеданса проводились в температурном диапазоне от плюс 10 градусов до минус 10 градусов Цельсия.

Как видно из графика, с понижением температуры импедансные характеристики биологического объекта – яблока, увеличивается. Наибольшее изменение импеданса наблюдается при охлаждении исследуемого образца до минус 5°С. В дальнейших работах планируется измерять импеданс в других биологических объектах и при более низких температурах. Для повышения точности проведенных измерений планируется использовать измеритель RLC LCR-78101G для измерения импеданса.

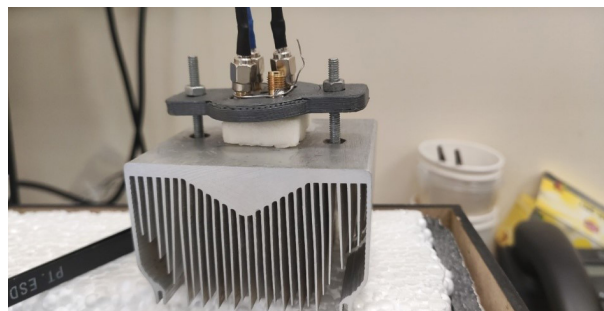


Рис. 1. Экспериментальная установка

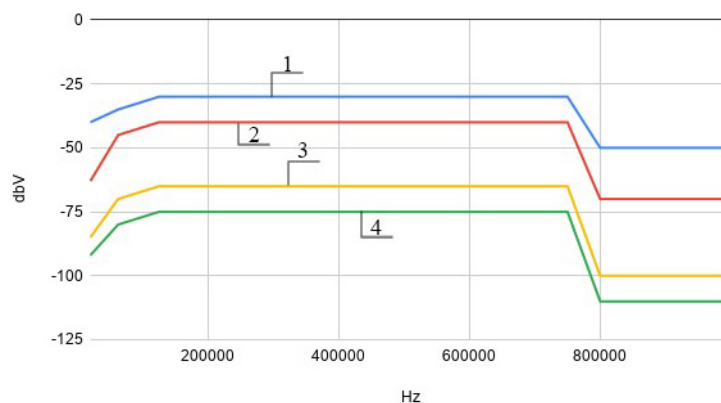


Рис. 2. Биоимпедансный спектр яблока при изменении температуры

Линии: 1 – минус 5°С, 2 – минус 1°С, 3 – плюс 4°С, 4 – плюс 7°С. Ось Y – действующее значение напряжения в логарифмической шкале измерения, ось X – частота в герцах.

Список литературы

1. Korolyuk E., Brazovskii K.S. Improved system for identifying biological tissue temperature using electrical impedance tomography // MATEC

Web of Conferences. V.158: Space Engineering.– Les Ulis, 2018.– EDP Sciences, 2018.– V.158.– P.1019.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ *in vitro* НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ МОНОТЕРПЕНОВ, ОБЛАДАЮЩИХ АНТИФИЛОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

В.П. Путилова^{1,2}, А.Д. Рогачев^{1,2}, О.И. Яровая^{1,2}, Н.Ф. Салахутдинов^{1,2}
 Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. О.И. Яровая

¹Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
 630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

²Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, valya1put1@gmail.com

Ранее [1–3] в лаборатории физиологически активных веществ НИОХ СО РАН были разработаны методики синтеза гибридных соединений, объединяющих несколько фармакофорных групп. Такие вещества показали высокий уровень антивирусной активности.

В данном исследовании представлен метод анализа соединений, обладающих выраженной активностью в отношении вируса Эболы, одним из фрагментов гибридной структуры которых является борнанный остов, другим – различные насыщенные N-гетероциклические фрагменты.

Для соединения типа I, названного как AS-358, где $n=2$, $X=CH_2$, с использованием метода ВЭЖХ-МС/МС изучена стабильность *in vitro* в разных биологических жидкостях, таких как кровь и плазма крови крысы, содержащих различные консерванты. Было обнаружено, что сложноэфирная связь в линкере распадается под действием эстераз – ферментов крови, однако, благодаря использованию антикоагулянта, содержащего NaF, удалось добиться относительной стабильности вещества. Учитывая полученные данные, была разработана методика количественного определения AS-358 в цельной крови крысы с использованием метода ВЭЖХ-МС/МС, валидированная по параметрам: линейность, селективность, нижний предел коли-

чественного определения, перенос, точность, прецизионность, стабильность в автосамплере. Проведены предварительные фармакокинетические исследования вещества.

С целью изучения метаболической стабильности синтезированы аналоги соединений типа I, содержащие простой эфир в качестве линкера. Антифиловирусная активность полученных веществ проверена как на псевдовирусных частицах, так и на активном вирусе. Для соединений, лидирующих по этим показателям, разработаны методики количественного определения в крови крыс.

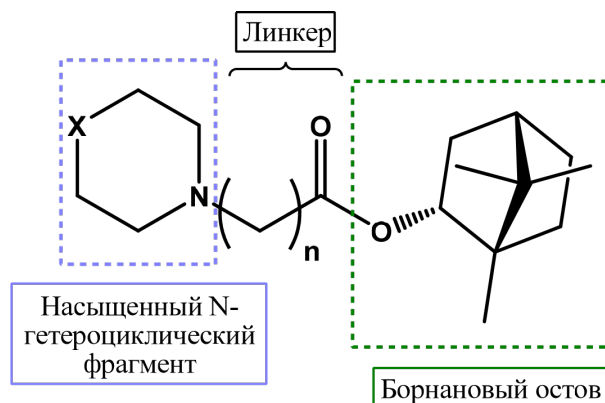


Рис. 1.

Список литературы

1. Патент 2649406, Российская Федерация 3-N-замещенные борнилпропионаты, используемые в качестве ингибиторов вируса Марбург / О.И. Яровая, А.С. Соколова, А.А.

Кононова, С.В. и др.; заявитель и патенто-обладатель НГУ, ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», НИОХ СО РАН, опубли. 03.04.2018, Бюл. №10.2.

2. Патент 2697716 Российская Федерация. Гидрохлорид 1,7,7-триметилбицикло[2.2.1]гептан-2-ил 3-(пиперидин-1-ил)пропионат, используемый в качестве ингибитора вируса Эбола / О.И. Яровая, А.С. Соколова, Д.Н. Щербаков, А.В. и др.; заявитель и патенто-
обладатель НГУ, ФБУН ГНЦ ВБ «Вектор», НИОХ СО РАН, опубли. 19.08.2019, Бюл. №23.
3. A. Kononova, A. Sokolova, S. Cheresiz, O. Yarovaya, and et al // *Med. Chem. Commun.*, 2017.– V.8.– №12.– P.2233–2237.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ НЕКОТОРЫХ ДВУХОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Т.В. Рожникова, Н.Н. Камардинова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Н.А. Колпакова

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

Знания о равновесиях диссоциации органических кислот в водно-органических средах важны не только для практики использования таких систем и для оценки содержания этих кислот в водных растворах. Значение констант диссоциации весьма существенно в научном плане – они пополняют эмпирическую базу для развития теоретических аспектов физикохимии растворов [1]. В современной промышленности широко используются синтетические красители, представляющие собой двух и трех основные кислоты. К настоящему времени, например, в пищевой промышленности используются синтетические органические кислоты, многие из которых применяют для окрашивания макаронных изделий, хлебобулочных изделий, фруктового льда, консервированных овощей, консервированных фруктов, молочной продукции, сухих завтраков, алкоголь содержащих напитков, безалкогольных напитков, разнообразных сладостей, мороженого, десертов, желатина и т.д. Равновесия этих кислот в водных растворах изучены недостаточно. Задача изучения равновесий в водных растворах органических кислот часто встречается не только в аналитической и физической химии, но и в ряде сопряжённых научных дисциплин: биохимии, физиологии, геологии, почвоведении и т.д. Для оценки термодинамических равновесий органических кислот, которые диссоциируют на ион водорода и кислотный остаток, проще всего использовать методы потенциометрии и кондуктометрии. Эти методы хорошо описаны в литературе [2]

Цель нашей работы было определение константы диссоциации синтетического красителя

«блестящего голубого» методами потенциометрии и кондуктометрии.

Блестящий голубой широко используется как добавка в макаронные, хлебобулочные и другие изделия [3]. В пищевых продуктах этот краситель маркируется как Е133. Он является представителем трифенилметанового ряда красителей и имеет другое название «бриллиантовый голубой». Его химическая формула $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$, молекулярная масса 792,86 г/моль, полное химическое название динатрий-3(Н-этил-Н-(4-((4-(Н-этил-Н-(3-сульфонатобензил)-амино)фенил)(2-сульфонато-фенил)метил)-2,5-цикло-гексадиен-1-илиден)аммонийметил)-бензосульфат. В водных растворах «бриллиантовый голубой» диссоциирует с отщеплением группы OH^- .

Экспериментальная часть

Для оценки констант диссоциации органических кислот в работе использовался рН-метр/иономер (ИТАН, г. Томск) со стеклянным электродом и кондуктометр из учебно-лабораторного комплекса «Химия» с модулем «Электрохимия».

Результаты исследований

Освоена методика калибровки стеклянного электрода, изучено влияние температуры среды на показания рН-метра.

Отработка методики определения констант диссоциации органических кислот была проведена на одно- и двухосновных органических кислотах, для которых значения констант диссоциации известны. Методом потенциометрического титрования сильным основанием (NaOH) определены константы диссоциации кислот: ук-

сусная кислота, которая диссоциирует по одной ступени; винная кислота, которая диссоциирует по двум ступеням; ацетилсалициловая кислота, которая диссоциирует по трем ступеням.

Для оценки констант диссоциации оказался предпочтительным метод потенциометрического титрования кислоты сильным основанием, позволяющий определить константу диссоциации двухосновной и трехосновной кислоты по кривым титрования. Рассмотрены вопросы опре-

деления константы ионизации кислоты (K_a) и термодинамической константы диссоциации, учитывающей коэффициент активности раствора электролита. Коэффициент активности ионов электролита вычислялся по уравнению Дебая-Хюккеля в первом приближении.

Определено значение константы диссоциации синтетического красителя «блестящего голубого» потенциометрическим и кондуктометрическими методами.

Список литературы

1. Крестов Г.А., Виноградов В.И., Кесснер Ю.М. и др. *Современные проблемы химии растворов.* – М.: Наука, 1986. – 262 с.
2. Ляхненко И.В., Шелудько О.Н., Стрижов Н.К. *Потенциометрическое титрование ацетилсалициловой кислоты // Известия вузов. Пищевая технология, 2011. – №4. – С.19–21.*
3. *Пищевые добавки, красители и консерванты [Электронный ресурс]: fictionbook/author/bez_avtora/pisheviye_dobavki_krasiteli_i_konservantiy/.*

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ Pd–Pb КАК МОДИФИКАТОРЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕМБРАН ИЗ Pd–Cu СПЛАВОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДОРОДА

А.А. Скрынников, А.И. Федосеева, Н.Б. Морозова, А.В. Введенский
Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Морозова

*Воронежский государственный университет
394018, Россия, г. Воронеж, ул. Университетская площадь 1, office@main.vsu.ru*

В последнее время, все больше внимания уделяется исследованиям материалов, используемых для глубокой очистки или получения высокочистого водорода, в частности, сплавам, в том числе и поверхностно-модифицированным.

Целью данной работы является выявление роли толщины слоя свинцово-палладиевого сплава, напыленного на медно-палладиевую мембрану, в процессах инъекции и экстракции атомарного водорода.

Исследования проведены на медно-палладиевых пленочных электродах, толщиной ~4 мкм, состава 56 ат. % Cu и 44 ат. % Pd, полученных методом магнетронного распыления. На данные образцы, также магнетронным распылением, нанесено покрытие свинцово-палладиевым сплавом, содержащим 5 ат. % Pb; толщина таких покрытий, согласно [1], изменялась от 2 до 10 нм. Покрытия толщиной 2–5 нм представляют собой отдельные островковые фрагменты сплава Pd–Pb. Увеличение толщины покрытия

до 10 нм приводит к образованию т. н. «лабиринтной» морфологии сплава.

Электрохимические измерения, с использованием потенциостата IPC-Compact, осуществлены методами циклической вольтамперометрии и двухступенчатой катодно-анодной хроноамперометрии в деаэрированном водном растворе 0,1 М H_2SO_4 . Потенциалы пересчитаны относительно стандартного водородного электрода.

Расчет параметров водородопроницаемости проведен на основании полученных двухступенчатых катодно-анодных хроноамперограмм с привлечением результатов математического моделирования для образцов конечной толщины [2]. Малая толщина образцов ($l \leq 10$ мкм) позволяет атомарному водороду полностью пересечь пленку за время наводороживания $t_c = 10$ с. Использование математического моделирования позволяет рассматривать два основных режима осуществления процесса. В начальный момент времени – контроль со стороны фазогранич-

Таблица 1. Характеристики процесса катодной инжекции водорода в образцы сплава Pd–Cu, модифицированные сплавом Pd–Pb разной толщины (l)

l, нм		0	2	5	10
$D \cdot 10^9$, см ² /с		6,87	11,97	5,22	8,12
$\bar{k} \cdot 10^{-4}$, см/с		2,07	2,52	1,13	2,54
$\Delta c_{\text{H}} \cdot 10^5$, моль/см ³	дифф. режим	8,22	3,42	7,00	6,08
	смеш. режим	4,13	1,92	3,87	3,28
$K_{\text{D}} \cdot 10^9$, моль/см ² с ^{1/2}	дифф. режим	6,81	3,74	5,06	5,48
	смеш. режим	3,42	2,10	2,79	2,96

но-диффузионной кинетики, при более высоких временах – режим диффузионной кинетики. Полученные диффузионные и кинетические параметры представлены в таблице 1.

Модификация поверхности Pd–Cu сплавов наноразмерными островковыми пленками сплава Pd–Pb оказывает достаточно заметное влияние на параметры водородопроницаемости. В частности, с увеличением толщины осадка Pd–Pb наблюдается рост, как скорости инжекции, так и скорости ионизации атомарного водорода.

Анализируя полученные данные, можно отметить, что небольшая толщина (2 нм) Pd–Pb сплава приводит почти к двукратному увеличению коэффициента диффузии (D) по сравнению с немодифицированным сплавом. Дальнейший

рост толщины модифицирующего сплава приводит к снижению D, а при толщине покрытия 10 нм вновь наблюдается рост данной характеристики. Характер слабой зависимости константы скорости экстракции \bar{k} от l аналогичен зависимости коэффициента диффузии в целом.

Отметим, что тонкие покрытия сплава Pd–Pb толщиной 2 нм приводят к снижению как концентрации атомарного водорода Δc_{H} в сплаве Cu–Pd, так и величины коэффициента его водородопроницаемости K_{D} . Тем не менее, по мере увеличения толщины пленки на поверхности подложки Pd–Cu, наблюдается некоторый рост диффузионных параметров процессов инжекции и экстракции H, однако водородопроницаемость не достигает исходного уровня у немодифицированного сплава.

Список литературы

1. Горбунов С.В., Донцов А.И., Синецкая Д.А. // *Материаловедение*.
2. Морозова Н.Б., Введенский А.В., Максименко А.А., Донцов А.И. // *Электрохимия*, 2018.– Т.54.– №4.– С.395–407.

СТАБИЛЬНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ПРОТОЧНОГО АНАЛИЗАТОРА СОСТАВА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОДНЫХ СРЕД

В.А. Тейл

Научный руководитель – д.х.н., с.н.с., профессор С.С. Ермаков

Санкт-Петербургский государственный университет

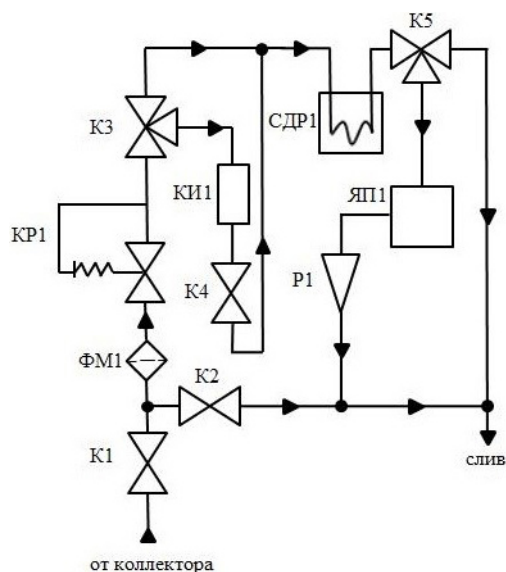
Институт химии

198504, Россия, г. Санкт-Петербург, Петергоф, пр. Университетский 26, tejlvitalij@gmail.com

Хлориды в водном теплоносителе ядерных энергетических установок на уровне микроконцентраций вызывают коррозионное растрескивание под напряжением и питтинговую коррозию компонентов системы охлаждения [1]. По этой причине необходимо иметь эффективные средства инструментального контроля уровня хлоридов в теплоносителе. Целесообразность

непрерывных измерений, уменьшение риска ошибки пробоотбора и объема задействованных человеческих ресурсов, а также получение быстрых результатов обуславливают разработку и совершенствование проточных хлоридных анализаторов.

Существующие проточные анализаторы на принципах ионной хроматографии представля-



Основные элементы проточного хлоридного анализатора			
Клапан входной	К1	Ячейка потенциометрическая	ЯП1
Фильтр механический	ФМ1	Ротаметр	Р1
Клапан редукционный	КР1	Колонка ионообменная	КИ1
Клапан трехходовой	К3, К5	Клапан запорный	К4
Система дозирования реагента	СДР1	Клапан обходной	К2

Рис. 1. Гидравлическая схема проточного хлоридного анализатора

ют собой дорогостоящие сложные аналитические комплексы, которые требуют регулярную градуировку и техническое обслуживание. Мы предполагаем, что проточный ионометрический анализатор с парой твердотельных хлорид-селективных электродов Hg_2Cl_2/HgS (рабочий электрод) и $AgCl/Ag_2S$ (псевдо опорный электрод) (Рисунок 1) продемонстрирует стабильные измерения в течение 6 месяцев без градуировки и технического обслуживания. Продукты коррозии технологического оборудования постоянно присутствуют в теплоносителе. Поэтому целью данной работы стало изучение влияния продуктов коррозии на стабильность измерений прочного ионометрического хлоридного анализатора с электродной парой Hg_2Cl_2/HgS и $AgCl/Ag_2S$.

Для того чтобы смоделировать влияние продуктов коррозии на электроды мы поместили их

в экспериментальную установку, которая может корродировать. Электродные характеристики определялись с применением ионометрии, тогда как элементный состав внутреннего раствора и поверхностных отложений установки определялись методами атомной эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, инверсионной вольтамперометрии и энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии.

В результате исследования было установлено: 1) цементация ртути и серебра нержавеющей сталью не оказывает влияния на качество электродов; 2) железо, никель и цинк как продукты коррозии стали и латуни не приводят к увеличению частоты градуировки и технического обслуживания анализатора.

Список литературы

1. Kawamura H. et al. // *Nuclear Engineering and Design*, 2016. – V.309. – P.161–174.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИНДОМЕНТИЛА

Т.В. Токмина¹, О.И. Липских¹, К.А. Леонов²

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

²ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4, t.tokmina57@yandex.ru

Современный фармацевтический рынок характеризуется высокими темпами развития. Одними из самых востребованных лекарственных препаратов считаются противовоспалительные средства. Для минимизации побочных эффектов, получаемых от нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП), а также увеличения эффективности лекарственных препаратов активно разрабатываются пролекарства. Это химически модифицированная форма лекарственного средства (эфир, соль, соль эфира и т.д.), которая в биосредах в результате метаболических процессов превращается в само лекарственное средство.

В данной работе в качестве объекта анализа было выбрано инновационное противовоспалительное средство индометил (ИМЛ; ООО

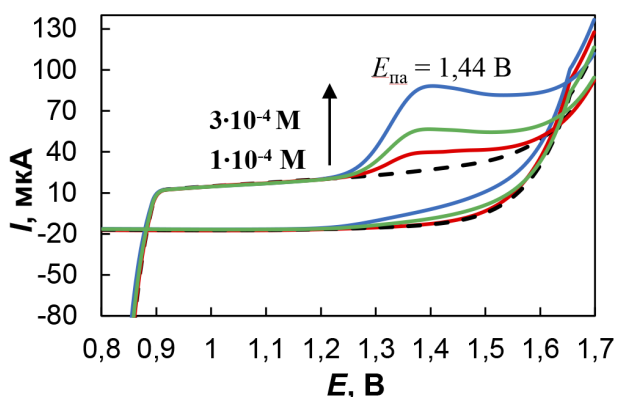


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы ИМЛ на СУЭ в 0,1 М NaClO₄, W = 100 мВ/с

«Ифар», г. Томск). ИМЛ – противовоспалительное средство, представляющее собой ковалентно связанные индометацин и ментол. По внешнему виду это мелкокристаллический порошок белого или почти белого цвета, без запаха, который умеренно растворим в диметилформамиде, практически нерастворим в хлороформе и воде, имеет температуру плавления от 73 до 75 °С, не имеет каких-либо посторонних примесей.

Целью данной работы является подбор условий электрохимического определения ИМЛ для последующей разработки методики его определения.

Для экспериментальных исследований использовали вольтамперометрический анализатор ТА-2 (ООО «НПП «Томьаналит» г. Томск, Россия). Электрохимическая ячейка представляла собой кварцевые стаканчики объемом 20 см³, которые устанавливали в специальное отверстие на платформе вольтамперометрического анализатора. В качестве индикаторного электрода использовали стеклоуглеродный электрод (СУЭ). Хлоридсеребряные электроды использовали, в качестве вспомогательного и электрода сравнения. В качестве фонового электролита использовали 0,1 М спиртовой раствор перхлората натрия. Растворитель для субстанции был выбран в соответствии с фармакопейной статьей (ФС) – ДМФА.

Для поиска электрохимического сигнала ИМЛ были записаны циклические вольтамп-

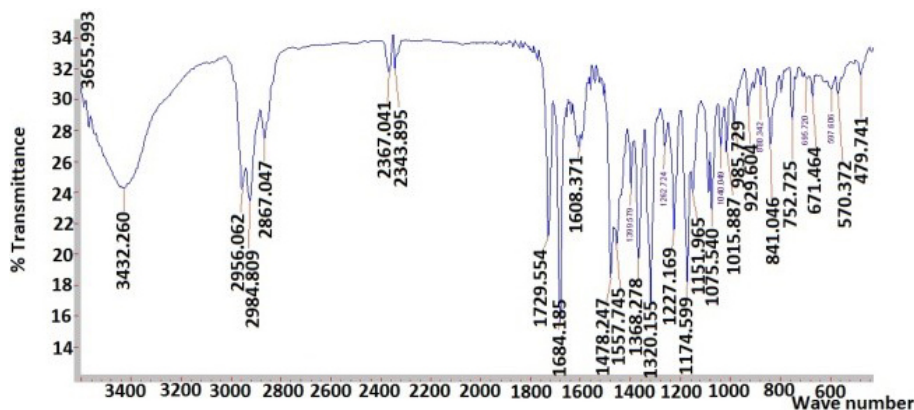


Рис. 2. ИК-спектр ИМЛ

программы в диапазоне потенциалов от 0,7 до 2 В (рис. 1). По полученным данным видно, что ИМЛ подвергается процессу электрохимического окисления на электроде, в то время как пик электрохимического восстановления отсутствует.

Электрохимический сигнал ИМЛ достаточно устойчивый в данных условиях эксперимента

и подходит для дальнейшей разработки методики определения исследуемой субстанции.

Для определения подлинности субстанции был снят ИК спектр на приборе Agilent Technologies Cary 600 в дисках с КВг в области от 4000 до 400 см⁻¹ и по положению полос поглощения полученный спектр полностью совпадает со спектром, представленным в фармакопейной статье (рис. 2).

Список литературы

1. Parajuli R., Pokhrel P., Lamichane S., Shrestha S. // *J. Drug Del. Therap.*, 2015.– V.5.– №3.– P.5–9. <https://doi.org/10.22270/jddt.v5i3.1140>
2. M. A.A. Ragab, M. A. Korany, S. M. Galal, A. R. Ahmed. // *Bioanalysis*, 2018.– V.11.– №2.– P.73–84. <https://doi.org/10.4155/bio-2018-0165>
3. Y. Liu, Q. Huang, C. Zhang, C. Liang, L. Wei, J. Peng. // *J. Electrochem. Sci.*, 2018.– V.13.– P.1484–1494. doi: 10.20964/2018.02.39.

СОРБЦИЯ ХЛОРИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИРИДИЯ (IV) НА КРЕМНЕЗЕМАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИАМИНАМИ

В.А. Турченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.Л. Дидуш-Шадрина

Сибирский Федеральный университет

660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

В настоящее время металлы платиновой группы нашли широкое практическое применение. В частности, иридий используется в различных ювелирных изделиях, стоматологических сплавах, электрооборудовании и стойких к коррозии химических изделиях. Иридий существует с другими платиновыми металлами в природных образцах с очень низким содержанием. Поэтому для его определения на фоне высоких концентраций мешающих компонентов матрицы часто требуется концентрирование в сочетании с разделением матрицы [1]. Существует несколько методов разделения и предварительного концентрирования иридия, таких как жидкостная экстракция, высокоэффективная жидкостная хроматография и сорбционное концентрирование [2]. Среди перечисленных методик сорбционное концентрирование отличается простотой выполнения операций, высокими коэффициентами концентрирования, низкой стоимостью.

Для концентрирования микроколичеств иридия и его последующего сорбционно-фотометрического определения предложен сорбент на основе кремнезема, модифицированный полидиаллилдиметил-аммоний хлорид (ПДДА).

В качестве основы для синтеза сорбента использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 100–200 мкм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор ~40 нм). В качестве модификатора поверхности использовали 25%-ный раствор ПДДА, в состав которого входят группы четвертичного азота. Для закрепления ПДДА на поверхности SiO₂ использован подход нековалентного модифицирования.

Для определения количества нанесенного на кремнезем реагента регистрировали термограммы отдельно для SiO₂ и SiO₂-ПДДА. При нагревании SiO₂ до 760 °С не было зарегистрировано выделение каких-либо газов. При нагревании SiO₂-ПДДА происходит его разложение, которое проходит в одну стадию, с максимальной скоростью процесса при температуре 294 °С. Потеря массы сорбента составляет 2,1%. Концентрация анионообменных центров на поверхности SiO₂-ПДДА составила ~167 мкмоль/г с учетом молекулярной массы мономерного фрагмента.

Сорбент SiO₂-ПДДА извлекает хлоркомплексы Ir(IV) из водных растворов в диапазоне pH 1,0–8,5. Количественное извлечение Ir(IV) достигается при pH 1,5–5,0 с временем установления сорбционного равновесия 5 мин. Со-

рбционная емкость сорбента определенная из горизонтального участка изотермы сорбции составляет 6 мкмоль/г.

Сорбция иридия(IV) на поверхности SiO₂-ПДДА сопровождается окрашиванием сорбента в коричневый цвет. Спектр диффузного отражения (СДО) иридия(IV) на поверхности SiO₂-ПДДА идентичен спектрам поглощения анионных хлорокомплексов Ir(IV) в растворе и имеет два максимума при 430 и 490 нм. Это свидетельствует о сорбционном извлечении иридия(IV) в виде хлоркомплексов за счет анионообменного механизма. Форма спектров и положение максимумов в СДО поверхностных хлоркомплексов иридия (IV) не зависит от pH растворов, из которых проводилась сорбция. Максимальная интенсивность окраски сорбента при извлечении Ir(IV) достигается при pH 1,5 с незначительным снижением значений F(R) при pH 2,0–2,5. При дальнейшем увеличении pH наблюдается уменьшение окраски сорбента и зна-

чений F(R). Это может быть связано с аквапированием хлоркомплексов Ir(IV). Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски поверхностных хлоркомплексов Ir(IV) не превышает 5 минут.

С увеличением содержания иридия(IV) на поверхности сорбента пропорционально увеличивается интенсивность СДО при 430 и 490 нм. Этот эффект положен в основу разработки методики сорбционно-фотометрического определения иридия(IV) в виде хлорокомплексов. Линейность градуировочного графика сохраняется от 0,3 до 20 мкг/мл иридия(IV). Предел обнаружения иридия(IV) 0,2 мкг/0,1 г сорбента. Относительный предел обнаружения иридия при увеличении объема раствора с 10 мл до 100 мл снижается с $2 \cdot 10^{-2}$ мкг/мл до $2 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. Относительное стандартное отклонение при определении концентрации иридия(IV) в 20 раз больше значений пределов обнаружения не превышает 0,06.

Список литературы

1. Sid kalal H., Taghiog M., Hoveidi H., Pakixvand N., Vahidi H., Panahi H.A., Tavangari S. // *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013.– №10.– P.1091–1102.
2. Wanqiu L., Zhongqi Y., Zhangjie H. // *Asian Journal of Chemistry*, 2012.– V.24.– №8.– P.3741–3744.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПРИРОДНЫХ ГЛИН ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИЩЕВОГО МАСЛА

М.А. Уляхина¹, А.П. Чернова²

Научный руководитель – к.х.н, доцент А.П. Чернова

¹Томский промышленно-гуманитарный колледж
Россия, г. Томск, ул. Мичурина 4, Ulyahina.mariya@mail.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

В настоящее время на отечественном рынке отсутствуют сорбенты, которые применяются для очистки пищевых масел. Сорбенты используются на стадии рафинации для удаления пигментов и нежелательных примесей, которые могут повлиять на товарные характеристики продукта (цвет, запах, срок хранения и т.п.).

На основе природных минералов изготавливают сорбенты для очистки сточных и питьевых вод, осветления вин, коньяка, изготовления полисорбентов, пребиотиков и др. [1]. Популярность природных материалов обусловлена их безопасностью и экологичностью. Поэтому ежегодно область их применения расширяется и

важно исследовать их физические и химические свойства.

Целью работы являлось исследование кислотно-основных свойств природных глин отечественного и зарубежного производства.

В качестве объекта исследования были выбраны импортные отбеленные глины – Tonsil OPTIMUM F210 (Германия), Taiko CLASSIC 1 G (Малайзия), отечественные природные материалы – Бентонит с Зырянского месторождения и Трепел с Зикеевского месторождения Калужской области.

Кислотно-основные свойства исследуемых композитов исследовали с помощью индикатор-

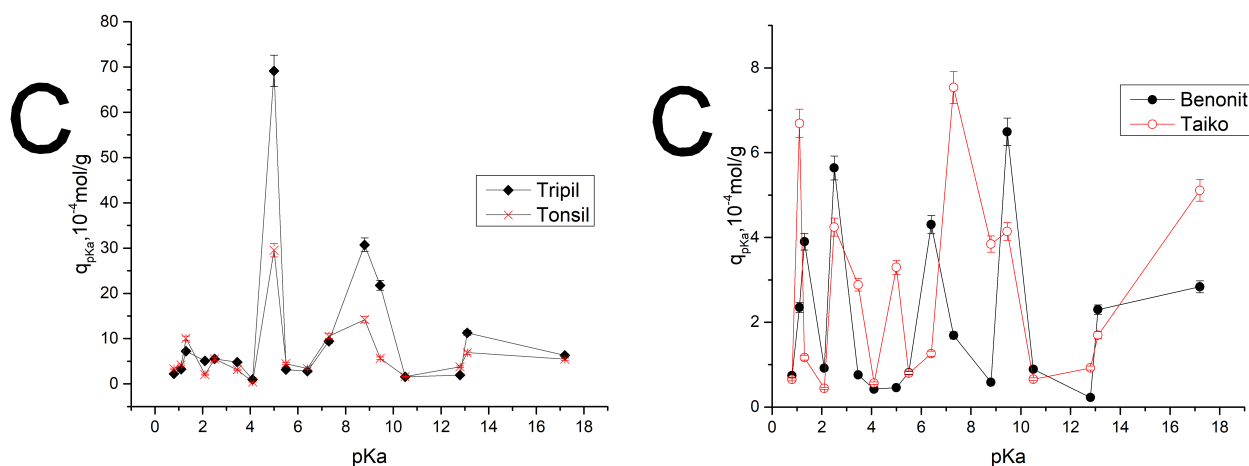


Рис. 1. Распределение центров адсорбции на поверхности природных отбелых глин

ного метода Гаммета и Танабе со спектрофотометрической индикацией [2] с использованием 19 индикаторов со значениями рКа в интервале –3,29–14,2. Оптическую плотность определяли с использованием спектрофотометра Cary 600 (Германия). Концентрацию активных центров данной силы q , эквивалентную количеству адсорбированного красителя, определяли по методике [2]. Для установления принадлежности поверхностных центров к гидратированному (бренстедовскому) или апротонному (льюисовскому) типу была проведена оценка интеграль-

ной кислотности поверхности методом рН-метрии на рН-метре Р-150 (Россия).

На рисунке 1 представлены кривые распределения центров адсорбции на поверхности композитов.

Установлено, что на поверхности композитов Бентонит и Таiko доминируют апротонные основные центры Льюиса в отличие от поверхности образца Tonsil и аморфного алюмосиликата (Трепел Зикеевского месторождения), где преобладают кислотные центры Бренстеда.

Список литературы

1. Стрыженок А.А. Совершенствование технологии адсорбционной рафинации растительных масел: Диссер. на звание канд. техн. наук. – Краснодар, 2015. – 144 с.
2. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел: учебное пособие. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 2007. – 284 с.

ФОРМИРОВАНИЕ НЕКОВАЛЕНТНОЙ СИСТЕМЫ 5,10,15,20-ТЕТРАГИДРОКСИФЕНИЛПОРФИРИН- β -ЦИКЛОДЕКСТРИН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В.А. Фомичев, Е.Б. Борунова, А.В. Лобанов
 Научный руководитель – д.х.н., профессор А.В. Лобанов

Московский педагогический государственный университет
 119991, Россия, г. Москва, ул. Малая Пироговская 1/1, av.lobanov@mpgu.su

Основой фотохимии является комплекс фотоиндуцированных процессов переноса энергии от донора и акцептору. Для существенного понимания механизма преобразования энергии в химический потенциал используют модельные системы, наиболее полно имитирующие предмет исследования. Известны ковалентные и нековалентные модели переноса [1]. Последние распространены в биологических системах и

представляют супрамолекулярные объекты, образованные стэкинг взаимодействием, координацией металл-лиганд, водородными связями [2]. Получение фотоактивной системы возможно с участием 5,10,15,20-тетрагидроксифенилпорфирина (ТГФП) – производного соединений порфиринового ряда. Для организации нековалентной модели в водной среде широкое применение получил циклический олигомер глюкозы

– β -циклодекстрин (β -ЦД). Кроме того биологическая активность ТГФП может быть усилена в результате объединения с β -ЦД (ТГФП- β -ЦД). Перспектива использования комплекса (ТГФП- β -ЦД)_n в медикаментозном аспекте связана с увеличением его водорастворимости по сравнению с несвязанным ТГФП.

Целью нашей работы являлось формирование водной системы (ТГФП- β -ЦД)_n при неэквивалентных количествах реагентов и спектрофотометрической оценке ее состояния при условии сильного разбавления.

Спектрофотометрическое определение проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Япония) в кварцевой кювете толщиной 10 мм. Для реализации объемных соотношений (ТГФП- β -ЦД)_n использовался раствор ТГФП в N,N-диметилформамиде (ДМФА) с концентрацией 10^{-5} М и 10^{-2} М водный раствор β -СЦ. Образцами сравнения выступил раствор ТГФП в ДМФА и водный раствор ДМФА (рис. 1).

Установлено, что раствор ТГФП характеризуется максимумом поглощения при 430 нм. Максимумы (ТГФП- β -ЦД)_n отвечают пикам №2–6 (рис. 1) и объемным соотношениям соответственно 4:1 (426 нм); 2,5:1 (424 нм); 1:1 (423 нм); 0,5:1 (423 нм); 0,2:1 (423 нм). При снижении общего количества ТГФП наблюдается гипсохромный сдвиг, сохраняемый при дальнейшем разбавлении ТГФП. Воспроизводи-

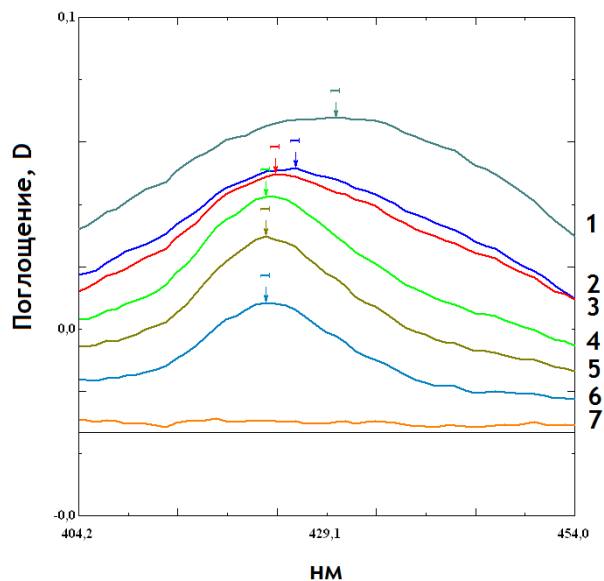


Рис. 1. УФ-спектры растворов ТГФП – 1; (ТГФП- β -ЦД)_n – 2–6; водный раствор ДМФА – 7. Диапазон измерения 454–404 нм

мость результатов указывает на донорно-акцепторный характер системы, имеющий супрамолекулярную основу, чувствительную к изменению количества ТГФП.

Таким образом, установлено, что для водной системы (ТГФП- β -ЦД)_n, сформированной в условиях неэквивалентных соотношений реагентов, определяющим фактором устойчивости является концентрация супрамолекулярного агента.

Список литературы

1. Deng W., Onji T., Yamaguchi H., Ikeda N., Harada A. Competitive photoinduced electron transfer by the complex formation of porphyrin with cyclodextrin bearing viologen // *Chem. Comm.*, 2006.– P.4212–4214.
2. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. *Физическая химия*. 2-е изд., испр. и доп.– М.: Высшая школа, 1990.– 416 с.

ВОЗМОЖНОСТИ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАТУЛИНА

А.Ф. Хусаинова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Г.Б. Слепченко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, albinana0309@mail.ru

Обнаружение микотоксинов имеет первостепенное значение для контроля качества пищевых продуктов. Наибольшая опасность для здоровья человека и животных вызывает патулинотоксикоз, заболевание, вызываемое микоток-

сином патулином, так как он обладает высокой токсичностью, мутагенными и тератогенными свойствами. Патулин (П) представляет собой микотоксин, вырабатываемый различными видами *Penicillium* и *Aspergillus*, которые являются есте-

ственными загрязнителями различных пищевых продуктов. Известны способы количественного определения патулина методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [1]. В литературе подробно представлены хроматографические методы определения различных классов микотоксинов в продуктах питания. Рассмотрены различные способы подготовки проб, вспомогательные операции и рассмотрены различные виды хроматографии. Применение методов хроматографического анализа осложняется длительностью, а также необходимостью использования дорогостоящего оборудования и высокотоксичных растворителей в качестве подвижной фазы. В настоящее время для определения широкого круга органических веществ, в том числе афлатоксинов, все большее распространение получают высокочувствительные, недорогие и простые в использовании электрохимические методы, в частности, вольтамперометрические. В литературе описывают анализ на основе аптамера для микотоксина патулина (PAT). Золотой электрод был модифицирован композитом из наностержней ZnO (ZnO–NRs) и хитозана. ZnO–NR были получены взаимодействием с амиаком и последующим гидротермальным ростом. гарантирует относительно стабильную микросреду для аптамеров. измеряется при 0,176 В (по сравнению с Ag/AgCl). Концентрация ПАТ Градуировочная зависимость имеет линейный характер в диапазоне концентраций патулина от 50 нг/дм³ до 0,5 мкг/дм³ и нижний предел обнаружения 0,27 мкг/дм³. Датчик является специфическим, воспроизводимым, воспроизводимым и

устойчивым в течение длительного времени. Он был успешно применен для определения патулина в образцах сока шиповника [2].

Целью нашей работы являлось проведение вольтамперометрического определения патулина на стеклоуглеродном электроде и получения устойчивого аналитического сигнала.

В работе использовалась 2х-электродная система: рабочий электрод – игольчатый стеклоуглеродный: длина рабочей поверхности – 12 мм, диаметр – 2 мм; электрод сравнения – хлорид-серебряный электрод, заполненный 1 М калия хлоридом. Фоновый электролит – 0,1 М раствор дигидрофосфата калия, с добавлением натрия гидроксида до pH 5,0. Измерение pH осуществлялось с использованием универсальной лакмусовой бумаги.

Нами проведены исследования по возможности определения патулина на СУЭ методом инверсионной вольтамперометрии в анодном постоянно-токовом режиме. Получены аналитические сигналы патулина на фоне электролите 0,1 М KН₂РO₄. Выбраны рабочие условия определения патулина на СУЭ: потенциал (0,00 В) и время накопления (30 с), скорость развертки поляризующего напряжения (30 мВ/с). В этих условиях наблюдался пик золота при потенциале 0,972 В. При добавлении патулина в электрохимическую ячейку и снятии анодных вольтамперограмм аналитический сигнал золота снижается. Определение концентрации патулина проводили на основании метода добавок по обратному току золота.

Список литературы

1. Амелин В.Г. Карасева Н.М. Третьяков А.В. Хроматографические методы определения микотоксинов в пищевых продуктах. // Журнал аналитической химии, 2013.– Т.68.– №3.– С.212–218.
2. He, BS (He, Baoshan). Dong XZ (Dong, Xiaoze). Aptamer based voltammetric patulin assay based on the use of ZnO nanorods. // *Microchimica Acta.*– V.185.– Iss.10. DOI: 10.1007/s00604-018-3006-0 2018.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСТВОРОВ БИС-(ДВА-ЭТИЛГЕКСИЛ)СУЛЬФОСУКЦИНАТА НАТРИЯ В СМЕСЯХ Н-ГЕКСАДЕКАН – ХЛОРОФОРМ

Н.О. Шапаренко, А.И. Булавченко, М.Г. Демидова
Научный руководитель – д.х.н., с.н.с. А.И. Булавченко

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3, nikshapar@mail.ru

Получение стабильных органоэрозольных наночастиц с высокой электрофоретической подвижностью весьма актуальная задача. Это обусловлено перспективой их применения в современных электронных девайсах (например, электрофоретические дисплеи [1]). Для электронных устройств применение малополярных органических растворителей с низкой диэлектрической проницаемостью более предпочтительно [2]. В связи с тем, что электрофоретическая подвижность и электрокинетический потенциал наночастиц определяются наличием и концентрацией свободных зарядов в объеме раствора, в настоящее время подробно изучаются причины возникновения и стабилизации зарядов в неводных средах с низкой диэлектрической проницаемостью. Более подробно изучают механизмы диссоциации ионных и неионных ПАВ [3–4]. Зачастую концентрацию свободных зарядов определяют путем измерения удельной проводимости растворов в зависимости от концентрации поверхностно – активных веществ (ПАВ).

Нами была исследована структура и удельная электропроводность растворов АОТ в смесях растворителей н-гексадекан – хлороформ. Структуру растворов определяли методами фотон – корреляционной спектроскопии (ФКС) и ЯМР – спектроскопии; в диапазоне концентраций $2,5 \cdot 10^{-4}$ –0,25 М были определены гидродинамические диаметры и, исходя из них, рассчитав мольные доли свободных и связанных в мицеллы молекул АОТ по уравнению Линдмана, определена структура растворов. При концентрациях $2,5 \cdot 10^{-4}$ и меньше в растворе находятся только молекулы АОТ с диаметром 1,6 нм, при концентрациях 0,25 М и выше в растворе только мицеллы размером 3,2 нм; в переходной же области сосуществуют как молекулы, так и мицеллы

АОТ. Кондуктометрией была исследована удельная электропроводность растворов в зависимости от концентрации АОТ ($2,5 \cdot 10^{-4}$ –0,25 М) и содержания хлороформа в смеси (50–100 об. %), при увеличении концентрации АОТ и содержания хлороформа в смеси растворителей, удельная электропроводность значительно возрастает. Исходя из значений электропроводности, были рассчитаны концентрации свободных ионов в растворах, а также доли ионизированных молекул и мицелл АОТ. Учитывая данные ФКС и ЯМР и данные по электропроводности были рассчитаны вклады различных носителей зарядов (ионизированных молекул и мицелл АОТ) в общую электропроводность. Исходя из значений общей концентрации ионов в растворе, была рассчитана толщина двойного электрического слоя (k^{-1}), что является важнейшим параметром для определения электрокинетического потенциала наночастиц. k^{-1} изменяется в широком диапазоне от 4 до 200 нм. Сильнее всего ДЭС сжат в чистом хлороформе при концентрации АОТ 0,25 М: его толщина составляет всего 3 нм, что сопоставимо с размерами носителей заряда – ионизированными мицеллами. Следует также отметить, что при концентрациях АОТ $2,5 \cdot 10^{-4}$ и менее диффузная часть ДЭС формируется ионизированными молекулами АОТ, а свыше – ионизированными молекулами и мицеллами. Знания толщины ДЭС и размера наночастиц (радиус частиц) позволяют корректно выбирать приближения для расчёта электрокинетического (дзета) потенциала: при $k \cdot a \ll 1$ используют приближение Хюккеля – Онзагера, при $k \cdot a \gg 1$ – приближение Смолуховского-Гельмгольца, а при промежуточных значениях – более сложную зависимость Генри.

Список литературы

1. Badila M., Hebraud A., Brochon C., Hadziioannou G. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2011.– V.3(9).– P.3602 – 3610.
2. Liu X.-M., He J., Liu S.-Y., Chen J.-F., Lee Y. *Mater. Sci. Eng. B*, 2014.– V.185.– P.94–98.

3. *Smith G.N., Brown P., James C., Kemp R., Khan A.M., Plivelic T.S., Rogers S.E., Eastoe J.J. Colloid Interface Sci., 2016.– V.465.– P.316–322.*
4. *Smith G.N., Kemp R., Pegg J.C., Rogers S.E., Eastoe J. Langmuir, 2015.– V.31.– P.13690–13699.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИГЕНА ВИРУСА КЛЕЩЕВОГО ЭНЦЕФАЛИТА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

П.Г. Шевелева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, polina.sheveleva.1996@mail.ru

Клещевой энцефалит (КЭ) – природно-очаговая инфекция, встречающаяся весной и летом, с пиком в мае-июне и августе-сентябре, когда клещи высоко активны. Переносчиками вируса являются иксодовые клещи – таежный и европейский. Тяжесть заболевания, которая приводит к инвалидности и летальным исходам, является причиной постоянного внимания к его профилактике и лечению. Часто используемым лабораторным методом определения КЭ является ИФА, основанный на специфическом связывании антитела с антигеном [1].

В работе предложено заменить ферментную метку на серебряную, благодаря ее уникальным физико-химическим свойствам и биоспецифическому связыванию с молекулами-мишенями и использовать непрямой формат тест-системы – сэндвич [2]. Синтез НЧ серебра проводили по методике [3]. Весь биологический материал для экспериментальных работ был взят из набора реагентов для иммуоферментного выявления антигена вируса КЭ «Вектор-Бест» (г. Новосибирск).

Биоконъюгаты наночастиц (НЧ) серебра с противоклещевыми иммуноглобулинами Ig G (1 600 ед/мл) были получены методом пассивной сорбции. Соотношение Ig G и НЧ серебра подбиралось методом раститровки антител в полистирольном планшете при фиксированном объеме раствора НЧ серебра 100 мкл в присутствии раствора NaCl 10% 100 мкл. Была проведена очистка биоконъюгатов на высокоскоростной центрифуге Beckman Coulter при следующих условиях: 25 000 об/мин, время – 30 минут, температура – 4 °С. На первом этапе исследования контрольные образцы, содержащие антиген КЭ (K⁺), не содержащие его (K⁻) и испытуемая вакцина КЭ «ЭнцеВир» культуральная очищенная концентрированная инактивированная сорбированная были раскапаны по 75 мкл в лунки план-

шета с иммобилизованными моноклональными антителами к вирусу КЭ и инкубированы 1 час на термошейкере BioShake iQ при температуре 37 °С, скорость – 250 об/мин. После инкубирования лунки планшета были трижды промыты промывочным раствором ФСБ-Т*25. Далее в лунки был введен предварительно синтезированный биоконъюгат, меченный серебром, в объеме по 100 мкл. Для усиления сигнала от серебра был использован 1 % раствор нитрата серебра и проявитель – ментол, который приводит к восстановлению серебра на поверхности НЧ серебра биоконъюгатов, выполняющие функции катализаторов. Образовавшийся комплекс антиген – антитело был растворен с помощью концентрированной уксусной кислоты в объеме 200 мкл. Затем весь объем переносился в электрохимическую ячейку с фоновым электролитом – нитрат калия 0,040 М и азотная кислота 0,15 М, и регистрировался сигнал окисления серебра методом инверсионной анодной вольтамперометрии в диапазоне от –0,200 до +0,600 В на анализаторе TA-Lab при таких параметрах развертки: время накопления – 80 секунд, потенциал накопления –0,600 В. Результаты интенсивности тока окисления серебра в отрицательных, положительных контрольных образцах и в испытуемой вакцине представлены в таблице 1.

Таким образом, разработанную электрохимическую тест – систему с использованием биоконъюгатов НЧ серебра с противоклещевыми иммуноглобулинами Ig G можно применять для

Таблица 1. Интенсивность тока окисления в исследуемых образцах

Образец	Интенсивность тока окисления серебра
Отрицательный контроль	65,0±6,5 нА
Положительный контроль	0,23±0,02 мкА
Вакцина	0,40±0,04 мкА

контроля качества вакцин к вирусу клещевого энцефалита и может быть рекомендована для

определения антигена в биологических образцах.

Список литературы

1. Бородин Е.А. ИФА и ПЦР – современные методы клинической лабораторной диагностики // *Лабораторная диагностика*, 2012.– №22.– С.16–22.
2. *Noble Metal Nanoparticles for Biosensing Applications* / Gonçalo Doria, João Conde, Bruno Veigaset al. // *Sensors*, 2012.– V.12.– P.1657–1687.
3. Mulfinger L.; Solomon S.D.; Bahadory M.; Jeyarajasingam A.V.; Rutkowsky S.A.; Boritz C. *Synthesis 350 and study of silver nanoparticles*. *J. Chem. Educ.*, 2007.– 84.– 322–325. DOI.10.1021/ed084p322.

Подсекция 3.1 Теоретические и прикладные аспекты фармации и биотехнологии

ТАРГЕТНЫЙ АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ И АЦИЛКАРНИТИНОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ МЕТОДОМ ВЭЖХ-МС/МС ДЛЯ РАННЕЙ ДИАГНОСТИКИ РАССЕЯННОГО СКЛЕРОЗА

М.Ф. Касакин¹, А.Д. Рогачев^{2,3}, Е.В. Предтеченская^{2,4},
В.Ю. Заиграев^{3,4}, В.В. Коваль¹, А.Г. Покровский²

¹Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 8

²Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

³Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9

⁴Городская клиническая больница скорой медицинской помощи №2
Россия, г. Новосибирск, rogachev@nioch.nsc.ru

Расеянный склероз (РС) – это воспалительное аутоиммунное заболевание, вызывающее демиелинизацию аксонов нервных клеток, что в конце концов приводит к инвалидности. Существуют две основные гипотезы о механизме развития заболевания: демиелинизация и вторично прогрессирующая нейродегенерация, вызывающая разрушение аксонов, и гипотеза о параллельном протекании независимых процессов. Установлено, что РС сопровождается митохондриальной дисфункцией, которая приводит к нарушению метаболизма аминокислот и жирных кислот. Данная работа посвящена анализу ацилкарнитининов и аминокислот в плазме крови методом ВЭЖХ-МС/МС и поиску биомаркеров рецидивирующе-ремиттирующего типа расеянного склероза (РРРС) с использованием статистических моделей.

Одним из инициаторов разрушения миелина аксона является глутаматная токсичность, при которой наблюдается повышение концентрации глутамата в нервной ткани. В нашей работе мы также наблюдали повышение уровня Glu в плазме крови пациентов на стадии обострения РРРС в

1,3 раза по сравнению с группой контроля. Помимо глутамата были выявлены 4 метаболита, уровень которых в плазме больных достоверно отличался от здорового контроля ($p < 0,05$): аминокислоты Leu, Ile и Val, а также децеаноилкарнитин (C10:1). Концентрация всех указанных

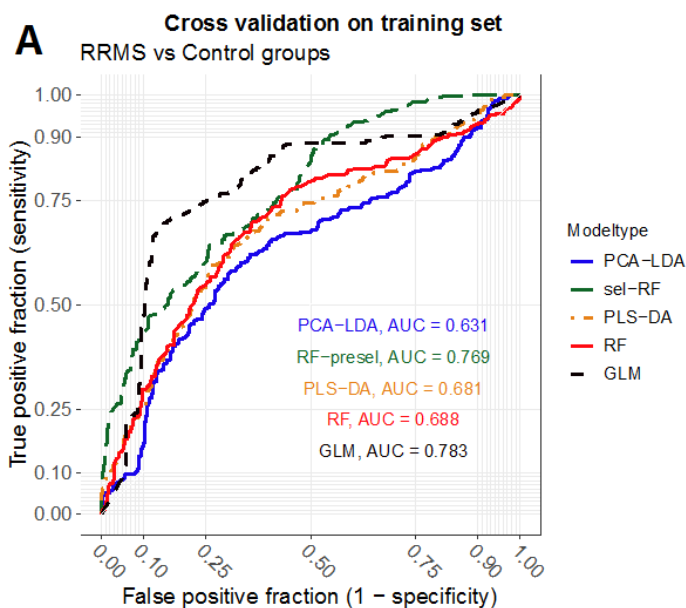


Рис. 1. Сравнение диагностических характеристик моделей в кросс-валидации (20 повторов, 5 слоев) на обучающей выборке (34 образца)

метаболитов в плазме пациентов была снижена по сравнению со здоровым контролем в 1,2–1,4 раза.

Диагностическая эффективность индивидуальных маркеров (Glu, Leu/Pe, Val, C10:1-карнитин), моделей на основе нескольких маркеров и многовариантных моделей с уменьшением размерности (дискриминантный анализ наименьших квадратов PLS-DA, линейный дискриминантный анализ на основе метода главных компонент) сравнивалась на ROC графиках в кросс-валидации (20 повторов, 5 слоев) на выборке, содержащей 34 образца. 10 образцов были определены в независимую выборку для валидации моделей. Общая линейная модель регрессии

(GLM) на основе 5 метаболитов ($AUC=0,783$) и модель на основе алгоритма Random Forest (RF, $AUC=0,769$) оказались наиболее эффективными в режиме кросс-валидации на обучающей группе (34 образца, рис. 1). Валидация на независимой выборке показала, что модель RF ($AUC=0,72$) на основе 5 метаболитов имеет самую высокую эффективность из рассмотренных.

Таким образом, анализ аминокислот и ацилкарнитинов в плазме крови пациентов можно рассматривать как дополнительный инструмент в ранней диагностике PPPC.

Исследование было поддержано проектом федерального бюджета №0309-2019-0007.

Список литературы

1. Kasakin M.F., Rogachev A.D., Predtechenskaya E.V., Zaigraev V.J., Koval V.V., Pokrovsky A.G. // *Med. Chem. Commun.*, 2019. – V.10. – p.1803–1809.

ПОЛУЧЕНИЕ КАЛЛУСНОЙ КУЛЬТУРЫ

Alfredia cernua МЕТОДОМ *in vitro*

Д.Г. Андрюкова, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, christin483@rambler.ru

Лекарственные растения имеют важное значение в современной медицине. Почти 25% лекарственных средств имеют в составе вещества растительного происхождения [1]. Однако их использование обусловлено сезонностью, ареалом произрастания и ограниченным количеством. Получение культуры клеток и тканей таких растений с использованием технологии *in vitro* могут стать хорошей альтернативой природных источников лекарственного сырья.

Альфредия Поникшая (*Alfredia cernua*) является редким видом многолетнего травянистого растения семейства сложноцветных. Экстракт Альфредии содержит флавоноиды, которые обладают ноотропным, антигипоксическим, болеутоляющим, противосудорожным и тонизирующим действием [2]. Таким образом, целью нашей работы являлось получить каллусную культуру Альфредии Поникшей.

Работа состояла из нескольких этапов. На первом этапе проводили стратификацию семян Альфредии Поникшей в течение 14 дней при

пониженной температуре и проверяли их жизнеспособность. Далее проводили их стерилизацию растворами 0,1% сулемы ($HgCl_2$), доместоса, смеси 70% спирта, воды, 37% перекиси водорода в соотношении 7,5:1,5:1 с различной продолжительностью, с: 30, 60, 150, 300 и 350. Перед посадкой семена трехкратно промывали стерильной водой для избежания ингибирующего действия стерилизующих растворов. Подготовленные семена помещали на безгормональную агаризированную среду Мурасиге и Скуга (МС), которая является наиболее оптимальной для процесса каллусообразования Альфредии Поникшей [3].

Культивирование проводили при дневном свете и температуре 30°C. Выявили, что отсутствие полной контаминации обеспечивает стерилизация семян раствором 0,1% сулемы в течение 1 мин. Таким образом, было получено стерильное растение Альфредии Поникшей через 3 недели.

Для получения каллусной культуры, в качестве экспланта использовали семядоли. Для процесса пролиферации сделали поперечные надрезы вдоль центральной жилки листа. Культивирование проводили в термостатируемых условиях при 28 °С в темноте на гормональной питательной среде МС с содержанием гормонов НУК и 6-БАП в разных соотношениях (таблица 1).

Каллусообразование было обнаружено через 7 дней. Установлено, что питательная среда

Таблица 1. Каллусообразование при различных концентрациях гормонов

Концентрация гормонов, мг/л	НУК	1	0,6	1	10
	6-БАП	2	0,3	0,5	5
Каллусообразование					
		+++	++	+	–

с содержанием 1 мг/л НУК и 2 мг/л 6-БАП является наиболее благоприятной для получения каллусной культуры Альфредии Поникишей, так как качественные и количественные показатели роста в данной среде выше.

Список литературы

1. *Осадчий С.А. Дисс. Потенциально ценные для медицины нативные и синтетически трансформированные алкалоиды, кумарины и гликозиды флоры Сибири и Алтая // док. хим. наук. – Новосибирск: Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, 2008. – С.220.*
2. *Мустафин Р.Н., Шилова И.В., Сулов Н.И., Кувачев Н.В. И др. «Ноотропная активность экстрактов из дикорастущей и культивируемой альфредии поникишей», Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2010. – Т.150. – №9. – С.302–304.*
3. *Мигранова И.Г. Дисс. Изучение каллусной ткани *Aconitum septentrionale* Koelle: физиологические и генетические аспекты // кан. био. наук. – Уфа: Институт биологии Уфимского научного центра РАН, 2000. – 102 с.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИНОНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

Н.В. Асеева, Е.И. Короткова, О.И. Липских, А.И. Хлебников, Н.В. Даниленко
 Научный руководитель – профессор Е.И. Короткова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, natali.shkuratova@mail.ru*

Нафтохиноны и их производные проявляют множество фармакологических свойств. А также обладают антимикробным, противовоспалительным, противовирусным и противоопухолевым действиями [1]. На данный момент, рак является второй по частоте причиной смерти во всем мире. Именно поэтому производные нафтохинона являются привлекательными для создания абсолютно новых противораковых агентов, так как обладают широким спектром биологической активности, а именно проявляют цитотоксическую активность [2].

В данной работе исследуются электрохимические свойства некоторых хинонов, синтезированных на основе 2,3-дихлор-1,4-нафтохинона методом циклической вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде. Исходные растворы хинонов были приготовлены в ДМФА концентрацией 0,1 М. В качестве фонового электролита использовали спиртовой раствор 0,1 М

NaClO₄. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электродов использовали ХСЭ.

При проведении эксперимента в электрохимическую ячейку помещали 10 см³ фонового электролита, предварительно подкисленного 0,1 М HCl для создания pH 2,0 а также три электрода (индикаторный СУЭ, вспомогательный ХСЭ, и ХСЭ сравнения). Электроды подключали к вольтамперометрическому анализатору ТА-2(ООО «НПП «Томьаналит», г. Томск), подключенного к персональному компьютеру, и регистрировали циклические вольтамперограммы фонового электролита не менее трех раз в режиме первой производной при следующих условиях: рабочий диапазон потенциалов от –1,0 до 1,0 В, скорость сканирования потенциала 100 мВ/с. После доказательства чистоты фонового электролита в электрохимическую ячейку дозатором вносили добавки исследуемого раствора до достижения концентрации 0,00089 М и проводили регистрацию циклических воль-

Таблица 1. Значения потенциалов анодных и катодных пиков исследуемых производных хинона

Вещество	2,3-дихлор-1,4-нафтохинон	(3-хлор-1,4-дигидронафта-лен-1,4-дион-2-ил)треонин	(3-хлор-1,4-дигидронафта-лен-1,4-дион-2-ил)глутамин	2-хлор-3-((4-гидроксифенил)амино)-1,4-нафтохинон	
$E_{па}$, В	0,35	0,26	0,19	0,16	0,78
$E_{нк}$, В	-0,21	-0,51	-0,51	-0,39	0,02
ΔE_p , В	0,14	0,25	0,32	0,23	0,76

тамперограмм анализируемого вещества. Потенциалы катодного и анодного пиков указаны в таблице 1.

Полученные данные говорят о том, что эти соединения обладают хорошей окислительно-восстановительной способностью. Наиболее активным является соединение 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон, потенциалы анодного и катодного пиков которого равны 0,35 и -0,21 В соответственно. Аналогичное электрохимическое поведение наблюдалось для веществ (3-хлор-1,4-дигидронафта-лен-1,4-ди-

он-2-ил)треонин, потенциалы анодного и катодного пиков равны 0,26 и -0,51 В соответственно и (3-хлор-1,4-дигидронафта-лен-1,4-дион-2-ил)глутамин потенциалы анодного и катодного пиков равны 0,19 и -0,51 В соответственно. Для соединения 2-хлор-3-((4-гидроксифенил)амино)-1,4-нафтохинон помимо электрохимических сигналов, обусловленных окислением-восстановлением карбонильной группы при потенциалах 0,16 В и -0,39 В соответственно, наблюдается наличие еще одной пары пиков при потенциалах 0,78 В и 0,02 В.

Список литературы

1. Bhasin D., Chettiar S.N., Etter J.P., Mok M., Li P.K. // *Anticancer activity and SAR studies of substituted 1,4-naphthoquinones*, *Biorg. Med. Chem.*, 2013.– 21.– 4662–4669.
2. Brezak M.C., Kasprzyk P.G., Galcera M.O., Lavergne O., Prevost G.P. // *CDC25 Inhibitors as Anticancer Agents Are Moving Forward*, *Anticancer Agents Med. Chem.*, 2008.– 8.– 857–862.

УВЕЛИЧЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМОСТИ ПРЕПАРАТА «ГАЛОДИФ» ПРИ ПОМОЩИ СОЗДАНИЯ КОМПЛЕКСОВ ВКЛЮЧЕНИЯ С БЕТА-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

Г.В. Беккер, В.Ю. Куксёнок, В.В. Штрыкова
 Научный руководитель – к.х.н., ассистент В.Ю. Куксёнок

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gvb5@tpu.ru*

Галодиф (мета-хлорбензгидрилмочевина) – оригинальный противосудорожный препарат, использующийся при лечении и профилактике эпилепсии и алкогольной зависимости [1]. Одной из особенностей противосудорожных лекарственных средств является необходимость их быстрого и направленного транспорта для купирования приступа. Однако Галодиф практически нерастворим в воде и в настоящее время выпускается только в виде таблеток. Поэтому исследования в области увеличения водорастворимости Галодифа являются актуальной проблемой, решение которой может способствовать

созданию инъекционной формы препарата, обладающей более высокой биодоступностью.

В настоящее время широкое распространение получил метод увеличения водной растворимости лекарственных препаратов посредством образования комплексов включения с циклодекстринами [2]. Циклодекстрины представляют собой циклические производные глюкозы, имеющие внутреннюю гидрофобную и внешнюю гидрофильную поверхность. Использование молекулярных комплексов включения не только повышает биодоступность, но и защи-

щает действующее вещество от окисления, рацемизации и увеличивает срок хранения.

Таким образом, целью данного исследования являлась разработка метода получения комплекса Галодифа с циклодекстрином и оценка его растворимости в воде.

Вначале нами была установлена принципиальная возможность образования комплекса включения Галодифа с бета-циклодекстрином. С этой целью галодиф и циклодекстрин тщательно перетирали в агатовой ступке, после чего из полученной смеси приготавливали водные растворы, центрифугировали их и затем оценивали содержание в воде Галодифа методом ВЭЖХ. Было подготовлено 3 образца. Первые два были растворены в смеси воды и органического растворителя (этанола и этилацетата соответственно) с последующим выпариванием органического растворителя, а третий был растворен в воде и подвергнут воздействию ультразвука. Результаты ВЭЖХ всех образцов показали наличие в растворе Галодифа в отличие от холостого эксперимента (фильтрат озвученной водной суспензии Галодифа). Следовательно, в результате

взаимодействия галодифа с бета-циклодекстрином произошло клатратообразование. Кроме того нами была определена температура плавления выделенных водорастворимых кристаллов (218–222 °С), которая существенно отличалась от температуры плавления исходных соединений.

В ходе дальнейшей работы был найден оптимальный метод синтеза клатрата Галодифа с бета-циклодекстрином, в котором препарат полностью переходит в комплекс, не давая осадка. Метод предусматривает растворение реагентов в водно-спиртовом растворе с последующим выпариванием этанола.

Таким образом, был разработан способ синтеза молекулярного клатрата Галодифа и бета-циклодекстрина, изучены некоторые свойства данного комплекса и доказана возможность повышения водной растворимости препарата данным методом. В продолжение работы планируется изучение возможности стереоселективного клатратообразования и усовершенствование способа получения комплекса.

Список литературы

1. *Kuksenok V.Y., Shtrykova V.V., Filimonov V.D., Druganov A.G., Bondarev A.A., Stankevich K.S. The determination of enantiomer composition of 1-((3-chlorophenyl)-(phenyl)methyl) amine and 1-((3-chlorophenyl) (phenyl)-methyl) urea (Galodif) by NMR spectroscopy, chiral HPLC, and polarimetry. Chirality, 2018.– 30.– 1135–1143.*
2. *Lofsson T. Pharmaceutical application of cyclodextrins. Drug solubilization and stabilization / T. Lofsson, M. Brewster // Journal of pharmaceutical Sciences, 1996.– V.85.– №10.– P.1017–1025.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКСИЧНОСТИ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ БАКТЕРИЙ *Rhodococcus ruber*

А.В. Боломатова, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nastjabol@mail.ru

В настоящее время соли лития широко применяются в области психиатрии, в лечении хронического алкоголизма, в комплексной терапии при депрессии, эффективно используются при заболеваниях кожи, цереброваскулярных воспалений, снижении риска развития болезни Альцгеймера, Паркинсона и деменции [1]. Кроме этого, в литературе представлены немногочис-

ленные данные о биологическом эффекте солей лития, таких как хлорид лития, пируват лития на культуры микроорганизмов *Escherichia coli*, *Listeria innocua*, *Klebsiella pneumoniae* [2, 3]. Так как механизм действия иона лития сложен и до конца не изучен, проведение исследований в этом направлении являются актуальными.

Целью данной работы является изучение влияния аскорбата лития на цитопротекторные свойства бактерий *Rhodococcus ruber*.

В данной работе исследования были проведены на штамме углеводородокисляющих бактерий *Rhodococcus ruber* ИЭГМ 231, выделенного из загрязненной нефтепродуктами почвы. В качестве литиевой соли был выбран аскорбат лития (*Sigma-Aldrich*). Исследование токсичности аскорбата лития изучали 2 методами.

Токсичность солей лития определяли по зоне подавления роста культуры методом дисков с концентрацией аскорбата лития, ммоль/л: 0 (контрольный образец); 1,2; 5; 10; 12; 15; 20. Диски помещались на плотную питательную среду мясосоптонный агар (МПА), который предварительно засеяли микроорганизмами *Rhodococcus ruber*. Культивирование проводили в течение 24 часов в термостате WiseCube WIS-30R при температуре 27°C. В ходе исследования было установлено, аскорбат лития не обладает токсичностью по отношению исследуемым углеводородокисляющим бактериям.

Далее изучали влияние солей лития в процессе культивирования на питательной среде с содержанием аскорбата лития. В качестве питательной среды был использован мясосоптонный бульон (МПБ), который является благоприятной средой для роста бактерий. В каждой колбе со-

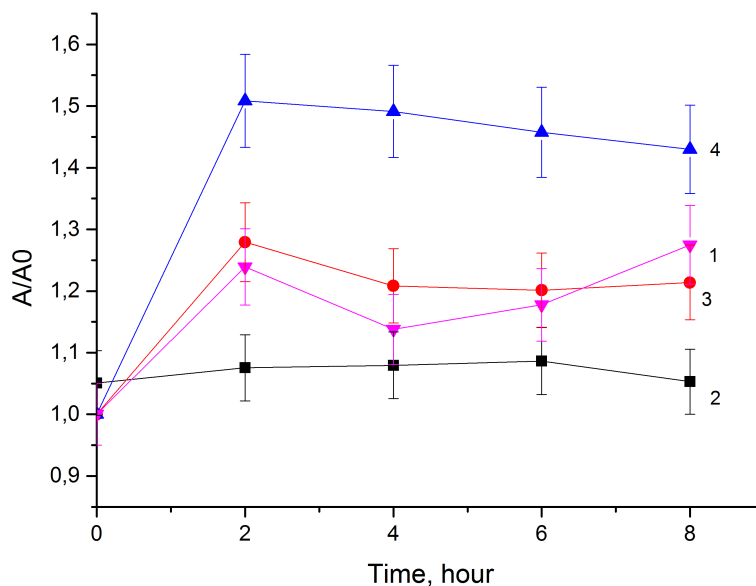


Рис. 1. Изменение оптической плотности бактериальной суспензии, с содержанием аскорбата лития: 1 – холостая проба, 2 – 1,2 ммоль/л; 3 – 12,1 ммоль/л; 4 – 20,7 ммоль/л

держанию аскорбата составило, ммоль/л: 0 (контрольный образец); 1,2; 12,1; 20,7.

Культивирование проводили в течение 24 часов в термостате-шейкере WiseCube WIS-20 при температуре 27°C и скорости 90 об/мин. Количество бактерий определяли по изменению оптической плотности бактериальной суспензии при длине волны 560 нм спектрофотометрическим методом на приборе Agilent Cary 60 с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Результаты эксперимента представлены на рисунке 1.

Таким образом, обнаружено, что аскорбат лития проявляет стимулирующий эффект на благоприятной питательной среде с бактериями *Rhodococcus ruber*.

Список литературы

1. Арушанян Э.Б. Хронофармакология препаратов лития (обзор) // *Российский психиатрический журнал*, 2017. – №6. – С.54–59.
2. Bingjun Q., Jung J., Zhao Y. Impact of Acidity and Metal Ion on the Antibacterial Activity and Mechanisms of β - and α -Chitosan // *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 2015. – V.175. – №6. – P.2972–2985.
3. Protection against *Klebsiella pneumoniae* Using Lithium Chloride in an Intragastric Infection Model / N. Tsao [et al.] // *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 2015. – V.59. – №3. – P.1525–1533.

ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ТОРФА *in vitro* НА МОДЕЛИ КУЛЬТУРЫ КЛЕТОК 3Т3-L1

К.А. Братишко^{1,2}, Е.Е. Буйко^{1,2}, Л.А. Логвинова²
Научный руководитель – д.фарм.н., доцент М.В. Зыкова

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

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, Kr-1295@mail.ru

Гуминовые кислоты (ГК) находят широкое применение в традиционной и народной медицине, однако их использование в официальной медицине требует проведения широкомасштабных доклинических и клинических исследований. Оценка цитотоксичности (скрининговая оценка жизнеспособности клеток) необходима для определения биологической безопасности данных соединений, формирования потенциального профиля безопасности и выбора подходящих концентраций ГК для будущих исследований. MTS-тест является стандартным методом проверки цитотоксичности различных соединений. Для проведения исследования был выбран образец ГК, выделенный из верхового сосново-пушицевого вида торфа (Бакчарский болотный район Томской области, Россия) экстракцией 0,1 М пиродифосфатом натрия ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), как описано ранее [1]. При оценке биологической активности данный образец продемонстрировал наличие антирадикальных и антиоксидантных свойств [1].

Цитотоксические свойства ГК оценивали стандартным MTS (3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-5-(3-карбоксиметоксифенил)-2-(4-сульфофенил)-2Н-тетразолий, внутренняя соль) анализом. MTS-тест проводили на клеточной линии 3Т3-L1 (после достижения клетками 100% конfluence на 96-луночной планшете для работы с адгезивными культурами) с помощью набора CellTiter 96® AQueous One Solution (Promega, США). К культуральной среде DMEM/F12 (100 мкл/лунку) вносили рабочий раствор MTS (20 мкл/лунку), экспериментальные планшеты инкубировали в течение 1 часа при 37°C, 5% CO_2 , затем регистрировали оптическую плотность среды в лунках при 490 нм на микропланшетном ридере Sunrise RC4 (Tecan, Австрия).

На рисунке 1 представлены результаты оценки цитотоксичности (MTS-тест) после 24 ч. инкубации клеток 3Т3-L1 с одиннадцатью различными концентрациями ГК от 3,125 до 400 мкг/мл.

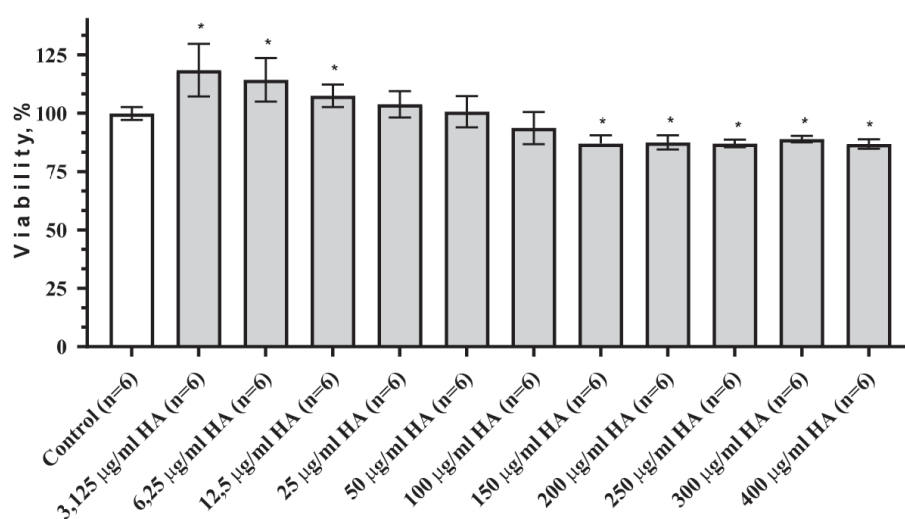


Рис. 1. Результаты MTS-теста (3Т3-L1, 24 ч инкубации) для образца ГК сосново-пушицевого вида торфа. Жизнеспособность выражена в % от среднего значения для контрольных лунок. Результаты представлены как $M \pm SD$ ($n = 6$). * указывает на достоверность различий (множественный критерий Стьюдента) от контроля ($p < 0,05$)

При концентрации 25, 50 и 100 мкг/мл образец ГК не влиял на жизнеспособность клеток. Однако, дозозависимый токсический эффект был обнаружен при концентрациях ГК 150–400 мкг/мл (жизнеспособность клеток была снижена на 13,0; 12,5; 12,9; 11,05; 11,2% соответственно ($p < 0,05$)). В то же время, жизнеспособность клеток возрастала в присутствии 3,125; 6,25; 12,5 мкг/мл ГК (на 18,5, 14,3, 7,5% соответственно ($p < 0,05$)). Этот эффект может быть вызван стимулированием пролиферативной активности клеток в присутствии малых концентраций ГК. Цитотоксичность ГК при более

высоких концентрациях может быть объяснена осмотическим эффектом, а также способностью ГК проникать в ядра клеток и влиять на аффинность транскрипционных факторов ДНК [2]. Таким образом, образец ГК сосново-пушицевого вида торфа не обладает выраженными цитотоксическими свойствами, что в дальнейшем позволяет проводить исследования в широком диапазоне концентраций.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект №20-65-47052).

Список литературы

1. Zyкова M.V., Logvinova L.A., Bratishko K.A., Yusubov M.S., Romanenko S.V., Schepetkin I.A., Quinn M.T., Belousov M.V., Krivoshchekov S.V. // *Physicochemical characterization and antioxidant activity of humic acids isolated from peat of various origins. Molecules*, 2018.– V.23.– №4.– P.753–768.
2. Yang H.L. et al. // *Humic acid induces apoptosis in human premyelocytic leukemia HL-60 cells. Life Sciences*, 2014.– 75(15).– P.1817–31.

ГИПОЛИПИДЕМИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПОЛИСАХАРИДОВ БЕРЕЗЫ (*Betula pendula Roth*) НА МОДЕЛИ ХРОНИЧЕСКОЙ ДИСЛИПИДЕМИИ У ХОМЯКОВ

Е.Е. Буйко^{1,2}, О.А. Кайдаш²

Научные руководители – д.фарм.н. М.В. Белоусов; к.б.н., доцент В.В. Иванов

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

²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, buykoevgen@yandex.ru

Заболевания сердечно-сосудистой системы занимают важное место среди причин высокой смертности населения, и одним из основных предрасполагающих факторов их развития является атеросклероз и дислипидемии. На фармацевтическом рынке представлено большое разнообразие липидкорректирующих лекарственных средств, однако этот класс препаратов не лишен побочных эффектов, ограничивающих их применение. Таким образом, актуальным является поиск новых веществ, способных снижать уровень атерогенных липидов крови, и мишеней их действия. Одним из подходов является использование растительных полисахаридов, которые оказывают гипохолестеринемическое и гиполипидемическое действия [1].

Цель исследования - на модели хронической дислипидемии у хомяков изучить гиполипидемическое действие полисахаридов, полученных

из листьев березы (*Betula pendula Roth.*, *Betula pubescens Ehrh.*).

Исследование проводилось на 80 сирийских хомяках SPF категории. Экспериментальные животные были получены из «SPF-вивария» ИЦиГ СО РАН (г. Новосибирск). Хроническая гиперлипидемия у животных была вызвана назначением синтетической высокожировой диеты, содержащей 0,3% холестерина (ХС) и 11% кокосового масла. Животным экспериментальных групп через 21 день в эту диету добавляли полисахариды, полученные из листьев березы (ПС) (4,5 г/100 г атерогенного корма) или препарат сравнения холестирамин («Questran», *Bristol-Myers Squibb*) (2 г/100 г атерогенного корма) в течение двух недель, после чего в крови определяли уровень триацилилицеролов (ТАГ), общего ХС, холестерина в липопротеинах низкой (ХС-ЛНП) и высокой (ХС-ЛВП) плотностей с помощью ферментативных наборов Chronolab

(Испания) и RANDOX (Великобритания). Концентрацию ХС и ТАГ в печени хомяков оценивали после экстракции липидов методом Фолча [2] с последующим количественным определением ферментативными методами (наборы Chronolab, Испания). Результаты обрабатывали с использованием SPSS Statistics 17.0 (IBM, США) и представляли в виде медианы (Me) и квартилей (Q1–Q3).

В результате добавления в атерогенный корм исследуемых ПС содержание ТАГ в крови хомяков на было снижено 31,4% ($P < 0,05$), ХС на 18,7% ($P < 0,01$). Холестирамин уменьшал содержание ТАГ и ХС на 30,4% ($P < 0,05$) и 31,2% ($P < 0,01$). Снижение общего ХС было преимущественно обусловлено уменьшением его содержания на 25,4% ($P < 0,01$) в атерогенной фракции ХС-ЛНП. Холестирамин снижал уровень ХС-ЛНП на 35,8% ($P < 0,01$). Известно, что ХС у хомяков, как и у людей, находится преимущественно во фракции ЛНП и, в меньшей степени, в ЛВП. При этом высокий уровень ХС-

ЛНП способствует развитию атеросклероза [3]. Индекс атерогенности (ИА), рассчитанный на основании полученных данных, при применении ПС и холестирамина был снижен на 28,2% ($P < 0,01$) и 35,6% ($P < 0,01$) соответственно.

Включение в атерогенную диету исследуемых ПС дозе 4,5 г/100г атерогенного корма, подобно холестирамину, снижало содержание ТАГ и ХС в печени на 35,7% ($P < 0,05$) и 28,6% ($P < 0,01$) соответственно (холестирамин на 42,1% ($P < 0,01$) и на 30,9% ($P < 0,01$)).

Таким образом, полученные из листьев березы (*Betula pendula* Roth., *Betula pubescens* Ehrh.) полисахариды, на модели хронической гиперлипидемии у хомяков обладают гипополипидемическим действием. Кроме того, использование полисахарида способствовало снижению повышенного на фоне атерогенной диеты содержания ТАГ и ХС в печени хомяков. Полученные данные позволяют сделать заключение о потенциальной возможности использования ПС в комплексной терапии гиперлипидемий.

Список литературы

1. Veeramani P. A review on medicinal plants with potential hypolipidemic activity // *Int. J. Pharmacol. Anal. Res.*, 2015. – V.4. – №2. – P.129–134.
2. Folch J. A simple method for the isolation and purification of total lipides from animal tissues // *J. Biol. Chem.*, 1957. – V.226. – №1. – P.497–509.
3. *Руководство по экспериментальному изучению новых фармакологических веществ / Под ред. Р.У. Хабриева.* – М., 2005. – 832 с.

БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА: СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

А.С. Бурлаченко

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Салищева

Кемеровский государственный университет Институт фундаментальных наук
650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, nastya_sergeevna99@mail.ru

На современном этапе развития человек широко использует различные химические соединения для воплощения тех или иных задач. Веществами, которые оказывают существенную антропогенную нагрузку на экосистему, являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Благодаря своему дифильному строению они широко используются для бытовых и промышленных целей. 95–98% используемых в России ПАВ составляют анионные и неионогенные, которые характеризуются низкой биоразлагаемостью. В связи с этим возникает колоссальная нагрузка на биологические очистные сооружения, которые не в полной мере справляются с утили-

зацией ПАВ. Попадая в природу, они оказывают токсическое действие на окружающую среду. Синтез биоразлагаемых ПАВ и исследование их свойств поможет свести к минимуму негативное воздействие ПАВ на биоценозы.

Целью настоящей работы является исследование биологической деструкции поверхностно-активных веществ, на примере цвиттер-ионного ПАВ кокаמידопропилбетаина (*Cocamidopropyl Betaine*, CAPB). Он позиционируется как биоразлагаемый амфифильный ПАВ и широко используется для создания композиций, в частности для средств личной гигиены и косметических средств.

Нами были определены основные характеристики кокаמידопропилбетаина: сталагмометрическим методом найдено значение поверхностной активности ($g=7,4 \cdot 10^3$ Дж•м/моль), кондуктометрическим методом найдена величина ККМ при температуре 25 °С ККМ= $4 \cdot 10^{-5}$.

САРВ представляет собой наиболее распространенный алкиламидобетаиновый ПАВ. При его синтезе первым этапом является реакция 3,3-диметиламинопропиламина (ДМАРА) с кокосовыми жирными кислотами ($R=C_7$ до C_{17}), полученными при гидролизе кокосового масла, с образованием промежуточного продукта – кокаמידопропилдиметиламина. Данная реакция требует высоких температур (150–175 °С) для конверсии и последующей дистилляции, с целью удаления непрореагировавших исходных веществ. Для получения САРВ используют реакцию взаимодействия промежуточного продукта с монохлоруксусной кислотой.

Для того чтобы доказать, что кокаמידопропилбетаин действительно поддается микробному разложению, нами были выбраны и культивированы следующие микроорганизмы: *Pseudomonas putida* (ВКПМ: В-1827), *Bacillus subtilis* (ВКПМ: В-4647), а также органо-минеральные отложения пресноводных озер – сапропели, где доминирующими морфологическими типами микроорганизмов являются палочковидные бактерии.

Каждый из опытных образцов микроорганизмов в отдельности поместили в четыре колбы с раствором кокаמידопропилбетаина с концентрацией равной 0,00939 моль/дм³. Растворы термостатировали в течение месяца, отбирая пробы каждую неделю.

Список литературы

1. Gholami A., Golestaneh M., Andalib Z. // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018. – V.192. – P.122–127.
2. Fromel T., Knepper T.P. *Trends in Analytical Chemistry*, 2008. – V.27(11). – P.1091–1106.

Для определения концентрации ПАВ использовали оптический метод. Для этого определяли значения оптической плотности при длине волны 659 нм образцов САРВ с известной концентрацией на фоне натрий-фосфатного буфера (рН=6,86) в присутствии индикатора эриохрома черного Т [1]. Уменьшение концентрации САРВ в исследуемых пробах определяли с помощью калибровочного графика.

В результате во всех четырех образцах наблюдалось заметное уменьшение концентрации ПАВ. Максимальную деструкцию показал почвенный микроорганизм В-4647. Через две недели во всех пробах концентрация ПАВ составила не более 20% от исходной. Таким образом, выбранные нами бактерии могут использовать в качестве питательного субстрата кокаמידопропилбетаин, также это подтверждает способность САРВ разлагаться под действием ферментов микроорганизмов.

Деструкция кокаמידопропилбетаина приводит к образованию N-аллиламмониевых форм с последующей фрагментацией на соответствующий ион-ацилия либо ион-иммония и N,N-диметилглицина, который впоследствии распадается на анион уксусной кислоты и диоксид углерода [2].

В литературных источниках представлено множество противоречивых мнений, касаемо безопасности даже природных биоразлагаемых ПАВ. Иногда сами продукты биотрансформации являются потенциально опасными для окружающей среды. Поэтому в будущих исследованиях будет целесообразно изучить процессы биодеградации поверхностно-активных веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЛАВОНОИДОВ В ЭКСТРАКТЕ ЛАБАЗНИКА ВЯЗОЛИСТНОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МВО

М.С. Винницкая

Научный руководитель – к.х.н., Г.Я. Губа

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mashulya.vko@mail.ru

Лекарственное растительное сырье (ЛРС) и препараты на его основе на сегодняшний день широко используются в медицинской практике. По данным ВОЗ, около 80% населения мира используют фитопрепараты для лечения и профилактики различных заболеваний [1].

Лабазник вязолистный (ЛБВ) – многолетнее травянистое растение, надземную часть ЛБВ используют в качестве противовоспалительного, антиоксидантного и ноотропного средств.

Флавоноиды в различных растениях представляют собой полифенольные соединения, они обладают антивирусным, антиаллергическим и противовоспалительным действием. Особенно много флавоноидов встречается в надземных частях (листья и стебли).

Актуальной задачей при использовании растительного сырья является определение флавоноидов. Одним из широко применяемых методов является применение УФ-спектроскопии.

Известно, что применение метода МВО позволяет существенно ускорить экстракцию и протекание химических реакций [2].

Цель данной работы – определение флавоноидов в лабазнике вязолистном с использованием микроволнового облучения (МВО).

В качестве **объекта исследований** нами выбран лабазник вязолистный (*Filipendula ulmaria*), предварительно измельченный и пропущенный через сито 1 мм.

В качестве экстрагента для извлечения флавоноидов использовали 70% водно-спиртовую смесь (ВСС).

После трехкратной экстракции ЛБВ 70% ВСС проводили гидролиз флавоноидов на водяной бане (ВБ) и в условиях МВО. Протекание процесса гидролиза оценивали по изменению интенсивности полосы поглощения с максимумом 363 нм. Определение флавоноидов в экстрактах ЛБВ проводили путем реакции комплексообразования с $AlCl_3$. Количество флавоноидов оценивали по интенсивности полосы поглощения с максимумом 422 нм и сравнение ее с данными по комплексообразованию квертина с $AlCl_3$.

Изучена кинетика экстракции флавоноидов 70%-ным экстрагентом при 80 Вт и показано, что оптимальное время экстракции составляет 15 минут.

В таблице представлены результаты определения флавоноидов в экстрактах ЛБВ с использованием метода МВО. В качестве сравнения приведены результаты исследования на ВБ. Из представленных данных, видно, что экстракция флавоноидов из ЛБВ в условиях МВО протекает в два раза быстрее, чем на ВБ. Гидролиз гликозидов в условиях МВО протекает в 8 раз быстрее, чем на ВБ.

В заключение можно сказать, что применение метода МВО для извлечения веществ из ЛРС является эффективным методом и позволяет сократить время экстракции при определении флавоноидов. Гидролиз гликозидов в экстрактах ЛРС протекает в несколько раз быстрее, чем на ВБ.

Таблица 1. Определение флавоноидов в экстрактах ЛБВ с использованием метода МВО

№	Этапы определения флавоноидов	Экстракты ЛБВ полученные	
		На ВБ	В условиях МВО
1	Экстракция, мин	90	45
2	Гидролиз, мин	120	15
3	Комплексообразование флавоноидов с $AlCl_3$, мин	30	30
4	Содержание флавоноидов в экстракте ЛБВ, %	3,18	3,21

Список литературы

1. И.В. Шилова, И.А. Самылина, Н.И. Сулов. *Разработка ноотропных средств на основе растений Сибири // Томск: Издательство «Печатная Мануфактура», 2013.– 268 с.*
2. Ammar Altemimi, Naoufal Lakhssassi, Azam Baharlouei, Dennis G. Watson and David A. Lightfoot. *Phytochemicals: Extraction, Isolation and Identification of Bioactive Compounds from Plant Extracts // Journal ListPlants (Basel), 2017.– 23.*

СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ХОЛИНА

К.А. Гордиенко

Научный руководитель – к.ф.-м.н., профессор Ю.Н. Журавлев

Кемеровский государственный университет

Институт фундаментальных наук

650043, Россия, г. Кемерово, ул. Красная 6, gordie-kirill@rambler.ru

Холин является органическим соединением, в настоящей работе представлены результаты изучения структурных и оптических свойств галогенидов холина Ch^+Hal^- (Hal: Cl, Br, I) (рис. 1). Данные соединения широко распространены в природе, а также в человеческом теле [1], [2], [3]. Основной функцией соединений холина в организме является передача нервных импульсов, путем синтеза из него молекул ацетилхолина – нейромедиаторов. Это позволяет рассматривать вещества, синтезированные на основе холинов как лекарственные средства улучшающие проводимость нервной системы и памяти человека. Помимо медицины, холины находят свое применение и в биотехнологии, в особенности в производстве экологически чистых реакционных сред.

В настоящей работе для исследования структуры галогенидов холина была использована программа CRYSTAL, основанная на первопринципных расчетах методом теории функ-

ционала плотности. Для расчета геометрии, а также ИК спектров кристаллов был использован функционал PBE с дисперсионной поправкой D3, которая позволяет корректно учитывать межмолекулярное взаимодействие.

В ходе работы были получены структурные данные кристаллов, для хлорида холина пространственная группа была определена как $P2_12_1$ с параметрами решетки ($a=10,73$, $b=11,57$, $c=5,79$ Å), для бромида холина точно не известна пространственная группа, в данной работе на основе теоретических расчетов была получена пространственная группа $P2_1$ с параметрами решетки ($a=7,35$, $b=19,55$, $c=5,86$ Å). Иодид холина относится к моноклинной сингонии пространственной группой $P2_1$ с параметрами решетки ($a=5,83$, $b=7,98$, $c=8,91$ Å). Координаты атомов в элементарной ячейке ранее были известны только для хлорида холина, для бромида и иодида они были получе-

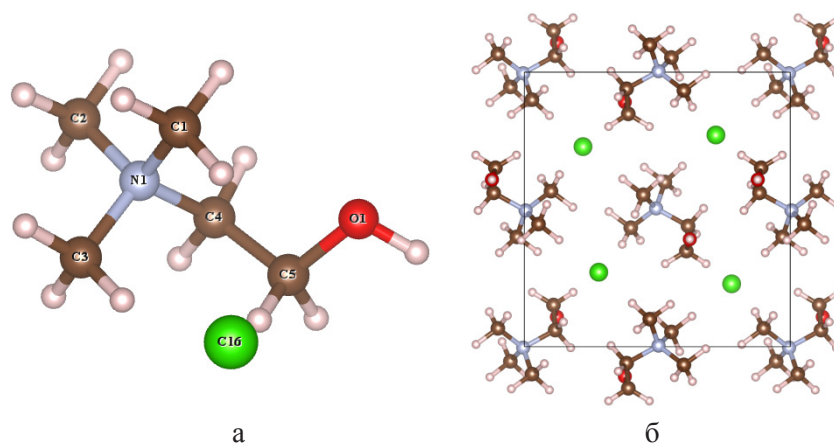


Рис. 1. а) молекула $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO Cl}$ б) кристаллическая структура молекулярного кристалла $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO Cl}$

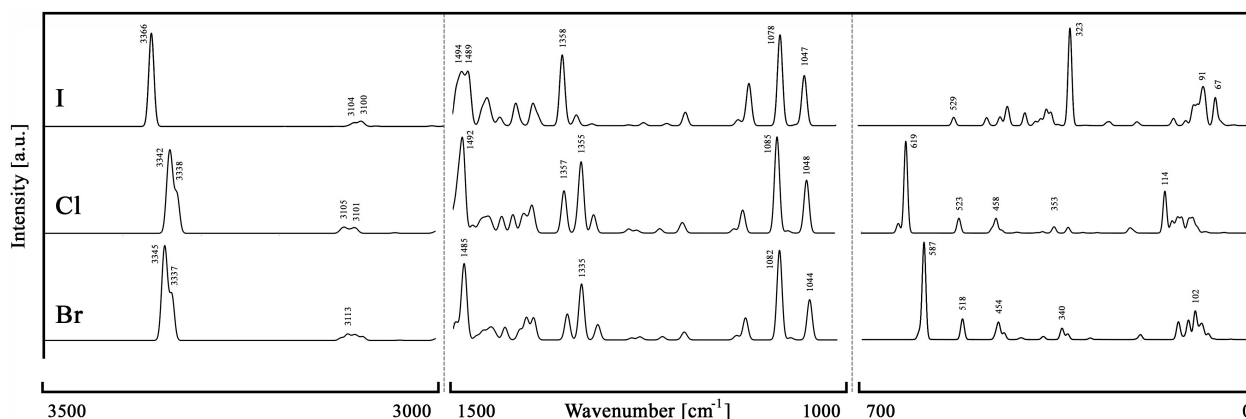


Рис. 2. Рассчитанный методом PBE+D3 ИК-спектр Ch (Cl, I, Br)

ны в ходе теоретических исследований в данной работе.

Полученные нами расчетные параметры структуры указывают на заниженные по сравнению с экспериментальными [4] объёмами ячеек. Так в ChCl отклонение расчетного от экспериментального объёма ячейки V для метода PBE+D3 – 5,7%; в ChI – 4,8%.

Также в ходе данной работы были получены ИК спектры холинов в диапазоне от 0 до 3500 cm^{-1} , результаты представлены на рисунке 2.

В экспериментальных ИК-спектрах галогенидов холина [4] в области 3200–3500 cm^{-1} на-

блюдается широкая интенсивная полоса, максимумы которой приходятся в ChCl, ChBr, ChI на 3255, 3256, 3331 cm^{-1} . Рассчитанные методом PBE+D3 соответствующие значения приходятся на 3340, 3346, 3367 cm^{-1} и они относятся к валентным O–H колебаниям. В области менее 1500 cm^{-1} в галогенидах ChCl (ChBr) наблюдаются интенсивные пики при 1478 (1479) cm^{-1} , 1406, 1347 (1346) cm^{-1} , в йодиде 1479, 1410, 1357 cm^{-1} , которые образованы деформационными колебаниями C–OH. Широкая полоса с максимумом в хлориде (бромиде) холина при 620, (618) cm^{-1} может относиться по расчетным данным к O–H деформационной моде.

Список литературы

1. Blusztajn J.K. // *Science* 281:794–795.
2. Zeisel S.H. // *Annu. Rev. Nutr.*, 1994.– 14.– 269–296.
3. Zeisel S.H. // *Nutr. Rev.*, 2009.– 67.– 615–623.
4. A. Pawlukojc // *Chemical Physics* 445 (2014).– 31–37.

АНАЛИЗ ГЕНЕТИЧЕСКОЙ ЭКСПРЕССИИ ГЕНОВ ПРИ СОКУЛЬТИВИРОВАНИИ НЕЙРОБЛАСТОМЫ С КИШЕЧНОЙ МИКРОБИОТОЙ ПАЦИЕНТОВ С БОЛЕЗНЬЮ ПАРКИНСОНА

М.В. Гридина, О.П. Иккерт, В.А. Петров

Научный руководитель – к.б.н., доцент А.Г. Першина

Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

Введение. Болезнь Паркинсона (БП) является вторым по распространенности нейродегенеративным заболеванием, которое сопровождается широким спектром моторных и немоторных симптомов. Заболевание вызвано поражением дофаминергических нейронов черной субстанции головного мозга. При этом нарушается метаболизм белка α -синуклеина, накопление которого может привести к образованию агло-

мератов, цитоплазматических телец Леви. Было установлено, что эти нерастворимые агрегаты раньше всего появляются в подслизистом слое кишечника [1]. При этом отмечалось, что бактериальный состав кишечника здоровых людей отличается от микробиоты больных пациентов [2]. Таким образом, микробиота кишечника может служить пусковым фактором БП, которая нарушает фолдинг белков α -синуклеина. В на-

стоящее время большое внимание уделяют тому, как измененный состав микробиоты может влиять на нейроны кишечника. Поэтому было проведено исследование влияния накопительных культур бактерий кишечника пациентов с БП на клетки нейроblastомы, которое позволит определить предпосылки заболевания.

Целью данной работы было оценить экспрессию патогенетически значимых для БП генов при сокультивировании клеток нейроblastомы с кишечной микробиотой пациентов с БП.

Материалы и методы. Было проведено инкубирование клеточной линии нейроblastомы человека SH-SY5Y с накопительными и чистыми культурами бактерий микробиоты кишечника пациентов с БП. Сокультивирование проводили в питательной среде MEM/F12 в течение 8 часов в 12-луночном планшете при 37°C. В качестве группы сравнения использовали лабораторный штамм *Escherichia coli* (XL – BLUE). Оценивали влияние стимуляции на изменение экспрессии вовлеченных в патогенез БП генов *HSPA8*, *SNCA*, *SNAP25*, *APP*, *STX1A*. Для этого выделяли РНК из нейроblastомы с использованием реагента RNazol, затем спектрофотометрическим методом оценивали качественные и количественные показатели тотальной РНК. Была проведена реакция обратной транскрипции (Evrogen MMLV RT kit) с последующей ПЦР в реальном времени. В качестве референсного гена использовали *HPRT1*. Статистическую обработку данных осуществляли в программе GraphPad Prism 8.

Список литературы

1. Hawkes C.H., Del Tredici K., Braak H. A timeline for Parkinson's disease // *Parkinsonism Relat Disord*, 2010 Feb. – V.16. – №2. – P.79–84.
2. V.A. Petrov, I.V. Saltykova, I.A. Zhukova, V.M. Alifirova, N.G. Zhukova, Y.B. Dorofeeva, et al. Analysis of gut microbiota in patients with Parkinson's disease // *Bull. Exp. Biol. Med.*, 162 (2017). – P.734–737.

Результаты и обсуждение. Для сокультивирования клеток нейроblastомы были выбраны наиболее подходящие накопительные культуры 2.23, 2.18, 2.28, 2.22, 2.32, в которых отмечалось богатое биоразнообразие микробиоты пациентов с БП. Также для сравнения были выбраны чистые культуры бактерий *Desulfovibrio desulfuricans* и *Clostridium symbiosum*, при стимулировании нейроblastомы которыми не было выявлено статистически значимых различий в экспрессии мРНК. Также при сокультивировании нейроblastомы накопительными культурами бактерий 2.23, 2.18 и *E.coli* экспрессия генов не изменялась. Однако при стимулировании нейроblastомы культурой 2.28, где преобладают *Peptococcus*, *Peptoniphilus*, *Clostridium*, снижалась экспрессия гена *SNAP25* ($p < 0,05$). При инкубировании с культурой 2.22, где наблюдался родовой состав в виде *Clostridium*, *Ruminococcus*, *Eggerthella*, *Tissierella/Soehngenia*, повышалась экспрессия генов *SNCA*, *SNAP25* и *HSPA8* ($p < 0,05$). При стимулировании нейроblastомы накопительной культурой 2.32 (*Oscillospira*, *Bilophila*, *Clostridium*, *Bacteroides*) снижалась экспрессия генов *SNAP25* и *STX1A*.

Полученные результаты указывают на то, что стимуляция культуры нейроblastомы бактериальной культурой 2.22 приводит к увеличению экспрессии генов, ассоциированных с болезнью Паркинсона – альфа-синуклеина, белка теплового шока 8 и синапсомного белка 25, что может свидетельствовать о вовлечении микробиоты кишечника в патогенез данного заболевания.

ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ИНТРОДУКЦИИ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ МЯТЫ ПЕРЕЧНОЙ (*Mentha piperita L.*)

В.А. Дубровина, К.И. Ровкина

Научный руководитель – старший преподаватель К.И. Ровкина

Сибирский государственный медицинский университет

634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, vlada03312000@gmail.com

Мята перечная (*Mentha piperita L.*) является универсальным растением, обладающим широким спектром фармакологических свойств. Препараты мяты перечной обладают успокаивающим, желчегонным, спазмолитическим, антисептическим и болеутоляющим действием, усиливают капиллярное кровообращение и перистальтику кишечника, а также оказывают рефлекторное коронарорасширяющее воздействие. Климатические условия интродукции могут влиять на накопление и состав различных классов вторичных метаболитов. В связи с чем, актуальным является изучение влияния условий произрастания мяты перечной на состав и накопление эфирного масла, флавоноидов, а также полисахаридов, которые являются наименее изученным классом соединений для данного вида.

В качестве объекта исследования использовались образцы надземной части мяты перечной, которые были выращены из одних семян, в один промежуток времени в Томской (ТО) и Алмагинской областях (АО). Эфирное масло получали методом перегонки с водяным паром. Сумму фенольных соединений получали методом многократной экстракции этиловым спиртом 70% при нагревании (60 °С) в течение 2 часов с обратным холодильником. Полисахариды получали последовательной исчерпывающей экстракцией. Водорастворимые полисахариды (ВРПС) экстрагировали водой при нагревании (60 °С) в течение 2 часов. Далее шрот экстрагировали подкисленной водой (НСl, рН=2) при температуре 80 °С в течение 2 часов для получения кислых ПС (КПС). Пектины получали путем экстракции надземной части раствором 0,5% (NH₄)₂C₂O₄ (80 °С, 2 часа). ПС осаждали этанолом, растворяли в Н₂O, диализировали в течение 2 дней, сушили лиофильно.

Содержание эфирного масла определяли согласно ОФС «Определение содержания эфир-

ного масла в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» методом 2. Компонентный состав эфирного масла анализировали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием. Содержание фенольных соединений определяли методом Прайса и Батлера [1]. Количественное содержание полисахаридов определяли гравиметрически, примесь белка определяли методом Лоури [2], содержание урсонных кислот – спектрофотометрически по реакции с 3,5-диметилфенолом после полного кислотного гидролиза [3]. Молекулярно-массовое распределение полисахаридов определяли методом эксклюзионной хроматографии.

Содержание эфирного масла в мяте перечной из ТО (2,1%) превышает содержание эфирного масла мяты из АО (1,7%). Компонентный состав эфирного масла сходен, однако отличается содержанием отдельных взятых компонентов. Также определено, что содержание фенольных соединений (4,5%) у мяты перечной из АО значительно выше, чем у мяты перечной из ТО (фенольные соединения – 1,4%). Выход из сырья, интродуцированного в ТО, по ВРПС (2,41%) и пектинам (6,7%) превышает выход того же сырья из АО (ВРПС – 0,54%, пектины – 4,7%), но выход КПС (6,6%) из мяты перечной АО превышает выход КПС (1,03%) из сырья, выращенного в ТО. ВРПС и КПС мяты из ТО содержат значительно больше урсонных кислот и примеси белка, чем аналогичные фракции, полученные из сырья АО. Однако фракция пектиновых ПС мяты АО отличается более высоким содержанием урсонных кислот, по сравнению с мятой ТО.

Таким образом, показано влияние климатических условий интродуцирования на накопление и состав вторичных метаболитов на примере мяты перечной.

Список литературы

1. *Stratil P. Comparison of the Phenolic Content and Total Antioxidant Activity in Wines as Determined by Spectrophotometric Methods / P. Stratil, J. Fojtova, V. Kuban // Czech J. Food Sci., 2008.– V.26.– P.242–253.*
2. *Lowry O.H. Protein measurement with the Folin phenol reagent / O.H. Lowry, A.L. Farr, R.J. Randall // J. Biol. Chem., 1951.– V.19.– P.265–275.*
3. *Usov A.L. Polysaccharides of algae.48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: Isolation of alginate from *Coralina pilulifera* P. / A.I. Usov, M.I. Bilan, N.G. Klochkova // Botanica Marina, 1995.– V.38.– P.43–51.*

ИЗМЕРЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НИМЕСУЛИДА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

К.С. Иванов

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Н.Э. Поляков

Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, konstantin.s.ivanov@mail.ru

Одной из основных проблем современной фармакологии является низкая биологическая доступность лекарственных препаратов. Для её решения разрабатываются системы доставки лекарственных средств, основанные на образовании комплексов типа «гость-хозяин», способных эффективнее проникать через клеточные мембраны [1–2]. Циклодекстрины – кристаллические циклические полисахариды – могут формировать супрамолекулярные комплексы с широким спектром гидрофобных молекул лекарственных препаратов, повышая их раство-

римость, стабильность, адресность доставки лекарственных форм, а также контролируя биологическую активность.

В данной работе исследована стехиометрия комплексообразования Нимесулида с β -циклодекстрином методом ядерного магнитного резонанса на протонах; измерены термодинамические параметры данной реакции – энергия Гиббса, энтропия и энтальпия комплексообразования.

Для определения константы стабильности комплексообразования была приготовлена серия

Таблица 1. Химические сдвиги ароматических протонов в молекуле Нимесулида

C(CD), мкМ	T, К	δ (H3)	δ (H6)	δ (H4)	δ (H10)	δ (H11)	δ (H9)
0	303	8,028	7,738	7,598	7,438	7,234	7,087
	313	8,144	7,849	7,726	7,558	7,355	7,204
	323	8,252	7,954	7,841	7,672	7,471	7,318
2,5	303	8,051	7,737	7,720	7,463	7,255	7,042
	313	8,159	7,842	7,825	7,575	7,369	7,162
	323	8,263	7,947	7,907	7,683	7,474	7,281
5	303	8,073	7,742	7,794	7,484	7,280	7,047
	313	8,178	7,847	7,891	7,595	7,391	7,170
	323	8,284	7,951	7,982	7,703	7,499	7,290
10	303	8,087	7,736	7,853	7,500	7,299	7,046
	313	8,193	7,841	7,948	7,610	7,409	7,167
	323	8,296	7,945	8,038	7,717	7,516	7,285
20	303	8,107	7,739	7,888	7,516	7,317	7,054
	313	8,211	7,843	7,984	7,625	7,426	7,173
	323	8,310	7,941	8,072	7,726	7,527	7,284

Таблица 2. Термодинамические параметры реакции Нимесулида с β-циклодекстрином

Температура, К	Константа стабильности, 10 ⁻³ •М ⁻²	Δ _r G°, кДж/моль	Δ _r H°, кДж/моль	Δ _r S°, Дж/моль•К
303	70±7	-28±3	-30±3	-13±1
313	52±5	-28±3		-12±1
323	33±3	-28±3		-13±1

образцов с постоянной концентрацией Нимесулида (NI; 0,5 мкМ) и различной концентрацией β-циклодекстрина (CD; 0, 2,5, 5,0, 10, 20 мкМ) в тяжёлой воде. Запись спектров ¹H ЯМР осуществлялась при температурах 303 К, 313 К, 323 К. Химические сдвиги протонов, относящихся к ароматическим системам молекулы Нимесулида представлены в таблице 1.

Из анализа диаграмм Бенеси-Хилдебранта (зависимость величины, обратной разнице текущего значения химического сдвига и референсного для чистого Нимесулида от обратной концентрации β-циклодекстрина), построенных в предположении состава комплексов {NI-CD},

{NI-2CD} можно сделать вывод, что в данных условиях образуется комплекс состава {NI-2CD}.

Тангенс угла наклона графиков Бенеси-Хилдебранта равняется величине, обратной константе стабильности комплекса при данной температуре. Исходя из значений констант стабильности, были рассчитаны энергии Гиббса реакции при различных температурах, а также энтальпия и энтропия реакции (таблица 2).

Таким образом, было подтверждено, что β-циклодекстрин образует стабильный супрамолекулярный комплекс с Нимесулидом и может являться основой безопасной и эффективной системы доставки лекарственных форм.

Список литературы

1. M. Kfourya, L. Auezovaa, S. Ruellanb, H. Greige-Gergesa, S. Fourmentinb // *Carbohydr. Polym.*, 2015.– V.118.– P.156–164.
2. M. Brewster, T. Loftsson // *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2007.– V.59.– P.645–666.

МОНИТОРИНГ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ ВОДОПОДГОТОВКИ НА ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ

И.Ю. Ильющенко^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова²

¹АО «Вектор-БиАльгам»

630559, Россия, Новосибирская область, р.п. Кольцово,
Научно-производственная зона, корпус 104, irina-obtk@yandex.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30

На фармацевтическом предприятии для приготовления лекарственных препаратов, подготовки вспомогательных веществ, промывки и очистки оборудования и материалов первичной упаковки применяется вода для инъекций (ВДИ) [1].

Процесс получения воды для инъекций (ВДИ) является сложным и ответственным процессом, который непосредственно влияет на качество лекарственных препаратов. В методологии современных систем менеджмента качества процессов широко используются статистические методы [2], которые направлены на повы-

шение стабильности и достоверности оценки контролируемых показателей процессов. Контрольные карты Шухарта тесно связаны с идеей мониторинга функционирования технологических процессов [3].

Целью работы являлось изучение стабильности процесса системы водоподготовки на фармацевтическом предприятии АО «Вектор-БиАльгам» с помощью построения контрольных карт Шухарта.

Мониторинг системы водоподготовки проводили в течение 1 календарного года. Отбор проб ВДИ осуществлялся в стерильные пробо-



Рис. 1. Контрольная карта Шухарта для распределения средних значений измеренной электропроводности воды для инъекций

отборники из контрольных точек участка по графику в количестве 1 500 см³.

Испытания проводились согласно ГФ XIII ФС 2.2.0019.15 «Вода для инъекций». По результатам анализа были построены контрольные карты Шухарта (рисунок 1–2) по показателям качества pH (норма от 5 до 7) и электропроводность (норма не более 1,3 мкСм/см).

Список литературы

1. Рекомендация Коллегии Евразийской экономической комиссии от 13 декабря 2017 г. №31. О Требованиях к воде для фармацевтического применения, используемой для производства лекарственных средств.— 29 с.

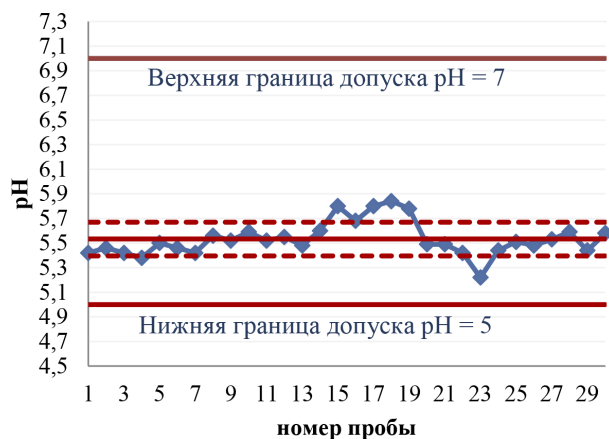


Рис. 2. Контрольная карта Шухарта для распределения средних значений измеренной pH воды для инъекций

Результаты лабораторного контроля ВДИ показали полное соответствие ГФ XIII ФС 2.2.0019.15, однако по контрольным картам определены возможные причины нестабильности процесса. Установлено, что основными причинами нестабильности являются нестабильность температурного режима и несвоевременная замена фильтрующих материалов.

2. Солонин С.И. Метод контрольных карт.— Екатеринбург: Издание Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2014.— 214 с.

3. ГОСТ Р ИСО 7870-2-2015 Статистические методы. Контрольные карты. Часть 2. Контрольные карты Шухарта.— 41 с.

СИНТЕЗ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ Au–Au₂S ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

А.А. Кузнецова

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aak182@tpu.ru

Несмотря на десятилетия исследований природы онкологических заболеваний поиск эффективных методов диагностики и лечения продолжается. На сегодняшний день перспективным направлением в лечении онкологии являются таргетные препараты, которые угнетают раковые клетки, не оказывая при этом влияние на здоровые ткани.

Одним из таких препаратов являются смешанные наночастицы Au–Au₂S, которые исполь-

зуются в качестве многофункциональных люминесцентных зондов для диагностики и лечения онкологических заболеваний за счет явления поверхностного плазмонного резонанса. Важно отметить, что данный способ лечения будет эффективен даже на стадии с прогрессирующим метастазированием, которая на сегодняшний день считается неизлечимой.

Низкая токсичность, эффективность, стабильность, возможность модификации поверх-

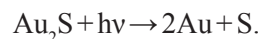
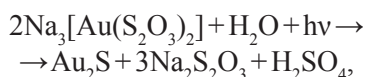
ности, обеспечивающая контролируемое биоконъюгирование делают наночастицы Au–Au₂S более привлекательными по сравнению с полупроводниковыми наночастицами. Однако существующие на сегодняшний день методы синтеза являются многостадийными, неэкологичными и, как следствие, дорогими. Это делает актуальным поиск простых, экологичных и экономически выгодных способов синтеза данных наночастиц.

Цель исследования – разработка метода синтеза многофункциональных наночастиц Au–Au₂S из санокризина Na₃[Au(S₂O₃)₂]•2H₂O фотохимическим методом.

В качестве исходного вещества для синтеза наночастиц Au–Au₂S был выбран санокризин Na₃[Au(S₂O₃)₂], который зарекомендовал себя как эффективный препарат при лечении патологий иммунных процессов, системной красной волчанки, а также различных видов артритов. Синтез санокризина проведен по методике, описанной Г. Брауном [1].

Водные растворы санокризина концентрацией от 10⁻⁴ до 10⁻¹ моль/л в течение некоторого времени облучали на воздухе ртутной лампой ДКБУ-9 (λ=253,7 нм), в результате чего происходило формирование осадка. После облучения осадок был отделен от раствора центрифугированием (25 600 об./мин), трехкратно промыт водой и этиловым спиртом, а затем высушен в вакуумном эксикаторе.

Полученный продукт фотолиза был исследован с помощью дифрактометра DISCOVER D8. При проведении анализа установлено, что при фотолизе водных растворов санокризина происходит образование смешанных наночастиц Au–Au₂S по следующим схемам:



При УФ-облучении происходило окрашивание растворов санокризина в коричневый цвет, а в электронном спектре наблюдалось поглощение в области от 300 до 700 нм. Также было установлено, что при увеличении времени облучения происходит рост оптической плотности фотолита.

Размеры и морфология полученных наночастиц были изучены с помощью анализатора размера частиц DelsaMax Pro и просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100F. Показано, что в начальный момент времени (≈50 нс) происходит образование наночастиц Au–Au₂S неправильной формы размерами от 20 до 120 нм. Полученные в результате исследования микрофотографии подтверждают вышеизложенный механизм синтеза наночастиц.

При изучении процесса облучения растворов санокризина лампами с другими длинами волн было установлено, что для синтеза наночастиц Au–Au₂S также может быть использована лампа с длиной волны 282 нм в то время, как для ламп с длинами волн 222 и 207 нм данная операция невозможна ввиду протекания процесса по иному механизму.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. При УФ-облучении водных растворов санокризина происходит образование устойчивых к коагуляции наночастиц Au–Au₂S.
2. Синтезируемые наночастицы имеют неправильную форму и обладают размерами от 20 до 120 нм, что позволяет применять их для визуализации и лечения онкологических заболеваний.
3. Разработанный метод синтеза наночастиц Au–Au₂S является простым, экономически выгодным и экологичным по сравнению с ныне применяемыми методами синтеза.

Список литературы

1. Brown H. Sodium aurothiosulfate. A simple method for its preparation // *J. Am. Chem. Soc.*, 1927.– V.49.– P.958–959.

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЭКСТРАКЦИИ ПИОЦИОНИНА ХЛОРОФОРМОМ И ХЛОРИСТЫМ МЕТИЛЕНОМ

Д.Е. Кулкенбаева, И.Ю. Хохлова
Научный руководитель – к.м.н. М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dek18@tpu.ru

Антибиотики считаются одним из главных открытий XX века. Постоянное возникновение резистентных штаммов бактерий приводит к необходимости постоянной разработки новых медицинских препаратов. В следствие этого необходима разработка современных методов поиска антибиотиков нового класса.

Пиоцианин – антибиотик, который продуцируют бактерии вида *Pseudomonas aeruginosa*; обладает бактерицидным действием. Чтобы снизить нагрузку на окружающую среду, мы выбираем менее токсичные и наиболее эффективные растворители. Одним из главных этапов в процессе извлечения пиоцианина является экстракция. Пиоцианин считается экзопродуктом, он выделяется непосредственно в культуральную жидкость. Качество и количество конечного продукта зависит от правильно выбранного растворителя и вспомогательных веществ, также влияет время и условия экстракции.

Целью работы является сравнение экстракции двух растворителей: хлороформа и хлористого метилена.

В работе использовался непатогенный штамм *P. aeruginosa*. Посев культуры осуществляли на скошенном агаре (среда ГРМ №9).

Культивирование проводилось в конической колбе на 250 мл, содержащей 100 мл жидкой питательной среды (ГРМ-бульон с добавлением глицерина), при $t=37^\circ\text{C}$ без доступа солнечного света.

Извлечение пиоцианина экстракцией проводили на 4-е сутки культивирования *P. aeruginosa*. Культуральную жидкость объемом 100 мл дели-

ли на 2 объема (по 50 мл) и экстрагировали хлороформом и хлористым метиленом.

Измеряли оптическую плотность на спектрофотометре СФ-102, при длине волны фотометрирования 700 нм.

Перевод пиоцианина из жидкой фазы (50 мл) в органическую осуществили с помощью добавления хлороформа в культуральный бульон в соотношении (1 : 1). Декантировали синий слой, затем добавили 0,1 н. раствор HCl (20% от объема синего слоя) и перемешивали в течении нескольких минут. После нейтрализации розового слоя 0,1 н. раствором NaOH снова обрабатывали хлороформом. Затем измеряли оптическую плотность пиоцианина. Далее производили концентрирование на роторном испарителе и сушку вещества. По такой же методике произвели извлечение пиоцианина из культуральной жидкости с хлористым метиленом [1].

На основе данных оптической плотности рассчитали концентрацию пиоцианина, используя закон Бера-Бугера-Ламберта по формуле (1).

$$C = M \cdot \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad (1)$$

где: С – концентрация вещества в растворе, мг/мл; М – молярная концентрация ($M_{\text{PYO}} = 210 \text{ г/моль}$); А – оптическая плотность поглощающего вещества; ϵ – молярный коэффициент поглощения (для пиоцианина $\epsilon = 3400 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$); l – длина оптического пути (толщина кюветы – 1 см) [2].

Оптическая плотность культуральной жидкости до экстракции составляла 0,6330 D, а концентрация пиоцианина в ней была 0,0391 мг/мл.

Таблица 1. Сравнение экстракции двух растворителей

Растворители	хлороформ			хлористый метилен		
	водная фаза	органическая фаза	пиоцианин в HCl после очистки	водная фаза	органическая фаза	пиоцианин в HCl после очистки
Оптическая плотность, D	0,1417	0,4725	0,4433	0,1968	0,4464	0,1628
Концентрация пиоцианина, мг/мл	0,0088	0,0292	0,0274	0,0122	0,0276	0,0101
Выход	0,018 г			0,009 г		

Полученные и расчетные данные при экстракции пиоцианина из культуральной жидкости с использованием в качестве экстрагентов хлороформа и хлористого метилена приведены в таблице 1.

Сравнивая значения, полученные после экстракции растворителями (хлороформ и хлори-

стый метилен), можно сделать вывод, что хлороформ лучше извлекает пиоцианин в сравнении с хлористым метиленом. Но хлористый метилен менее токсичный и более летучий в отличие от используемого в работе хлороформа.

Список литературы

1. Turner J.M. and Messenger A.J., *Occurrence, biochemistry, and physiology of phenazine pigment production // Advances in Microbial Physiology, 1986.*– 27.– 211.
2. Токарева Д.Н., Худеева К.А. // *Высокие технологии в современной науке и технике, 2015.*– С.235.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИАГРЕГАНТА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ В ПЛАЗМЕ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА МЕТОДОМ ВЭЖХ/МС

Л.Н. Лоскутова¹, К.А. Леонов², Д.А. Вишенкова¹
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Дорожко

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, loskuto4ek@mail.ru

²ООО «Инновационные фармакологические разработки»
634021, Россия, г. Томск, ул. Елизаровых 79/4

Атеротромбоз – широко распространенное, хронически прогрессирующее заболевание, начинающееся с атеросклероза. С клинической точки зрения, данное заболевание рассматривают, как единое патологическое образование, которое поражает различные сосудистые территории. Не менее важно и то, что он является причиной возникновения инфаркта миокарда, ишемического инсульта головного мозга и острого коронарного синдрома [1]. Учитывая системный характер заболевания, лечение статинами, антиагрегантами тромбоцитов или ингибиторами ангиотензинпревращающего фермента (АПФ) помогают в лечении, независимо от пораженного участка сосудов [2]. Именно поэтому актуально найти, разработать и усовершенствовать эффективные и безопасные медикаментозные методы для лечения и профилактики тромбозов.

В настоящее время терапевтическими целями, предотвращающие развитие атеротромбоза, считаются: 1) лечение сердечно-сосудистых факторов риска и 2) снижение развития тромбообразующей способности. Лечение атеротромботических больных должно включать управление сердечно-сосудистыми факторами риска и антиагрегантное лечение для предотвращения тромботических осложнений. Целью антиагрегантной терапии является предотвращение воз-

никновения острых ишемических исходов путём ингибирования микроэмболизации [2].

Благодаря производному индолинона, компании Ифар (г. Томск) удалось осуществить производство инновационной молекулы антиагреганта, кодовое наименование которого – GRS (рисунок 1).

Субстанция GRS послужила основой для создания лекарственного препарата Сангвел®, капсулы 20 мг. Субстанцию и препарат подвергли доклиническим испытаниям на крысах и кроликах, в том числе фармакокинетическим [3]. В дальнейшем это позволило зарегистрировать их в Минздраве РФ для клинических исследований.

В первой фазе клинических испытаний провели исследование фармакокинетики с эскалацией дозы (20, 40 и 80 мг), а также безопасности и переносимости препарата на здоровых добровольцах. Для количественного определения GRS в плазме крови человека использовали метод ВЭЖХ/МС. Разработали и валидирова-

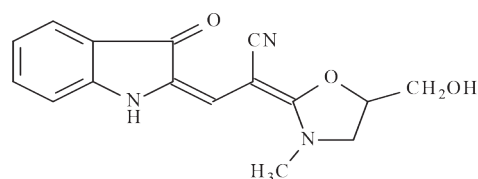


Рис. 1. Структурная формула GRS

ли биоаналитическую методику, включающую жидкостно-жидкостную экстракцию целевого аналита ацетонитрилом по методу QuEChERS и последующий хромато-масс-спектрометрический анализ на приборе QTRAP 4500 (AB Sciex, США) в комплексе с жидкостным хроматографом Infinity 1260 (Agilent Technologies, США). Предел количественного определения GRS в плазме крови человека составляет 0,01 нг/мл, диапазон линейности 0,01–1 000 нг/мл.

Проведенное исследование позволило рассчитать фармакокинетические параметры и установить значения максимальной концентрации вещества в крови и времени ее достижения, скорости и времени выведения, показателя экспозиции и времени удержания в крови. Полученные результаты в дальнейшем планируется использовать для формирования дозе и инструкции на препарат.

Список литературы

1. Juan F. Viles-Gonzalez, Valentin Fuster, Juan J. Badimon. *Atherothrombosis: A widespread disease with unpredictable and life-threatening consequences* // *European Heart Journal*, Volume 25, Issue 14, 1 July 2004.– P.1197–1207. <https://doi.org/10.1016/j.ehj.2004.03.011>.
2. Corti R, Fuster V, Badimon J.J. *Pathogenetic concepts of acute coronary syndromes*. *J Am Coll Cardiol* 2003; 41: S7–S14, doi:10.1016/s0735-1097(02)02833-4.
3. Леонов К.А., Вишенкова Д.А., Бакибаев А.А. *Разработка и валидация методики количественного определения нового антитромботического лекарственного средства в плазме крови крыс методом ВЭЖХ* // *Сорбционные и хроматографические процессы*, 2017.– Т.17.– №3.– С.451–459.

СОРБЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГРОССГЕМИНА И ЦИНАРОПИКРИНА В НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО

В.Э. Мамедова, К.И. Ровкина

Научный руководитель – к.х.н. С.В. Кривошеков

Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, lab.cni@ssmu.ru

Актуальность. Актуальной проблемой сибирского региона является заболеваемость населения описторхозом. Описторхоз – один из наиболее распространенных, самый массовый и опасный для человека и животных трематодоз в России [1]. Болезнь отнесена к группе канцерогенных гельминтозов. Гельминты создают среду для возникновения раковых опухолей печени и поджелудочной железы. Их выделения обладают мутагенным эффектом, длительное пребывание в организме снижает реакцию иммунной системы на патогены. Механическое и токсическое поражение органов описторхозом, запускает патологические процессы в тканях. Клетки перерождаются, возникает рак. Поэтому поиск и внедрение антигельминтных средств имеет огромное значение, т.к. приводит к оздоровлению инвазированных и снижению канцерогенного риска. В связи с этим немало-

важный интерес представляет использование фитопрепаратов. Среди биологически активных соединений растительного происхождения антигельминтным действием обладают сесквитерпеновые лактоны, продуцируемые растениями семейства *Asteraceae* – *Centaurea scabiosa* L. (Василек шероховатый), *Cynara* (Артишок) и др. Для определения в растительном сырье грассгемина и цинаропикрина, обладающие выраженным антигельминтным действием, используют обращено-фазовый вариант высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Но весьма тяжелой аналитической проблемой, требующей решения, является снижение влияния комплексного состава матрицы в неочищенных растительных экстрактах на результаты хроматографирования. Для этого используют методы предварительной очистки и концентрирования веществ, среди которых можно отметить твер-

дофазную экстракцию (ТФЭ). Данный метод является наиболее эффективным и универсальным для выделения и очистки веществ из достаточно сложных по составу растительных образцов, что позволяет значительно упростить процедуру анализа и улучшить метрологические характеристики методики.

Цель. Разработать методику ТФЭ и изучить процессы сорбционного извлечения гроссгемина и цинаропикрина из матрицы экстракта растительного сырья для последующего его хроматографического определения.

Материалы и методы. Сырье для исследования - высушенная и измельченная надземная часть Василька шероховатого *C. scabiosa*. В качестве экстрагента использовали хлороформ [2]. Извлечения из надземной части василька шероховатого в соотношении 1 : 20 получали экстракцией при температуре кипения 61 °С на водяной бане в течение 1 часа. В качестве концентрирующих материалов использовали патроны, заполненные сорбентом на основе Силасорб 600 (размер частиц 20–30 мкм, диаметр пор 7,5 нм) и патроны, заполненные сорбентом на основе оксида алюминия нейтрального (ALN) (размер частиц 50–200 мкм, диаметр пор 12 нм). Подготовку сорбента Силасорб 600 осуществляли по ГОСТ 18294-2004. Элюирование с патронов

осуществляли полярными растворителями (хлороформ, изопропиловый спирт) и неполярным растворителем (гексан). Идентификацию и определение сесквитерпеновых лактонов (гроссгемина и цинаропикрина) в сырье проводили методом ВЭЖХ-УФ на хроматографе «Ultimate 3000» с детектором на диодной матрице PDA-3000 фирмы «Dionex» (США), с использованием колонки «Luna C18(2)», 100 Å, 250×10 mm. Запись хроматограмм проводилась при длине волны 220±2 нм.

Результаты. Подобраны оптимальные условия твердофазного концентрирования гроссгемина и цинаропикрина на патронах, заполненных сорбентом Силасорб 600 и патронах, заполненных сорбентом на основе оксида алюминия нейтрального. Извлечение гроссгемина с патронов осуществляли хлороформом и смесью гексан : хлороформ (1 : 3). Извлечение цинаропикрина с патронов осуществляли изопропиловым спиртом. Степень извлечения гроссгемина и цинаропикрина составила 98 %.

Вывод. Разработана методика ТФЭ и изучены сорбционные процессы при извлечении гроссгемина из хлороформенного экстракта надземной части василька шероховатого для его последующего хроматографического определения.

Список литературы

1. Безр С.А. Биология возбудителя описторхоза / С.А. Безр.– М.: Товарищество научных изданий КМК, 2005.– 326 с.
2. В.Д. Пономарев, Экстрагирование лекарственного сырья, Медицина, Москва (1967), С.115.

ПОЛУЧЕНИЕ ГРОССГЕМИНА И ЦИНАРОПИКРИНА МЕТОДОМ ОБРАЩЁННО-ФАЗОВОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ ИЗ НАДЗЕМНОЙ ЧАСТИ ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО

А.И. Петраков, К.И. Ровкина

Научный руководитель – к.х.н. С.В. Кривошеков

Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

Актуальность. Лактоны – это внутренние сложные эфиры гидроксикислот, которые обладают многими свойствами нециклических сложных эфиров. Сесквитерпеновые лактоны (гроссгемин и цинаропикрин), продуцируемые растениями семейства *Asteraceae* – *Centaurea*

scabiosa L. (Василек шероховатый), *Cynara* (Артишок) и др., обладают антигельминтными свойствами. Это даёт перспективу использования гроссгемина и цинаропикрина в качестве средства против гельминтозов, в том числе описторхоза, который является актуальной и серьез-

ной проблемой населения Сибири и, в частности, Томской области. Гельминты создают среду для возникновения онкологических заболеваний поджелудочной железы и печени. Их метаболиты характеризуются сильным мутагенным эффектом, что создает условия для снижения реакции иммунной системы на патогенные факторы. Существует перспектива получения сесквитерпеновых лактонов для борьбы с гельминтозом методом хроматографического разделения экстрактов из наземной части растений, относящихся к семейству Asteraceae (например, из василька шероховатого (*Centaurea scabiosa* L.))

Цель. Подобрать оптимальные условия разделения гроссгемина и цинаропикрина на примере экстракта василька шероховатого методом обращённо-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Материалы и методы. Получен экстракт василька шероховатого методом двойной экстракции хлороформом [2]. Извлечения из наземной части василька шероховатого в соотношении 1:20 получали экстракцией при температуре кипения 50 °С на водяной бане в течение 1 часа. Полученный экстракт выпарен на роторном испарителе. Полученная сухая масса растворена в смеси метанол-вода в соотношении 1:1. Далее раствор центрифугирован при 15000 оборотов/10 мин. Разделение проводили на жидкостном хроматографе «Ultimate 3000» с ультрафиолетовым детектором фирмы «Dionex» (США), с использованием колонки Luna, C18(2), 100 Å, 250×10 mm. Подвижная фаза – метанол-вода в соотношении 1:1. Скорость подачи

элюента – 5 мл/мин. Время одного цикла – 23 минуты. УФ-детектирование проводилось при длине волны 205 нм. После разделения фракции проверены на чистоту на аналитической системе (хроматограф «Ultimate 3000» с детектором на диодной матрице PDA 3000 фирмы «Dionex» (США)), с использованием колонки Luna, C18, 100 Å, 250×10 mm в изократическом режиме. Для последующей идентификации разделенных веществ был использован ЯМР-спектрометр BRUKER AVANCE III HD (400 МГц). Растворы готовили растворением навески 5–8 мг в 0,5 мл D₂O (Sigma).

Результаты. Полученные ЯМР-спектры сопоставлены со стандартными ЯМР-спектрами гроссгемина и цинаропикрина [1]. Сигналы в ¹H и ¹³C спектров фракций совпадают с основными сигналами стандартов (CDCI₃, ¹H: дуплеты при 6,249 м.д. и при 5,625 м.д., характерные для протонов экзометиленовой группы лактонного кольца, мультиплет метинового протона с центром при 3,114 м.д.; ¹³C: сигналы при 82,26 м.д., при 49,23 м.д., при 136,43 м.д., при 169,87 м.д. соответствуют 6, 7, 11, 12 атомам углерода лактонного кольца). Определена чистота фракций гроссгемина (от 93,56 до 96,02%), цинаропикрина (от 91,33 до 94,82%).

Вывод. Подобраны оптимальные условия разделения сесквитерпеновых лактонов на примере экстракта наземной части василька шероховатого методом обращённо-фазовой ВЭЖХ, позволяющие получить очищенные гроссгемин и цинаропикрин с содержанием основного вещества до 96,02 и 94,82%, соответственно.

Список литературы

1. Каминский И.П. Сесквитерпеновые лактоны *Centaurea scabiosa* L. Химическое исследование и разработка методов их анализа : диссертация ... кандидата фармацевтических наук. – Улан-Удэ, 2011. – 126 с.
2. В.Д. Пономарев, Экстрагирование лекарственного сырья, Медицина, Москва (1967), с. 115.

ДИНАМИЧЕСКОЕ СВЕТОРАССЕЯНИЕ ДЛЯ ОЦЕНКИ ПОДЛИННОСТИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Г.В. Петров, К.Г. Никитина, Е.Г. Широкова, В.В. Лукашевич, Д. Дзейтова, И.В. Тарабрина
 Научный руководитель – д.б.н., профессор А.В. Сыроешкин

Российский университет дружбы народов
 117198, Россия, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая 6, gleb98.2014@gmail.com

Фальсификация лекарственных средств является актуальной проблемой общемирового масштаба [1]. Система контроля подлинности лекарственных средств предполагает использование дорогостоящего инструментального оснащения контрольно-аналитических лабораторий.

В работе применен метод двумерного динамического рассеяния света (2D-DLS), позволяющий проводить экспресс-анализ фармацевтических субстанций и готовых лекарственных форм без пробоподготовки. Ранее 2D-DLS успешно использовался для оценки качества и стабильности жидких лекарственных форм и многокомпонентных растворов [2].

Материалы и методы

Лабораторное оборудование включает микроскоп со встроенными светодиодами высокой спектральной плотности и видеокамеру, подсоединенную к персональному компьютеру. Анализ подвергаются двумерные картины светорассеяния, регистрируемые ежесекундно в течение 120 секунд с 6-кратным повторением измерений ($n=720$). Математическая обработка с помощью оригинальной компьютерной программы «Vidan» [Свид. №2005612135] позволила выявить отличия в природе исследуемых образцов. Программа использует математическую модель свёртывания двумерной картины светорассеяния в дескриптор [2]. На основе полученных данных строится график, показывающий частоту встречаемости значений необходимого дескриптора.

Объектами исследования являлись готовые лекарственные формы «Метформин», «Грамминдин», «Витамин С», а также фармацевтические субстанции аскорбиновой кислоты и оптических изомеров валина и глюкозы.

Результаты и обсуждение

В работе применен новый подход визуализации картины двумерного светорассеяния. За его основу был выбран такой критерий, как относительная частоты встречаемости (Relative Frequency) соответствующего дескриптора – RF(d). В качестве примера представлены результаты исследования подлинности таблеток «Метформин» и фармацевтических субстанций D- и L-глюкозы на основании RF(d₁) (рис. 1).

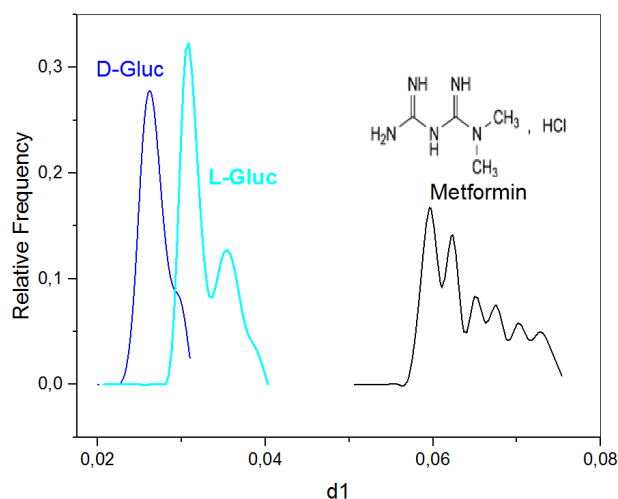


Рис. 1. Оценка интерференционной картины фармацевтических субстанций оптических антиподов глюкозы и таблеток метформина по относительной частоте встречаемости дескриптора d_1

Расположения максимумов, а также их ширина и форма – характеристики, позволяющие различить не только порошкообразные вещества и таблетированную форму, но и соединения, имеющие одинаковый состав, но различное пространственное строение – оптические изомеры.

Таким образом, применяя новый подход к обработке интерференционных картин рассеянного света, можно определить подлинность как отдельных стереоизомеров, так и готовых лекарственных форм.

Список литературы

1. Janvier S, De Spiegeleer B, Vanhee C, Deconinck E. Falsification of biotechnology drugs: current dangers and/or future disasters? *J Pharm Biomed Anal*, 2018.– 161.– 175–191.
2. А.С. Ульянов, Е.В. Успенская, Т.В. Плетенева, П.И. Попов, А.О. Самсонов-Тодоров, В.В. Гончарук, А.В. Сыроешкин *Экспресс-метод определения подлинности водных растворов лекарственных средств. Химико-фармацевтический журнал*, 2009.– Т.43.– №12.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ *Escherichia coli*

Д.С. Пухнярская, А.П. Чернова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.П. Чернова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dariaruh_99@mail.ru

В течение продолжительного времени рассматриваются возможности применения препаратов на основе лития и его соединений в медицине: при лечении заболеваний сердечно-сосудистой системы, депрессии, терапии при болезни Альцгеймера. Однако на данный момент не описаны механизмы воздействия органических солей лития на системы микроорганизмов.

В настоящее время существуют работы [1, 2], в которых описано влияние хлорида лития на культуру *Escherichia coli*. Установлено, что хлорид лития оказывает ингибирующее действие на жизнеспособность культуры.

Целью данной работы является исследование влияния некоторых органических солей лития на жизнеспособность культуры *Escherichia coli*.

Для работы был использован штамм K12TG1 бактерий *Escherichia coli*. В качестве соединений лития были выбраны соли янтарной, пировиноградной, соляной и аскорбиновой кислот в концентрациях: 1,28 ммоль/л; 12,77 ммоль/л; 21,28 ммоль/л.

На первом этапе исследовали токсичность выбранных солей лития методом дисков. Для этого культуру *Escherichia coli* предварительно засеяли на мясопептонный агар. Далее на поверхность питательной среды с культурой нанесли бумажные диски, пропитанные растворами солей лития в разных концентрациях [3]. Контролем служил бумажный диск, смоченный стерильной водой.

На втором этапе проводили исследование влияния солей лития на жизнеспособность *Escherichia coli* на мясопептонном бульоне и физиологическом растворе в термостате-шей-

кере WiseCube при 37°C со скоростью перемешивания 90 об/мин в течении 24 ч. Жизнеспособность культуры определяли по изменению мутности суспензии в процессе культивирования через каждые 2 часа методом спектрофотометрии при 600нм и толщине поглощения 10 мм на УФ-вид спектрофотометре Cary 600. Оптическую плотность определяли относительно холостой пробы (суспензия бактерий без солей лития). Параллельно определяли количество образующих единиц (КОЕ) методом разбавления Коха на мясопептонном агаре через 24 ч.

Результаты влияния солей лития на жизнеспособность культуры представлены на рисунке 1.

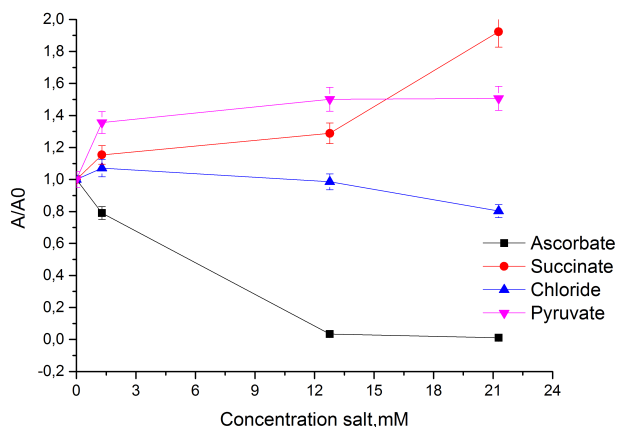


Рис. 1. Зависимость отношения оптической плотности суспензии относительно оптической плотности холостой пробы (без солей лития) от концентрации солей лития на физиологическом растворе

Установлено, что соли пируват и сукцинат лития (при всех концентрациях) оказывают стимулирующий эффект на жизнеспособность

штамма *Escherichia coli* при культивировании на благоприятной и обедненной питательных средах. Однако для аскорбата лития выявлен инги-

бирующий эффект, что подтверждается литературными данными.

Список литературы

1. Hui Rong Li, Wei Ming Liu, Shi Jing Cheng, Yang Jiang // *Advanced Materials Research*, 2014.– V.955–959.– P.445–449.
2. Cox L.J., Dooley D., Beumer R. // *Food Microbiology*, 1990.– V.7.– P.311–325.
3. Feng J. et al. *Significant Improvement and Mechanism of Ultrasonic Inactivation to Escherichia coli with Piezoelectric Effect of Hydrothermally Synthesized t-BaTiO₃* // *ACS Sustainable Chemistry&Engineering*, 2018.– V.6.– №5.– P.603–613.

РАЗРАБОТКА РЕЖИМА ГРАДИЕНТНОГО ЭЛЮИРОВАНИЯ СЕСКВИТЕРПЕНОВЫХ ЛАКТОНОВ В УСЛОВИЯХ ОБРАЩЕННО-ФАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

К.И. Ровкина¹, Д.А. Исаков²

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель С.В. Кривошеков

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

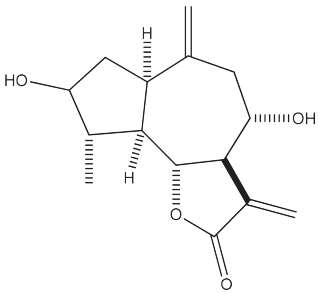
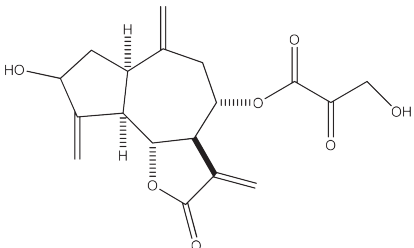
²Сибирский государственный медицинский университет
634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18

Введение

Василек шероховатый (лат. *Centaurea scabiosa L.*) применяется в народной медицине при заболеваниях печени. Фитохимические исследования показали, что действующими веществами в химическом составе ВШ выступают сесквитерпеновые лактоны гроссгемин и цинаропикрин, обладающие противоописторхозны-

ми и гиполипидемическими свойствами. Обладая помимо биологической активности низкой токсичностью, данные вещества являются перспективными для создания лекарственного препарата на их основе. Для количественного определения сесквитерпеновых лактонов в экстракте ВШ необходимо разработать оптимальные условия хроматографического разделения, что и являлось целью данной работы.

Таблица 1. Хроматографические параметры сесквитерпеновых лактонов из хлороформного извлечения василька шероховатого

Название	Химическая формула	t _R	As	R
Гроссгемин		11,03	1,02	1,28
Цинаропикрин		12,87	1,06	0,87

Методика эксперимента

Навеску воздушно-сухого сырья травы ВШ подвергали экстракции хлороформом в соотношении 1 : 20 в течение 30 минут, экстракцию проводили дважды. Экстракты фильтровали через бумажный фильтр, объединяли и упаривали до суха на роторном испарителе при пониженном давлении. После высушивания 15 мг (точная навеска) экстракта растворяли в 0,5 мл метанола, помещали в ультразвуковую баню на 10 минут, затем к раствору прибавляли 0,5 мл воды, помещали в ультразвуковую баню на 10 минут. Далее раствор центрифугировали при 15 000 об/мин в течение 10 мин, после чего отбирали аликвоту в виалу и помещали в автосемплер хроматографа. Анализ осуществлялся на жидкостном хроматографе «Ultimate 3000» фирмы «Dionex» (США) с детектором на диодной матрице PDA-3000 фирмы «Dionex» (США), с применением колонки Luna «C18(2), 100 Å 250×10 mm». В процессе анализа скорость потока составляла 1 мл/мин; элюентом А являлась вода, элюентом Б – ацетонитрил. В ходе исследования изменяли профиль

градиента – время и количество плато, скорость подъема и снижения кривой градиента. На основе хроматографических параметров выбран профиль градиента, наиболее пригодный для аналитических целей: 25 % Б в начале, затем с 5-ой до 20-ой минуты возрастание до 70 % Б, с 20-ой до 30-ой минуты 25 % Б.

Детектирование сигналов проводили при 220 нм. Расчет содержания сесквитерпеновых лактонов проводили методом внешнего стандарта для каждого лактона.

Результаты и обсуждение

В результате работы достигнуты оптимальные условия хроматографического разделения, данные представлены в таблице.

Результаты

В ходе работы разработаны условия градиентного элюирования, определено количественное содержание сесквитерпеновых лактонов гроссегемина и цинаропикрина в растительном сырье василька шероховатого.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА САЛИЦИНА

А.Б. Сабутова

Научный руководитель – д.т.н., главный научный сотрудник С.В. Нехорошев

Югорский государственный университет

628012, Россия, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова 16, sabutovaa@mail.ru

В России растений семейства ивовые насчитывается более 550 видов, которые встречаются в южной половине европейской части, в Предкавказье, на юге Западной Сибири и в западной части Восточной Сибири. Осина обыкновенная – вид лиственных деревьев из рода тополь семейства ивовые. В ХМАО – Югре из растений семейства ивовые наибольшее распространение получила осина обыкновенная, которая не

входит в качестве лекарственного растения в Государственную Фармакопею РФ, однако в народной медицине применяется с давних пор. Например, отвар коры ивы используют как противомаларийное средство, жаропонижающие, ранозаживляющие, антисептическое и противовоспалительное средство.

В ходе многочисленных исследований в коре, листьях и почках осины были обнаружены

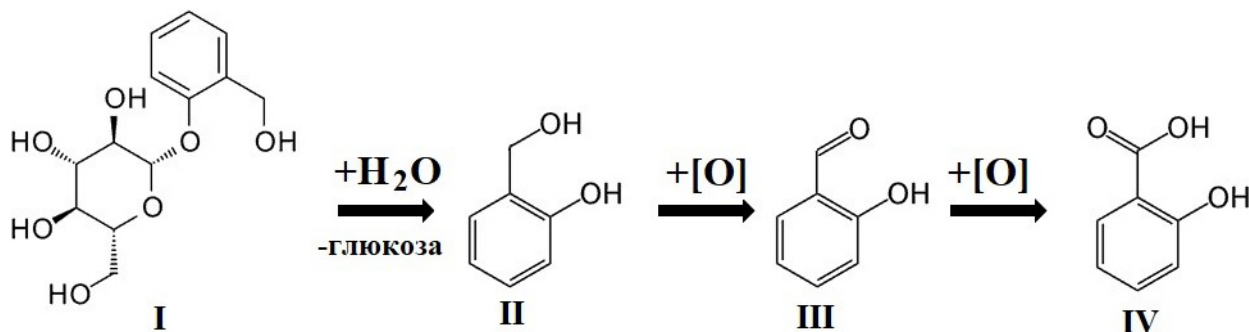


Рис. 1. Схема превращения салицина в салициловую кислоту

углеводы, органические кислоты, флавоноиды, салицин, витамин С, дубильные вещества, каротин, антоцианы и фенологликозиды.

Основным активным соединением, благодаря которому семейство ивовых стала столь популярной в медицине, является салицин. Салицин (Salicin) – кристаллический глюкозид салицилового спирта или салигенина. Он имеет горький вкус и нейтральную реакцию, салицин трудно растворяется в холодной воде и спирте.

Салицин в организме под действием ферментов расщепляется на спирт – салигенин и глюкозу. Салигенин является неустойчивым соединением и в водных растворах легко окисляется кислородом воздуха до салицилового альдегида и салициловой кислоты (рис. 1), которая и отвечает за основные лечебные свойства осины. Подобная реакция может протекать не только в присутствии ферментов, но и в присутствии кислой среды.

В связи с этим целью работы являлось изучение кинетики кислотного гидролиза салицина. В экспериментах использовали салицин марки «Для микробиологии» фирмы «Biochem Chemopharma» с содержанием основного вещества не менее 99%. Для определения салицина в водных растворах использовали метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. В результате проведенных экспериментов с водными растворами салицина с концентрацией 0,5 мг/мл было обнаружено, что этот гликозид довольно

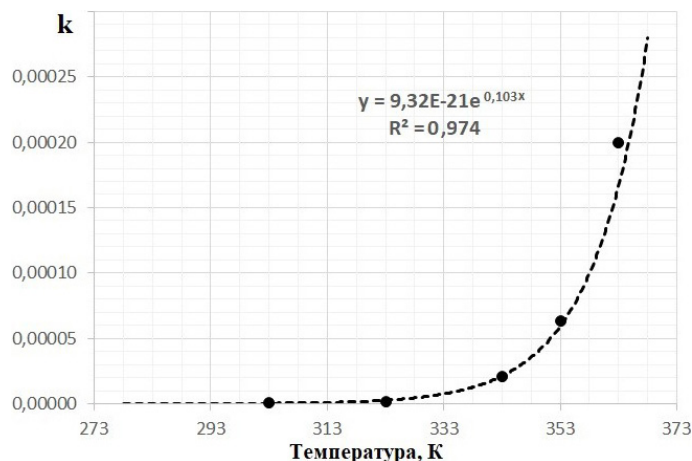


Рис. 2. Зависимость константы гидролиза салицина в 0,5 М водном растворе соляной кислоты от температуры

устойчив к гидролизу в нейтральной и щелочной среде (даже при температуре 90 °С). В ходе более подробного изучения кинетики реакции кислотного гидролиза салицина (на примере водных растворов соляной кислоты), по экспериментальным данным для различных температур были построены кинетические кривые, имеющие экспоненциальный характер, которые позволили рассчитать константы скорости реакции и ее зависимость от температуры (рис. 2) с высоким уровнем корреляции.

Таким образом, было выявлено, что реакция гидролиза салицина на значительных скоростях протекает только в растворах сильных кислот, так же установлена зависимость константы скорости реакции гидролиза салицина от температуры.

ВЫДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ФРАКЦИЙ ПОЛИСАХАРИДОВ КАЛЛУСНЫХ КУЛЬТУР ВАСИЛЬКА ШЕРОХОВАТОГО (*Centaurea scabiosa L.*) МЕТОДОМ ИНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

А.Н. Савельева, К.И. Ровкина

Научный руководитель – старший преподаватель К.И. Ровкина

Сибирский государственный медицинский университет

634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, sashawest101@mail.ru

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 промышленности,

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.

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. Ранее нами выделены и охарактеризованы водорастворимые, кислые и пектиновые полисахариды двух каллусных культур василька. Для установления структуры полисахаридов необходимо их разделить методом ионообменной хроматографии.

Полисахаридные комплексы из каллусных культур (каллус 1 и 2) разделены на фракции методом колоночной ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе (ОН-форма, емкость сорбента 0,9–1,0 мэкв/г, размер частиц 100–200 мкм), предварительно сорбент суспендировали 12 часов в воде очищенной, после

чего отмучивали раствором соляной кислоты (0,1 М, 500 мл), далее последовательно промывали 0,1 М NaOH (500 мл), вода очищенная (до нейтрального значения pH), 0,1 М HCl (500 мл), вода очищенная (до нейтрального значения pH) и уравнивали в 0,01 М NaCl [1]. Навеску полисахарида (30 мг) растворяли в 5 мл воды очищенной, наносили на колонку объемом 87 см³. В качестве элюента использовали растворы NaCl (0,01, 0,1, 0,2, 0,3, 0,5 и 1 моль/л) объемом по 400 мл, отбирали фракции по 15 мл с объемной скоростью подвижной фазы 1,5 мл/мин. Наличие сахаров во фракциях определяли фенол-серным методом [2].

При фракционировании кислых полисахаридов каллусов 1 и 2 определено, что мажорными полисахаридами являются полисахариды, элюированные 0,2 М, при этом выход для 1 каллуса составил 47,0±2,7%, а для 2 каллуса 43,0±2,5%. Разделение водных полисахаридов не позволило выявить мажорного компонента (содержание фракций 18–21%). Как показал анализ, пектиновые полисахариды каллусов 1 и 2 в основном состоят из гомогалактурана, что объясняет наибольший выход фракций, элюированных 0,3 М раствором NaCl, 81±4% и 82±4% соответственно.

Список литературы

1. Ровкина К.И. Фракционирование водорастворимых полисахаридов люцерны посевной (*Medicago sativa* L.) на DEAE-целлюлозе / К.И. Ровкина, С.В. Кривошеков, А.М. Гурьев // Сборник III Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике», 2014.– С.282–283.
2. Dubois M., Gilles K.A., Hamilton J., Roberts P.A., Smith F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances // *Analyt. Chem.*, 1956.– V.28.– P.350–356.

ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТЫ НА САМООРГАНИЗАЦИЮ ОБРАТНЫХ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ПО ДАННЫМ ЯМР

Н.В. Саутина, А.И. Рыбакова, Н.С. Малацон, Д.С. Блохин, В.В. Ключков, Ю.Г. Галяметдинов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, n.sautina@mail.ru

В качестве систем направленного транспорта биологически активных веществ микроэмульсии вызывают повышенный интерес, благодаря способности к сольubilизации как гидрофильных, так и гидрофобных веществ. Для обеспечения оптимальной биодоступности вводимого компонента, необходимо иметь информацию о его локализации в микроэмульсионной системе

[1]. Аминокислоты являются структурными элементами белков и носителями межмолекулярных взаимодействий. Различия в их свойствах и биологических функциях связаны с группами в их боковых цепях – фрагментах, соединенных с α-атомом углерода аминокарбоновой группировки. Следовательно, они могут быть использованы как модели для исследова-

ния взаимодействий ПАВ – аминокислота внутри микроэмульсионной системы в процессе их доставки.

Целью данной работы было исследование влияния аминокислот различной структуры (аланин и глицин) на самоорганизацию транспортных систем на основе обратных микроэмульсий вода-бис(2-этилгексил) сульфосукцинат натрия (АОТ) – изопропилмиристат (ИПМ).

Получены и исследованы обратные микроэмульсии вода-АОТ-ИПМ. Показано, что они изотропны, прозрачны, стабильны в течение длительного времени и имеют размер частиц от 10 до 50 нм [2, 3]. По ЯМР – спектрам, полученным на приборе AVANCE II-700 Bruker (рис. 1), определено, что при введении в микроэмульсию 1 % масс. аланина протоны функциональных групп АОТ испытывают сдвиг в область более высоких частот, что говорит о взаимодействии ПАВ – аминокислота, тогда как сигналы ИПМ мало зависят от добавленного компонента. А увеличение значений изменений химических сдвигов для хвостовых групп АОТ при введении 5 % масс. аланина свидетельствует о перемещении некоторого количества аминокислоты в хвостовую часть поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4, 5].

Показано, что на место локализации аминокислоты влияет ее концентрация. При малых концентрациях вся аминокислота находится внутри водного пула микроэмульсии и вблизи гидрофильной части АОТ, а при увеличении концентрации, часть молекул локализуется в хвостах ПАВ. Аналогичный эффект наблюда-

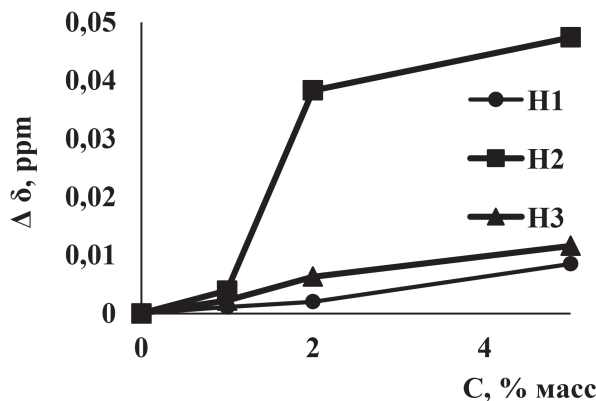


Рис. 1. График зависимости разности химических сдвигов протонов функциональных групп АОТ от содержания аланина в микроэмульсии: Н1–CH–SO₃; Н2–CH₂; Н3–CH₂

ется при введении глицина. При этом значения разности химических сдвигов глицина больше, чем для аланина, что связано с его большей конформационной подвижностью.

По данным коэффициентов самодиффузии (КСД), полученных методом ЯМР, определен тип микроэмульсии. Для обратных микроэмульсий КСД воды, определяемый отношением самодиффузии вещества в образце и чистого вещества, на порядок ниже значения ИПМ, что указывает, что данная система имеет обратную структуру.

Полученные результаты могут быть использованы для выбора транспортных систем в процессах доставки и релизинга лекарственных и биологически активных веществ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-03-00187 А.

Список литературы

1. Hathout R.M., Woodman T.J. // *Journal of controlled release*, 2012.– V.161.– №1.– P.62–72.
2. Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г. // *Журнал физической химии*, 2019.– Т.93.– №5.– С.694–699.
3. Рыбакова А.И., Саутина Н.В., Галяметдинов Ю.Г., Головешкина Д.Ю. // *Вестник технологического университета*, 2019.– Т.22.– №8.– С.5–9.
4. Mehta S.K., Kaur G., Bhasin K.K. // *Pharmaceutical research*, 2008.– V.25.– №1.– P.227–236.
5. Lv F.F. // *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2006.– V.62.– №3.– P.288–294.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА ПИТАТЕЛЬНОЙ СРЕДЫ НА СТИМУЛИРОВАНИЕ ПРОДУКЦИИ ПИОЦИАНИНА БАКТЕРИЕЙ *P. aeruginosa*

А.А. Степанова, И.Ю. Хохлова

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ari.step@mail.ru

Антибиотикорезистентность является основной причиной снижения эффективности антибиотикотерапии. В связи этим существует необходимость поиска новых антибиотических веществ. Биологический синтез является одним из основных способов получения антибиотиков.

Отличительной особенностью метаболизма бактерий рода *Pseudomonas* является способность к синтезу пигментов феназинового ряда. Вырабатываемый *Pseudomonas aeruginosa* пиоцианин обладает антимикробной активностью по отношению ко многим видам грамположительных и грамотрицательных бактерий (включая кишечную палочку, золотистый стафилококк и микобактерии), имеет противогрибковые свойства в отношении к грибам родов *Trichophyton* и *Microsporum*, также оказывает нейтрализующее действие на дифтерийный токсин [1].

Подбор оптимальной питательной среды является важным этапом в производстве микробных биологических веществ. Было проведено исследование по влиянию компонентов в составе питательной среды на выход пиоцианина. Использовали гидролизат рыбной муки (ГРМ) как комплексный источник питательных веществ. В качестве дополнительных источников углерода исследовали глицерин, этанол и уксусную кислоту. Культивирование проводили в термостате при температуре 37 °С в течение 14 суток.

Для получения кривой роста был построен градуировочный график. По полученному графику было определено уравнение зависимости количества колоний образующих единиц (КОЕ) от оптической плотности бактериальной суспензии. Измерение оптической плотности инокулята производили каждые сутки при длине волны 580 нм. Одновременно с учетом количества КОЕ, вели контроль концентрации пиоцианина в питательной среде. Для этого измеряли оптическую плотность супернатанта культуральной жидкости при длине волны 700 нм. Затем, путем пересчета на концентрацию продукта по закону Бугера-Ламберта-Бера (1) оценивали количественный выход пиоцианина:

$$A = C \cdot I \cdot \varepsilon \quad (1)$$

где: A – оптическая плотность; C – концентрация, моль/л; I – толщина кюветы, см; ε – молярный коэффициент поглощения.

По полученным данным были построены графики изменения КОЕ и концентрации пиоцианина во времени при культивировании продуцента на разных питательных средах (рисунок 1).

Была проведена работа по исследованию влияния источников углерода в составе питательной среды на продукцию пиоцианина. Наибольший рост продуцента и концентрация пиоцианина отмечались на среде с глицерином

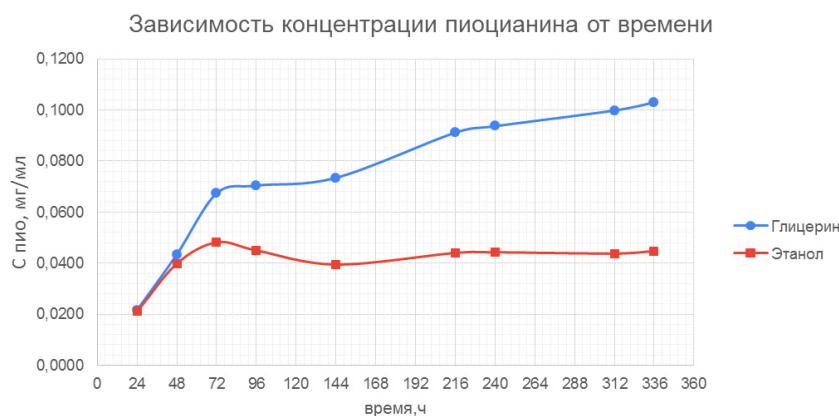


Рис. 1. Зависимость концентрации пиоцианина от времени на среде с разными источниками углерода

в качестве источника углерода. На среде с этанолом после 14 суток культивирования концентрация пиоцианина почти в два раза меньше, чем

на среде с глицерином. На среде с уксусной кислотой отсутствует зеленое окрашивание среды, характерное при продукции пиоцианина.

Список литературы

1. Смирнов В.В., Киприанова Е.А. Бактерии рода *Pseudomonas*. – Киев: Наук. думка, 1990. – 264 с.

МЕТОДИКА ВЫРАЩИВАНИЯ ТУМОРОИДОВ НА МОДЕЛИ ОПУХОЛЕВОЙ КУЛЬТУРЫ MCF-7

М.С. Третьякова, Е.В. Плотников
Научный руководитель – д.х.н, профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tremar@mail.ru

На сегодняшний день одной из актуальных проблем онкологии является высокая токсичность и низкая эффективность химиопрепаратов при терапии. Каждая опухоль индивидуальна, и ответ на химиотерапию специфичен. В связи с этим оптимальным методом для решения вопроса о выборе химиопрепарата для каждого больного был бы подбор лекарства, избирательно подавляющего *in vitro* рост опухолевой культуры, приготовленной на основе клеток его опухоли [1].

Монослойная культура уже широко используется в доклинических исследованиях, и по многим параметрам не отражает истинной картины роста опухоли в живом организме за счет доступности кислорода, питательных веществ и метаболитов [2].

Сфероиды или тумороиды представляют собой трехмерные модели, создаваемые из опухолевых клеток или в комбинации с другими типами клеток. Они моделируют межклеточные взаимодействия и контакты клеток с окружающей средой. Сфероиды являются удобной моделью, поскольку повторяют характеристики опухолевых клеток *in vivo* в отношении кинетики роста, клеточной гетерогенности и активности сигнальных путей [3].

Способы получения сфероидов можно разделить на две основные группы – создание сфероидов с использованием специальных матриц-носителей (скаффолдов) и без их использования. Все эти методы имеют место быть и зависят от клеточной культуры и задач исследования.

Проведение быстрого скрининга различных новых онкостатических соединений требует надежных и максимально релевантных методик оценки антипролиферативной активности *in vitro*. Формирование и изучение роста тумороидов является одной из таких моделей. В данной работе мы оптимизировали методику выращивания тумороидов на основе культуры рака молочной железы (MCF-7).

В работе использовался один из простых методов выращивания сфероидов – метод висячей капли. Клетки помещались на крышку чашки Петри в капле культуральной среды (DMEM). На дне капли клетки спонтанно агрегировали и образовывали трехмерные структуры.

Выбранная нами культура MCF-7 обладает высокой туморогенностью и высокой пролиферацией клеток

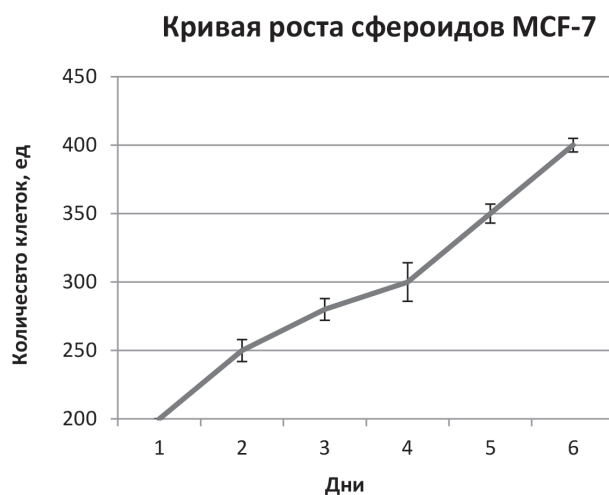


Рис. 1. Кривая роста сфероидов MCF-7

В каждую каплю помещали 200 клеток и инкубировали в атмосфере с 5% CO₂ при 37°C 5 суток (10 повторов). В дальнейшем клетки перемещали на стекло и оценивали жизнеспособность клеток и пролиферацию. Была показана 100% выживаемость (окраска трипановым синим) и увеличение количества клеток в 2 раза (подсчет производили визуально с помощью камеры Горяева). В процессе работы не возникало проблем с переносом и окрашиванием клеток, за счет плотности и размера сфероидов (рис. 1).

Список литературы

1. Скворцова В.В., Полуконова Н.В., Бучарская А.Б. // Бюллетень медицинских интернет-конференций, 2012.– Т.1.– №1.– С.18–20.
2. Thoma C., Zimmermann M., Agarkova I., Kelm J., Krek W. // *Adv Drug Deliv Rev.*, 2014.– V.69–70.– P.29–41.
3. Clevers H. // *Cell.*, 2016.– V.165(7).– P.1586–1597.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОПРОТЕКТОРНЫХ СВОЙСТВ СОЛЕЙ ЛИТИЯ НА МОДЕЛИ ОПУХОЛЕВОЙ КУЛЬТУРЫ

М.С. Третьякова, Е.В. Плотников

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tremar@mail.ru

Применение цитотоксических и цитостатических препаратов по-прежнему остается одним из основных подходов при лечении онкологических заболеваний (химиотерапия) [1]. Большинство препаратов, используемых в терапии онкозаболеваний, проявляют выраженные оксидантные свойства, в результате чего происходят повреждение клеток, приводящие к гибели. Эти цитотоксические эффекты в совокупности с цитостатическими свойствами используемых противоопухолевых препаратов усиливают их фармакологический эффект и нередко являются основным механизмом повреждения и гибели здоровых клеток. Что на сегодняшний день является нерешенной проблемой онкологии. Решением может стать применение препаратов на основе солей лития с цитопротекторными свойствами.

В основном, цитопротекторы делят на 2 основные группы: антигипоксанты, механизм действия которых заключается в изменении энергетического потенциала клеток и снижении ее в потребности кислорода и мембранопротекторы (антиоксиданты (нейтрализация свободных радикалов и защита от окислительного стресса)) [1, 2].

При увеличении посева клеток до 500, через 5 суток клетки формировали рыхлые агрегаты неправильной формы, с неровными краями, сильно варьирующие по размеру. Понижилась и жизнеспособность клеток, что говорит о трудноразрешимости предоставления кислорода клеткам, находящимся в центре сфероида.

В дальнейшем данное исследование поможет в изучении химиопрепаратов на модели опухолевого сфероида *in vitro*.

В настоящее время фармакологический потенциал препаратов на основе солей лития интенсивно изучается, но полностью не раскрыт. В мировой практике не отмечено применение препаратов на основе лития в онкологии. Соли лития успешно доказали свою эффективность в психиатрии (уже более 70 лет), и на сегодняшний день есть весомые обоснования расширить использование перспективных солей, основываясь на их цитопротекторных свойствах [3]. Важным этапом для создания любого препарата является проведение *in vitro* исследований.

В данной работе было изучено цитопротекторное действие солей лития на модели опухоли *in vitro*. Показано влияние аскорбата и аспартата лития на клеточную культуру MCF-7 (аденокарцинома молочной железы), данные сопоставимы с влиянием этих же солей на здоровые клетки (линия эмбриональных фибробластов).

В ходе экспериментов использовали синтезированные соединения на основе солей лития в виде водного раствора в концентрации 1,2 мМ.

Для оценки цитотоксических свойств солей использовали коллометрический тест для оценки метаболической активности клеток-микроте-

тразолиевый тест (МТТ). МТТ-тест заключается в способности живых клеток превращать растворимый желтый бромид 3-(4,5-диметилтиазол-2-ил)-2,5-тетразолия (МТТ) в нерастворимые пурпурно-синие внутриклеточные кристаллы МТТ-формаза (МТТ-ф). Нежизнеспособные мертвые клетки такой способностью не обладают [4, 5].

Результаты исследования солей лития, как цитопротекторов *in vitro* представлены в таблице 1.

Полученные нами результаты показывают, что аспарат изменяет клеточную пролиферацию незначительно. Аскорбат проявляет более выраженную антипролиферативную активность

Список литературы

1. Клиникова М.Г., Турсунова Н.В., Чуринов Б.В. // *Современные проблемы науки и образования*, 2018. – №6.
2. Михин В.П. // *Архивъ внутренней медицины*, 2014. – Т.15. – №1. – С.44–49.
3. Plotnikov E., Voronova O., Linert W., Martemianov D., Korotkova E., Dorozhko E., Astashkina

Таблица 1. Влияние солей лития на клеточные культуры (соотношение выражено в %)

Название	Клеточные культуры	
	МСF-7	3T3L1
Контроль	100%	100%
Аскорбат лития	56%	95%
Аспарат лития	83%	93%

при влиянии на опухолевую культуру, что делает перспективным изучение данной соли в онкологии (при химиотерапии).

Данные результаты могут послужить отправной точкой для применения препаратов на основе солей лития не только в психиатрии, но и в онкологии.

- A., Martemianova I., Ivanova S., Bokhan N. // *J App Pharm Sci.*, 2016. – V.6. – №1. – P.086–089.
4. Berridge M.V., Herst P.M., Tan A.S. // *Biotechnology annual review*, 2005. – №1. – P.127–152.
5. Синегубова Е.О., Дубровина И.А., Мясников В.А. // *Medicine of Extreme Situations*, 2019. – №21. – P.163–172.

ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ СКЭФФОЛДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭМБРИОНАЛЬНЫХ ФИБРОБЛАСТОВ

Е.А. Хан

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Плотников

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru*

Синтетические биodeградируемые полимеры могут быть использованы как основной материал для создания скэффолдов. Данные скэффолды находят широкое применение в области тканевой инженерии, так как имеют специфические свойства, которые позволяют решать проблемы регенеративной медицины. Одной из особенностей является деградация полимера с заменой его естественной тканью, произведенной из клеток [1, 2].

Целью данной работы является определение биосовместимости полимерных скэффолдов с использованием эмбриональных фибробластов мышей 3T3-L1.

Объектами исследования выступали скэффолды изготовленные из поликапролактона (PCL) и полигидроксibuтирата (PHB).

Определение биосовместимости полимерных материалов проводилось на основе клеток

фибробластов мышей 3T3-L1, которые получены из Всероссийской коллекции микроорганизмов. Использование фибробластов обусловлено их «неприхотливостью» к ростовым компонентам питательной среды, также данные клетки не проявляют свойства дифференцировки, то есть не меняют свою форму, размер и функцию в ходе роста. Фибробласты наиболее дешевые и простые клетки для выращивания в лабораторных условиях.

На первом этапе эксперимента готовые полимерные скэффолды стерилизовали в пластиковых одноразовых чашках Петри с применением 70%-ого этилового спирта. Для большей проникающей способности спирта внутрь образцов планшет был поставлен на шейкер-термостат для глубоководных планшетов TS-DW BioSan на 250 об/мин при комнатной температуре в течение 30 минут. Каждого образца было

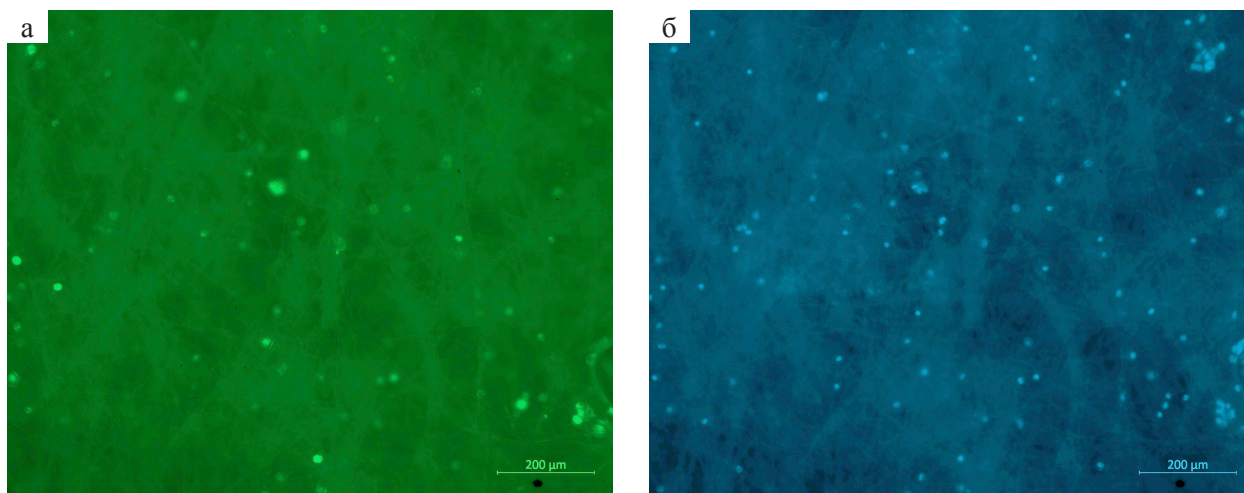


Рис. 1. Скэффолд РНВ при окрашивании Флуорексином (а) и Hoechst 33342 (б)

взято по 5 штук, так как подсчет клеток производился спустя 24 часа и 72 часа, также один образец был контрольным.

Далее перенесли все скэффолды в пробирки микроцентрифужные (Эппендорфа) с 1 мл натрий-фосфатного буфера (PBS) для удаления спирта и полного прилегания образцов на дно лунки культурального 96-луночного планшета.

Приготовление суспензии клеток производилось в питательной среде DMEM (Dulbecco's Modified Eagle Medium). В каждую лунку с образцами, кроме контрольных, внесли по 100 мкл суспензии с 10 000 клеток, а также в контрольные лунки для отслеживания роста клеток без скэффолдов. Оставили клетки инкубироваться в термостате при 37 °С с подачей CO₂.

Спустя 24 часа и 72 часа были добавлены такие флуоресцентные красители, как Hoechst

33342 и Флуорексон. Hoechst 33342 имеет максимальное флуоресцентное излучение в диапазоне 510–540 нм, а Флуорексон – при 515 нм. Результаты роста клеток получены с использованием микроскопа инвертированного для лабораторных исследований Axio Vert.A1 Carl Zeiss. Фотографии приведены на рисунках 1а и 1б.

Подсчет клеток осуществлен с помощью программного обеспечения ImageJ.

Было выявлено, что на скэффолдах РНВ и PCL спустя 24 часа культивирования рост клеток происходит примерно одинаково. Однако спустя 72 часа наблюдается значительно лучшее свойство биосовместимости у полимерного материала PCL. Рост клеток на РНВ приостанавливается, клетки не размножаются.

Список литературы

1. Sung H.-J., Meredith C., Johnson C. // *Biomaterials*, 2004. – V.24. – P.5735–5742.
2. Santoro M., Shah S.R., Walker J.L. // *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 2016. – V.107. – P.206–212.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ШОКА НА ПРОДУКЦИЮ ПИОЦИАНИНА *Pseudomonas aeruginosa*

Д.Р. Хузина, И.Ю. Хохлова

Научный руководитель – к.м.н., доцент М.В. Чубик

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, drh7@tpu.ru

Актуальной задачей современной медицины и биотехнологии является создание эффективных и безопасных препаратов, обладающих антибиотическими свойствами.

Pseudomonas aeruginosa продуцирует пиоцианин, который может стать основой для разработки нового антибиотика.

Таблица 1. Количественная оценка содержания пиоцианина и КОЕ

Время культивирования	24 ч.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	144 ч.	168 ч.	192 ч.	216 ч.	240 ч.	264 ч.	312 ч.	336 ч.
t° (°C)	37°C	37°C	37°C	32°C	32°C	32°C	27°C	27°C	27°C	22°C	22°C	22°C
КОЕ (млн.м.о)	32,67	178,30	66,75	75,81	45,80	68,16	64,92	67,25	81,21	67,75	107,15	80,29
С пиоц. (мг/мл)	0,02	0,03	0,05	0,06	0,08	0,09	0,09	0,1	0,11	0,11	0,12	0,12

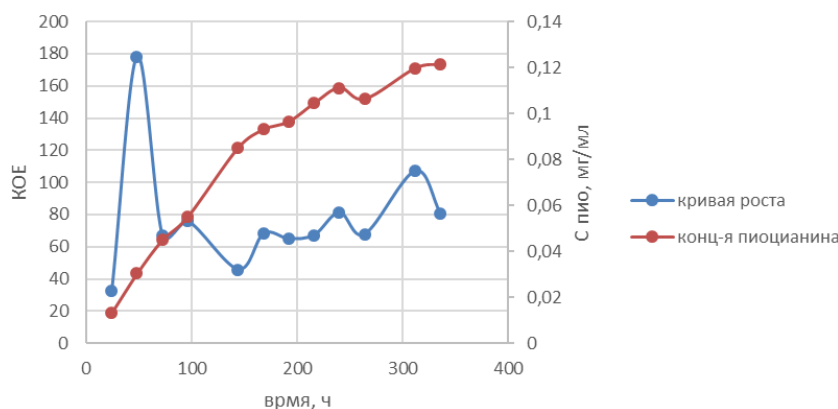


Рис. 1. График зависимости количества КОЕ от оптической плотности и график выделения пиоцианина в зависимости от времени

Целью работы является изучение влияния температурного шока на продукцию пиоцианина синегнойной палочкой.

На первом этапе был произведен посев культуры бактерий *P. aeruginosa*, известная также как синегнойная палочка, на плотную питательную среду ГРМ №9. Затем осуществляли пересев суточной культуры на жидкую питательную среду ГРМ-бульон.

Условия культивирования микроорганизмов в данном исследовании варьировали каждые трое суток в течение 14 дней, для выяснения подходов повышения продукции данных антибиотиков.

Бактерии синегнойной палочки являются мезофилами [1]. Температурные пределы роста от 5–7 до 42 °С. Оптимальной температурой роста для бактерий *Pseudomonas aeruginosa* является (25–37) °С [2].

Для получения кривой роста, был построен градуировочный график суточной культуры с использованием стандарта мутности Мак-Фарланда. Оптическую плотность определяли на спектрофотометре СФ-102 при длине волны 580 нм.

Также, для получения кривой роста, ежедневно проводили динамические измерения оптической плотности инокулята.

Проводили количественную оценку содержания пиоцианина при длине волны 700 нм.

Выход пиоцианина оценивали по оптической плотности супернатанта, путем пересчета на концентрацию продукта по закону Бугера-Ламберта-Бера (1).

$$A = C \cdot l \cdot \epsilon \quad (1)$$

где: A – оптическая плотность; C – концентрация, моль/л; l – толщина кюветы, см; ε – молярный коэффициент поглощения.

Средние значения количества КОЕ и концентрации пиоцианина в течение 14 суток, представлены в таблице 1. Температура культивирования составляла 37 °С первые трое суток. Затем температуру культивирования снижали на 5 °С через равные промежутки времени.

Таким образом, полученные в ходе исследования результаты показывают (рис. 1), что при переходе через оптимальную температуру рост микроорганизмов существенно замедляется. Но концентрация пиоцианина – увеличивается, максимальный выход наблюдается при понижении температуры до 22 °С, хотя температурный оптимум роста синегнойной палочки 37 °С.

Список литературы

1. *Нетрусов А.И. Микробиология: учебник для студ. высш. учеб. заведений – 3-е изд., испр. – М.: Издательский центр «Академия», 2009. – 352 с.*
2. *Воробьев А.А. Атлас по медицинской микробиологии, вирусологии и иммунологии. – М.: МИА, 2003. – 236 с.*

Секция 4

Технология и моделирование процессов подготовки и переработки углеводородного сырья

СОВРЕМЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРИРОДООХРАННЫХ ЗАДАЧ

А.Н. Загоруйко

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

Доклад посвящен современным каталитическим технологиям решения задач охраны окружающей среды и утилизации вредных отходов.

В докладе рассматриваются каталитические процессы:

- очистки отходящих газов промышленных предприятий от токсичных органических примесей, СО, соединений серы и азота;

- очистки дымовых газов ТЭЦ от оксидов серы и азота, золы и соединений ртути;
- экологически чистого сжигания углеводородных топлив;
- очистки выхлопных газов на транспорте;
- переработки твердых бытовых и промышленных отходов.

Обсуждаются новейшие достижения и тенденции развития в данной сфере.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ВЫСОКОВЯЗКОЙ НЕФТИ

Д.Е. Айтбекова, Н.Ж. Балпанова, А. Тусипхан
Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Байкенов

*Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова
100028, Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская 28, darzhan91@mail.ru*

Необходимо отметить, что в мире отмечается тенденция к снижению темпов прироста запасов традиционных видов углеводородного сырья, в том числе и классической нефти. В связи с этим большое внимание уделяется поиску эффективных методов переработки тяжелых высоковязких нефтей (ВВН), которые должны базироваться на изучении термического разложения с образованием летучих продуктов.

Цель настоящей работы – определение кинетических параметров разложения ВВН месторождения Каражамбас РК в присутствии нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров.

Для проведения опытов были использованы нанокатализатор (1%) Fe_3O_4 [1], каталитические

добавки (1%) – микросферы [2], полученные из золы углей РК и нанесенные на поверхность микросфер методом «мокрого смешения» соли никеля (NiO/микросфера) [2]. В качестве донора водорода были использованы полимеры (20%) – полиэтиленгликоль (х.ч.) и полистирол (х.ч.).

Термический анализ высоковязкой нефти и смеси, состоящей из высоковязкой нефти, нанокатализатора, каталитических добавок и полимеров проводили на линии приборов под названием LabsysEvoSetaram (Франция). Образец помещали в тигель, с постоянной скоростью нагрева 10 К/мин, нагрев от 305 К до 784 К в среде азота.

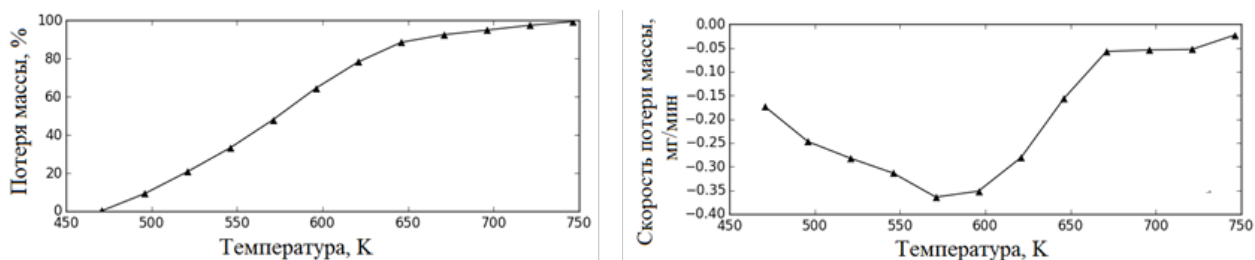


Рис. 1. Термогравиметрические кривые потери массы и скорости потери массы для высоковязкой нефти

Таблица 1. Термокинетические параметры термического разложения ВВН

№	Состав образца	Диапазон температур, К	k_0 , c^{-1}	E , кДж/моль
1	Высоковязкая нефть	471–621	$5,4 \cdot 10^3$	34,5
2	ВВН+полистирол	505–730	78,7	15,9
3	ВВН+полистирол+ Fe_3O_4	522–722	202,1	22,3
4	ВВН+полиэтиленгликоль	528–753	5,74	30,3
5	ВВН+полиэтиленгликоль+NiO/микросфера	520–745	$1,24 \cdot 10^3$	30,74
6	ВВН+полиэтиленгликоль+микросфера	534–759	$8,6 \cdot 10^3$	41,47

Термогравиметрические кривые потери массы и скорости потери массы для ВВН представлены на рисунке.

Полученные термокинетические параметры (предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации E) разложения ВВН представлены в таблице.

Самая высокая величина энергии активации и предэкспоненциального множителя разложения ВВН составляет 41,47 кДж/моль и $8,6 \cdot 10^3 c^{-1}$ соответственно в присутствии полиэтиленгликоля с микросферой и низкое значение энергии

активации разложения и предэкспоненциального множителя ВВН составляет 15,9 кДж/моль в присутствии полистирола и $5,74 c^{-1}$ в присутствии полиэтиленгликоля соответственно.

Метод термогравиметрического анализа, представленный в работе Т.В. Бухаркиной [3] позволяет успешно изучать влияние различных факторов на термическое разложение ВВН. Добавляя к ВВН катализатор, каталитические добавки и полимеры можно изменять скорость процесса термического разложения тяжелого углеводородного сырья.

Список литературы

1. Yizhao Li, Fengyun Ma, Xintai Su, Chao Sun, Jianchao Liu, Zhiqiang Sun, Yanglong Hou // *Catalysis Communications*, 2012.– №26.– P.231–234.
2. Aitbekova D.E., Fengyun Ma, Meiratov M.G., Baikenova G.G., Kutakov F.E., Tusipkhan A., Mukhametzhanova S.K., Baikenov M.I. // *Solid Fuel Chemistry*, 2019.– V.53.– №4.– P.230–238.
3. Букварева О.Ф., Бухаркина Т.В. *Кинетика и термодеструкция углеродсодержащих веществ.*– М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001.– 28 с.

НАПРАВЛЕНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ СТАБИЛЬНЫХ ГАЗОВЫХ КОНДЕНСАТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.А. Алтынов, И.А. Богданов, М.В. Киргина
Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, andrey_altun@mail.ru

Производство высококачественных моторных топлив является основной задачей отечественных производителей нефтепродуктов. Качество компонентов используемых при производстве топлив, в частности автомобильных бензинов варьируется в широком диапазоне и напрямую зависит от группового состава сырья. Кроме того, наряду с использованием традиционного сырья все более актуальным становится вопрос получения высокооктановых компонентов бензинов из альтернативного сырья (путного нефтяного газа, газовых конденсатов) путем переработки его на цеолитных катализаторах [1, 2].

Основываясь на вышеизложенном, авторами в работе были рассмотрены направления превращения углеводородов, входящих в состав стабильных газовых конденсатов (СГК) различного состава, на цеолитном катализаторе.

Коллективом авторов, на лабораторной каталитической установке с использованием цеолитного катализатора КН-30 был проведен ряд

экспериментов. Групповой углеводородный состав исследуемых образцов СГК отражен в Таблице 1. Технологические параметры проведения экспериментов отражены в Таблице 2. Групповой углеводородный состав полученных продуктов представлен в Таблице 3. Для определения углеводородного состава образцов СГК и полученных продуктов был использован метод газожидкостной хроматографии.

Анализируя данные Таблиц 1, 3, можно отметить общую тенденцию для полученных продуктов – с ростом температуры ведения процесса наблюдается значительный рост содержания ароматических углеводородов и снижение содержания н-парафиновых углеводородов, что свидетельствует о протекании реакций крекинга с последующим образованием ароматических углеводородов из олефинов по средствам реакции переноса водорода.

При температуре 375 °С содержание и-парафинов в продукте, полученном из СГК №1, увеличивается относительно сырья значительно больше чем для СГК №2, что говорит о существенном вкладе реакций изомеризации н-парафинов при данной температуре, однако с ростом температуры вклад этих реакций снижается, так

Таблица 1. Групповой углеводородный состав исследуемых образцов СГК

Содержание веществ, % об.	Образец СГК №1	Образец СГК №2
Н-парафины	40,64	33,60
И-парафины	38,25	44,40
Нафтены	19,35	17,09
Ароматические углеводороды	0,62	3,09
Олефины	1,14	1,86

Таблица 2. Технологические параметры проведения экспериментов

Параметр	Значение	
	375	425
Температура, °С	375	425
Давление, МПа	0,25	
Скорость подачи сырья, мл/мин	0,33	

Таблица 3. Групповой углеводородный состав продуктов, полученных в условиях варьирования температуры процесса

Содержание веществ, % об.	Образец СГК №1		Образец СГК №2	
	375 °С	425 °С	375 °С	425 °С
Н-парафины	33,25	25,86	26,45	18,40
И-парафины	43,94	38,98	45,34	31,45
Нафтены	7,74	6,29	6,94	9,01
Ароматические углеводороды	10,26	25,25	19,08	37,33
Олефины	4,81	3,62	2,19	3,86

как возрастает вклад реакций крекинга, в том числе и крекинга и-парафинов.

Также характерным для всех продуктов является снижение содержания нафтенос относительно исходного сырья, однако для продуктов, полученных из СГК №1 наблюдается снижение содержания нафтенос с ростом температуры, а

для продуктов из СГК №2 их рост, что по-видимому обусловлено протеканием реакций циклизации и-парафинов, содержание которых в СГК №2 выше.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.

Список литературы

1. Shi J., Wang Y., Yang W., Tang Y., Xie Z. // *Chemical Society Reviews*, 2015. – V.44(24). – P.8877.
2. Алтынов А.А., Богданов И., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. // *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2019. – №11. – С.9–14.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ ИЗ КАЗАХСТАНСКОЙ И ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НЕФТЕЙ В ПРОЦЕССАХ ГИДРОПЕРЕРАБОТКИ

С.Б. Аркенова, А.А. Орешина, Е.К. Вымятин, Т. Калиев, Г.Ю. Назарова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, arkenova19@gmail.com*

В настоящее время одним из основных современных и перспективных процессов на нефтеперерабатывающих заводах топливного профиля является процесс каталитического крекинга. Установка каталитического крекинга производит не только большое количество высокооктановой бензиновой и дизельной фракции, но также значительное количество пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракции, которые служат сырьем для производства различных полимеров и высокооктановых компонентов бензина (алкилаты, олигомеризаты и эфиры).

Экономическая эффективность проведения данного процесса определяется выходом целевых продуктов, количество и качество которых неразрывно связаны с характеристиками сырья. Важными параметрами, определяющими состав и выход фракций в процессе каталитического крекинга, являются групповой и фракционный состав сырья, а также содержание серы в сырье [1, 2].

Вакуумный дистиллят, как правило, содержит большое количество серы, и его предварительная гидроочистка перед проведением каталитического крекинга крайне необходима, в противном случае сернистые соединения негативно скажутся на качестве производимых

нефтепродуктов и эксплуатационных свойствах катализатора.

Цель работы: определить физико-химические свойства и групповой состав вакуумного газойля, используемого в качестве сырья каталитического крекинга.

Объектом данного исследования является вакуумный газойль установки каталитического крекинга КТ-1/1. Фракционный состав сырья – 350–570 °С. Результаты, выполненных лабораторных анализов представлены в таблице 1.

Определение группового состава сырья каталитического крекинга были выполнены по методике ВНИИ НП на силикагеле марки АСКГ с размером зерен 0,315–0,5 мм. Молекулярная масса сырья определена криоскопическим методом с использованием лабораторного оборудования КРИОН 1, который фиксирует температуру замерзания образцов. Общее содержание серы определено с применением рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного анализатора серы СПЕКТРОСКАН S, плотность образцов определена с применением вискозиметра Штабингера SVM3000 (Anton Paar).

При гидроочистке значительная часть водорода доставляется из внешнего источника и потребляется реакциями гидрирования и ги-

Таблица 1. Физико-химические свойства и групповой состав вакуумного газойля

Образец	Содержание серы, % мас.	Плотность при 20 °С, г/см ³	ММ, г/моль	Групповой состав		
				ПУ, % мас.	АУ, % мас.	СК, % мас.
Негидрочищенный вакуумный газойль	1,04–1,655	0,9014–0,9068	312,3–361,3	48,80–52,33	42,73–45,17	4,87–6,92
Гидрочищенный вакуумный газойль	0,078–0,152	0,8899–0,8927	338,5–342,1	56,80–61,53	35,44–40,46	2,38–3,03

Примечание: ПУ – парафиновые углеводороды; АУ – ароматические углеводороды; СК – смолистые компоненты; ММ – молекулярная масса.

дроза, в результате чего происходит удаление большей части гетероатомных соединений и частичное гидрирование ароматических углеводородов. Как видно из приведенных данных содержание серы снижается до 0,078–0,152 % мас., групповой углеводородный состав вакуумного газойля изменяется в сторону увеличения содержания насыщенных углеводородов, снижения содержания ароматических углеводородов и смол.

Полученные данные в дальнейшем будут использованы при разработке математической модели процесса каталитического крекинга вакуумного газойля, учитывающей превращения углеводородов и сернистых соединений, и применимой для оптимизации технологических режимов работы аппаратов реакторно-регенераторного блока, контроля катализатора и повышения эффективности процесса каталитического крекинга.

Список литературы

1. Доронин В.П., Липин П.В., Сорокина Т.П. Влияние условий проведения процесса на состав продуктов при традиционном и глубоко каталитическом крекинге нефтяных фракций // Катализ в промышленности, 2012. – №1. – С.27–32.
2. Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Сейтенова Г.Ж. Влияние группового состава сырья на октановое число и состав бензиновой фракции процесса каталитического крекинга вакуумного дистиллята // Нефтехимия, 2018. – Т.58. – №2. – С.180–193.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК НА СТАБИЛЬНОСТЬ ТЯЖЁЛЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ, КАК КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВА МАЛОВЯЗКОГО СУДОВОГО

Ж.Н. Артемьева, С.Г. Дьячкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.Г. Дьячкова

АО «Ангарская нефтехимическая компания»

665830, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, artemevaZN@anhk.rosneft.ru

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, dyachkova@istu.edu

Повышение глубины переработки нефти, наряду с обеспечением выполнения все более ужесточающихся требований по экологическим характеристикам (ТР ТС 013/2011 и требования международной конвенции по предотвращению загрязнения с судов), до сих пор остаются актуальными проблемами современной нефтеперерабатывающей промышленности [1].

Нами изучена возможность вовлечения тяжелых дизельных фракций вторичного проис-

хождения в приготовление топлива маловязкого судового, позволяющая значительно улучшить основные экономические показатели нефтеперерабатывающих предприятий.

В качестве новых компонентов топлива маловязкого судового нами предложено использовать тяжелые фракции переработки нефти: легкий газойль замедленного коксования, тяжелые дизельные фракции с вакуумных колонн установок первичной переработки нефти, утяжелен-

ные дизельные фракции с атмосферной колонны и вакуумные дистилляты различного фракционного состава.

Очевидно, что вовлечение в топливо маловязкое судовое тяжелых компонентов приведет к ухудшению физико-химических и химмотологических показателей, что было решено подбором оптимальной рецептуры базовой основы топлива и депрессорно-диспергирующих присадок.

Однако опыт производства и реализации топлива маловязкого судового по предложенной рецептуре обнаружил еще одну проблему – потемнение продукта при хранении.

Групповой и химический состав средних и тяжелых дистиллятов свидетельствуют в пользу того, что потемнение ТМС при хранении может быть вызвано гомолитическими процессами, происходящими с ароматическими и непредельными соединениями. Возможное решение – это применение антиокислительных присадок, повышающих стабильность топлив.

До наших исследований эффективность использования антиокислительных присадок была изучена и доказана только для стабилизации продуктов глубокого гидрирования и гидрокрекинга, бензинов и реактивных топлив [2].

В работе показано, что непредельные и ароматические соединения, содержащиеся в тяжелых компонентах топлива маловязкого судового, активно вступают в процессы, сопровождающиеся гомолитическим разрывом связи.

В качестве реперных для оценки эффективности антиокислительных присадок были

приняты такие показатели, как содержание фактических смол и окислительная стабильность (величина обратно пропорциональная количеству выделяющегося при окислении осадка). При этом обязательным условием подтверждения эффективности действия антиокислительных присадок является одновременное снижение содержания фактических смол и выделяющегося при окислении осадка.

На основании оценки влияния девяти антиокислительных присадок на стабильность при хранении утяжеленной дизельной фракции с атмосферной колонны установки ГК-3, легкого газойля замедленного коксования и кубового остатка перегонки гидрогенизата, как компонентов топлива маловязкого судового, нами установлено, что эффективность присадки зависит от ее химической природы и состава компонента.

Показано, что вовлечение антиокислительной присадки в тяжелые дизельные фракции вторичного происхождения, как правило, повышает окислительную стабильность, и снижает их способность к смолообразованию.

По результатам работы предложена антиокислительная присадка, которая наиболее эффективно повышает окислительную стабильность, и снижает содержание фактических смол в компонентах топлива маловязкого судового, для дальнейшей ее оценки в качестве стабилизатора при производстве готового продукта.

Список литературы

1. Митусова Т.Н., Лобашова М.М., Ершов М.А., Бобкова М.В., Титаренко М.А. Судовые топлива: изменения в стандарте // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний, 2018. – №11. – С. 44–48.
2. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. – М.: Химия, 2000. – 232 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООЧИСТКИ ВАКУУМНОГО ДИСТИЛЛЯТА

А.Д. Афанасьева¹, Н.И. Кривцова¹, Т.А. Калиев^{1,2}

Научные руководители – д.т.н., профессор Е.Н. Ивашкина¹; к.т.н., научный сотрудник Н.С. Белинская¹

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

²ТОО «Павлодарский нефтехимический завод»
Казахстан, г. Павлодар, vafand@mail.ru

Цифровая трансформация промышленности, в том числе и нефтеперерабатывающей, предполагает разработку и внедрение в управление производством математических моделей химико-технологических процессов и программных продуктов, разработанных на их основе.

Цель работы – разработка математической модели процесса гидроочистки вакуумного газойля, пригодной для прогнозирования состава и свойств сырья процесса каталитического крекинга.

Для достижения поставленной цели на первых этапах требуется установить и проанализировать основные физико-химические закономерности промышленного процесса гидропереработки и осуществить термодинамические расчеты.

Для создания математической модели химико-технологического процесса, первоначально необходимо определить перечень реакций и соединений, участвующих в химических превращениях конкретного процесса.

Вследствие сложности химизма процессов нефтепереработки, а также большого количества индивидуальных компонентов реакционной смеси и реакций их полные кинетические модели весьма громоздки, поэтому используются различные упрощения, основанные на объединении реагентов и реакций в псевдореагенты и групповые реакции, соответственно [1].

Анализ литературных данных показал, что типичными представителями серо- и азотсодержащих соединений высококипящих нефтяных фракций являются бензотиофен и дибензотиофен, пиридин, индол, карбазол, для которых были проведены расчеты с определением термодинамических параметров, подтверждающие возможность протекания реакций в условиях проведения промышленного процесса гидроочистки.

Расчет термодинамических параметров процесса гидроочистки осуществлен с помощью программы Gaussian, реализующей метод DFT – Density Functional Theory. Результаты квантово-химических расчетов термодинамических параметров гетеросодержащих соединений вакуумного газойля представлены в таблице.

Энергия Гиббса реакции гидрирования бензотиофена до этилбензола составляет –112,82 кДж/моль. Гидрообессеривание дибензотиофена происходит с высокой селективностью с превращением до дифенила [2] с энергией Гиббса –25,29 кДж/моль. Суммарный тепловой эффект процесса гидроочистки вакуумного газойля составляет около –757 кДж/моль.

Исходя из полученных значений изменения энергии Гиббса, реакционная способность снижается с усложнением молекулы. Наблюдаемая тенденция полностью коррелируется с литературными данными по гидроочистке вакуумного дистиллята [2, 3].

Таблица 1. Значения термодинамических параметров реакций гидрирования серо- и азотсодержащих соединений (при 350 °С и 4 МПа)

Группа сернистых и азотистых соединений	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль
Бензотиофен	$C_{15}H_{20}S + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + H_2S$	–190,97	–112,82
Дибензотиофен	$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$	–54,96	–25,29
Пиридин	$C_{15}H_{25}N + 5H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + NH_3$	–325,84	–109,18
Индол	$C_{15}H_{21}N + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + NH_3$	–152,71	–72,85
Карбазол	$C_{15}H_{15}N + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + NH_3$	–32,47	–5,16

Таким образом, в рамках работы определены группы гетерогенных псевдокомпонентов, заложенные в схему превращения процесса ги-

дроочистки вакуумного газойля, и проведена оценка их реакционной способности с использованием квантово-химических методов расчета.

Список литературы

1. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.129–133.
2. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.1.– СПб.: Изд во НПО «Профессионал», 2002.– 988 с.
3. Becker P.J., Celse B., Guillaume D., Dulot H., Costa V. Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach // Fuel, 2015.– V.139.– P.133–143.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛОПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (АСПО) В РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ СИСТЕМАХ

А.А. Аязбекова

Научный руководитель – к.х.н, доцент Е.В. Бешагина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aayazbekovaaliya@gmail.com

Актуальность работы заключается в решении проблемы подбора эффективного растворителя для обеспечения максимальной эффективности удаления АСПО.

Проанализированы влияния различных растворителей на структурно-реологические свойства нефти; показана возможность эффективного использования гуминовых кислот для высокопарафинистой нефти в качестве растворителя.

Несмотря на большое разнообразие методов борьбы с АСПО эффективным способом является использование химического метода, основанного на применении ингибирующих присадок и различных растворителей. Эти методы хороши тем, что, применяя их, не обязательно знать состав и свойства нефти, из которой образовались эти отложения, также эти методы применяются без учета состава низко- и высокомолекулярных углеводородов и смолисто-асфальтеновых веществ [1–2]. Количество АСПО во всех образцах было определено методом «холодного» стержня. В дальнейшем полученные осадки были использованы в лаборатории в качестве АСПО по методике «Башнефть» для исследова-

ния и подбора растворителей для их удаления. В качестве объекта исследования был выбран образец высокопарафинистой нефти Верхне-Салатского месторождения (Томская область).

В данной работе были использованы два класса различных растворителей: природные (газовый конденсат и гуминовая кислота) и органические (керосин). Было проведено два эксперимента с одним и тем же образцом нефти.

По итогам первого эксперимента было выяснили, что самым действенным растворителем является – керосин, так как у него самая высокая

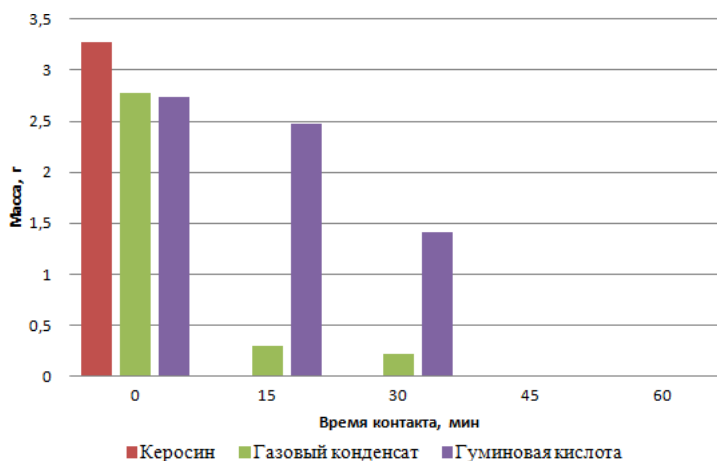


Рис. 1. Зависимость времени контакта от массы осадка при проведении первого эксперимента

насыщаемость ($50,99 \text{ г/см}^3$) высокомолекулярными соединениями. Газовый конденсат показал среднюю степень растворения, гуминовая кислота – низкую (рис. 1).

Также провели второй эксперимент, в котором объем образцов был немного больше, чем в первом эксперименте, и увеличили время контакта растворителя с отложениями (рис. 2).

По итогам второго эксперимента выяснили, что насыщаемость у газового конденсата ($218,51 \text{ г/см}^3$) больше, чем у керосина ($199,73 \text{ г/см}^3$), что говорит о том, что два типа данных растворителей можно использовать при работе с данным типом осадка. С увеличением массы осадка увеличивается время растворения именно для гуминовой кислоты. Для полного растворения осадка понадобился 1 час, тогда как другие соединения удалили отложения за 30 минут.

В ходе данной работы было установлено, что наиболее эффективными растворяющими способностями обладает керосин. Но по значе-

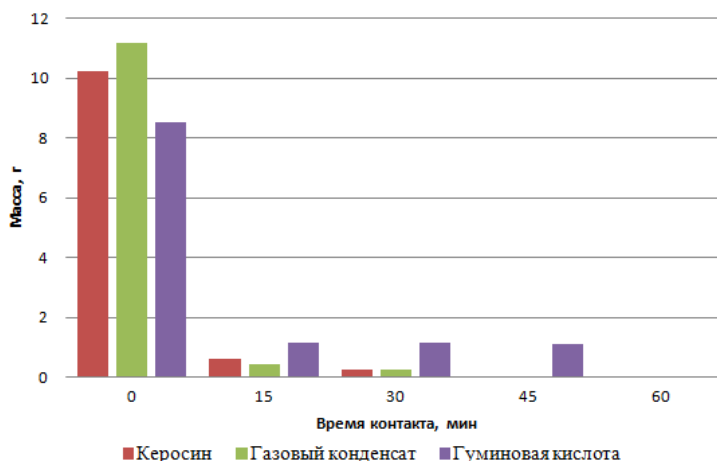


Рис. 2. Зависимость времени контакта от массы осадка при проведении второго эксперимента

ниям насыщаемости растворителя высокомолекулярными соединениями можно увидеть, что газовый конденсат тоже обладает достаточно хорошими растворяющими способностями. Эффективность керосина в качестве растворителя лучше примерно на 10%, чем у газового конденсата. Гуминовая кислота показала самые низкие показатели при проведении данного исследования.

Список литературы

1. Агаев С.Г., Землянский Е.О., Гултыяев С.В., Яковлев Н.С. Парафиновые отложения в условиях добычи нефти и депрессорные присадки для их ингибирования // Журнал прикладной химии, 2006. – №8. – Т.79. – С.1373 – 1378.
2. Мальшев А.Г. Выбор оптимальных способов борьбы с парафинообразованием / А.Г. Мальшев, Н.А. Черемисин, Г.В. Шевченко // Нефтяное хозяйство, 1997. – №9. – С.62–69.

РАЗРАБОТКА ФОРМАЛИЗОВАННОЙ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЦЕОФОРМИНГА Н-ПЕНТАНА

Н.С. Багдасарян, А.А. Алтынов, М.В. Киргина
 Научный руководитель – аспирант А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 10030077@mail.ru

Перспективным процессом получения компонентов автомобильных бензинов из легкого углеводородного сырья, в частности, из стабильных газовых конденсатов, является цеоформинг [1].

Цеоформинг обеспечивает повышение детонационной стойкости бензина, при этом, в отличие от каталитического риформинга, стано-

вится возможным отказаться от дорогостоящего платинового катализатора и циркуляции водородсодержащего газа.

В настоящее время в нефтеперерабатывающей промышленности все более актуальным становится использование математических моделей производств на физико-химической основе. Для построения математической модели

Таблица 1. Термодинамические и кинетические характеристики некоторых реакций цеоформинга н-пентана

№	Реакция	ΔG , кДж/моль	K_0 , с ⁻¹
Крекинг			
1	н-пентан = метан + бут-1-ен	-1,10	$2,62 \cdot 10^{19}$
2	н-пентан = метан + бут-2-ен	-10,41	$1,56 \cdot 10^{19}$
3	н-пентан = метан + изобутилен	-10,80	$1,32 \cdot 10^{19}$
Изомеризация			
4	н-пентан = изопентан	-0,98	$1,09 \cdot 10^{13}$
Перераспределение водорода в олефинах			
5	3 бутен = бензол + парафины	-236,28	$1,33 \cdot 10^{15}$
6	4 бутен = бензол + парафины	-243,39	$1,02 \cdot 10^{10}$
7	3 бутен = толуол + парафины	-254,69	$1,03 \cdot 10^{16}$
8	4 бутен = бензол + парафины	-261,80	$7,94 \cdot 10^{10}$
9	3 бутен = ксилол + парафины	-243,54	$3,68 \cdot 10^{14}$
10	4 бутен = ксилол + парафины	-252,96	$1,18 \cdot 10^9$

цеоформинга необходимы знания химизма процесса, то есть основных протекающих реакций, а также знание термодинамических и кинетических параметров данных реакций.

Одним из основных углеводородов в составе стабильных газовых конденсатов является н-пентан, его доля составляет в среднем от 15 до 25 % об. В связи с чем, целью данной работы является разработка формализованной схемы превращений веществ в процессе цеоформинга н-пентана.

Для достижения данной цели были решены следующие задачи:

1) проведен анализ данных хроматографического анализа продуктов цеоформинга н-пентана;

2) составлен список теоретических возможных реакций;

3) для сформированного списка реакций осуществлен расчет термодинамических параметров и кинетических параметров (предэкспоненциального множителя) в программном пакете Gaussian (GaussianView 3.0) [2].

Расчет осуществлялся при условиях реализации цеоформинга: температура – 648 К (375 °С), давление – 25 атм. (2,5 МПа).

Список литературы

1. Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2019. – №2. – С.217–242.
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian. Gaussian / 2000, – P.19.*

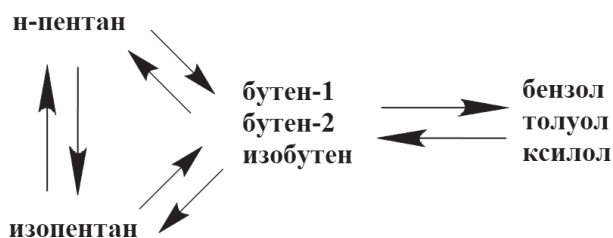


Рис. 1. Формализованная схема превращений веществ в процессе цеоформинга н-пентана

Формализованная схема превращений веществ в процессе цеоформинга н-пентана представлена на рисунке.

В разработанную формализованную схему превращения веществ входят основные реакции процесса такие, как крекинг и изомеризация н-пентана, также перераспределение водорода в олефинах с получением ароматических соединений.

В Таблице представлены результаты расчета термодинамических и кинетических параметров для некоторых реакций цеоформинга н-пентана, а именно энергии Гиббса (ΔG) и предэкспоненциального множителя (K_0).

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-351.2020.3.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОЙ ФРАКЦИИ

К.А. Баклашкина

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ksenija.baklashkina@gmail.com*

На территории Российской Федерации возрастают запасы сернистых и высокосернистых нефтей, а также потребление продуктов нефтепереработки, в которых строго регламентируется содержание сернистых соединений. Это связано с тем, что серосодержащие соединения оказывают губительное воздействие на окружающую среду, так как моторное топливо при окислении образует сернистый ангидрид [1]. Также соединения серы ухудшают многие эксплуатационные свойства топлив, например, в дизельном топливе наличие сернистых соединений способствует увеличению способности к нагарообразованию и коррозионной агрессивности. В процессах переработки нефтяных фракций для многих процессов соединения серы являются активными каталитическими ядами, так как эта группа соединений при длительном воздействии приводит к необратимому отравлению катализатора [2]. Перечисленные факторы указывают на необходимость поиска новых экономически эффективных технологий для снижения содержания соединений серы в продуктах переработки нефти. Наиболее действенными методами для удаления тиофеновых групп, как тяжело извлекаемых соединений, из дизельного топлива принято считать методы окислительного обессеривания. Преимущество окислительного обессеривания по сравнению с базовым процессом сероочистки заключается в том, что трудно десульфорируемые дибензотиофены легко окисляются до образования сульфонов при ведении процесса при температуре не выше 373 К и давлении 0,1 МПа, которые легко отделяются от дизельной фракции с помощью экстракции или адсорбции.

В настоящее время наблюдается стабильный рост спроса на моторные топлива. Дизельное топливо является одним из наиболее востребованных нефтепродуктов. Топливо, производимое на территории РФ, является не пригодным для экспорта его в страны Европы и Азии по экологическим требованиям.

Процессы обессеривания моторных топлив чаще ведут с использованием гетерогенных си-

стем, которые включают в себя разнообразные твердые носители и пероксидные окислители (пероксид водорода или алкилгидропероксиды). Так, в работе [3] исследователи доказали, что наибольшую активность при окислении дизельной фракции в присутствии перекиси водорода проявляют соединения вольфрама. Была установлена последовательность снижения окислительной активности соединений серы в модельной смеси дизельного топлива на ванадиевом катализаторе: 4-метилдобензотиофен > 2-метилтиофен > 2,5-диметилтиофен > 4,6-диметилдобензотиофен [4].

В качестве катализатора для проведения гетерофазного окислительного обессеривания был взят фталоцианин кобальта нанесенный на углеродный материал СИБУНИТ. В ходе промышленных испытаний доказано, что данный материал обладает повышенной активностью, является более избирательным, а также имеет более длительный срок службы. Важно отметить, что высокая эффективность катализаторов, которые нанесены на СИБУНИТ, достигается благодаря оптимальной пористой структуре носителя. Основными преимуществами является химическая чистота, высокая сорбционная емкость, высокая механическая стойкость, химическая и термическая стойкость.

Катализатор активируют перед проведением процесса с участием инертного газа и разогревом до 600 °С при давлении 6 атм. Гетерофазное окислительное обессеривание дизельной фракции проводится на лабораторной каталитической установке при температуре 250 °С, давлении 6 атм., объемной скорости подачи сырья 0,33 мл/мин, размер гранул катализатора составляет 0,5–2 мм.

Результаты эксперимента показывают, что скорость обессеривания в гетерофазном составляет 0,23 %/сек, а в гомофазном обессеривании 0,06 %/сек. Оптимальное время для гетерофазного процесса составляет 400 с, для гомофазного процесса 1500 с. Поэтому перспективным методом для разработки является гетерофазный процесс десульфуризации.

Список литературы

1. Петрухина Н.Н. Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук.– М.: РГУНГ им И.М.Губкина, 2014.– 205 с.
2. Гриднева Е.С. Дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук.– М.: МГУИЭ, 2010.– 126 с.
3. Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т. [и др.]. // *Нефтехимия*, 2014.– Т.54.– №1.– С.49–81.
4. Анисимов А.В., Тараканова А.В. // *Российский химический журнал*, 2008.– В.12.– №4.– С.32–40.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

А.Т. Бальжанова, Н.Е. Белозерцева

Научный руководитель – аспирант Н.Е. Белозерцева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, balzhanova98@mail.ru

Биодизельное топливо (БиоДТ) – возобновляемый ресурс, характеризующейся экологичностью и безопасностью в эксплуатации. Представляет собой смесь моноалкильных эфиров жирных кислот, получаемую из триглицеридов реакцией переэтерификации (этерификации) одноатомными спиртами [1].

В качестве исходного сырья для проведения испытаний было выбрано подсолнечное пищевое нерафинированное масло, в качестве переэтерифицирующего агента – этиловый спирт. Для ускорения реакции переэтерификации и увеличения выхода этиловых эфиров жирных кислот был использован щелочной катализатор – NaOH.

Целью данной работы является проведение синтеза БиоДТ из подсолнечного масла при варьировании параметров (концентрация катализатора, время синтеза, молярное соотношение растительное масло: спирт, температура) с последующим выбором наиболее оптимальных параметров синтеза БиоДТ с точки зрения вы-

хода продуктов и их физико-химических характеристик.

Варьирование параметров синтеза проводилось в соответствии с таблицей 1.

Для продуктов, полученных в условиях, представленных в таблице 1, были определены выход, плотность при 15 °С, динамическая (μ) и кинематическая (ν) вязкость при 20 и 40 °С. Результаты определения данных характеристик приведены в таблице 2.

При наборе параметров синтеза №№2 и 6 выделить достаточное, для проведения оценки выхода и физико-химических характеристик, количество БиоДТ не удалось.

Как можно видеть из таблицы 2, наилучшие (наименьшие) физико-химические характеристики БиоДТ получены в ходе синтеза №8 (масса катализатора – 2% от массы масла; время синтеза – 1,0 час; соотношение масло:этанол – 1:12; температура – 45 °С), но для данного синтеза наблюдается низкий выход продукта

Таблица 1. Варьирование параметров синтеза БиоДТ

№	Варьируемый параметр	Масса катализатора, % от массы масла	Время синтеза, ч	Соотношение масло: этанол	Температура, °С
1	Концентрация катализатора	1,0	1,0	1:6	45
2		0,5	1,0	1:6	45
3		2,0	1,0	1:6	45
4	Время синтеза	2,0	0,5	1:6	45
5		2,0	2,0	1:6	45
6	Соотношение масло: спирт	2,0	1,0	1:3	45
7		2,0	1,0	1:9	45
8		2,0	1,0	1:12	45
9	Температура	2,0	1,0	1:6	30
10		2,0	1,0	1:6	60

Таблица 2. Физико-химические характеристики и выход, полученных БиоДТ

№	Выход, % мас.	Вязкость				Плотность при 15 °С, кг/м ³
		20 °С		40 °С		
		μ, мПа·с	ν, мм ² /с	μ, мПа·с	ν, мм ² /с	
1	69,17	20,61	22,68	10,81	12,08	911,50
2	Выделено незначительное количество продукта					
3	87,82	22,66	24,78	11,11	12,36	917,00
4	49,88	22,71	24,94	10,99	12,27	910,70
5	60,73	17,66	19,34	9,34	10,42	917,20
6	Выделено незначительное количество продукта					
7	41,50	10,83	12,11	6,32	7,13	895,70
8	35,86	6,35	7,22	3,84	4,44	882,70
9	44,74	7,28	8,26	4,35	5,02	885,50
10	43,37	26,68	29,30	14,26	15,90	914,40

(35,86 % мас.), что является экономически не выгодным при использовании данного БиоДТ в качестве смесового компонента дизельных топлив. С этой точки зрения наиболее подходящими можно считать условия синтеза №3 (масса катализатора – 2% от массы масла; время синтеза – 1,0 час; соотношение масло:этанол

– 1:6; температура – 45 °С), где выход продукта составил 87,82 % мас. Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что оптимальные условия проведения синтеза следует выбирать исходя из требуемых параметров конечного продукта (качественные или количественные характеристики).

Список литературы

1. Девянин С.Н., Марков В.А., Семенов В.Г. *Растительные масла и топлива на их основе для дизельных двигателей.* – М.: Издательский центр ФГОУ ВПО МГАУ, 2007. – 340 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ СВОЙСТВ РАСТВОРА ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЛУБИНЫ ЗАЛЕГАНИЯ ТОРФА

В.Н. Бархатова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Бешагина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vnb@tpu.ru*

В настоящее время общемировой тенденцией является увеличение доли высокопарафинистой нефти в общем объеме нефтедобычи, что вызывает проблемы при добыче, хранении и транспортировке нефти [1]. Данная проблема связана с высокими температурами застывания и образованием большого количества асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО).

Наиболее активно применяемыми методами борьбы с АСПО являются: химические, физические, тепловые, механические и микробиологи-

ческие [1]. Наиболее эффективным методом является применение химических реагентов.

Целью работы являлось исследование ингибирующих свойств раствора гуминовых кислот в зависимости от глубины залегания торфа.

В качестве объектов исследования были выбраны:

- парафинистая нефть Верхнесалатского месторождения, которая характеризуется следующими параметрами: температура застывания +12,0 °С, плотность при 20 °С 0,78 г/см³, кинематическая вязкость при

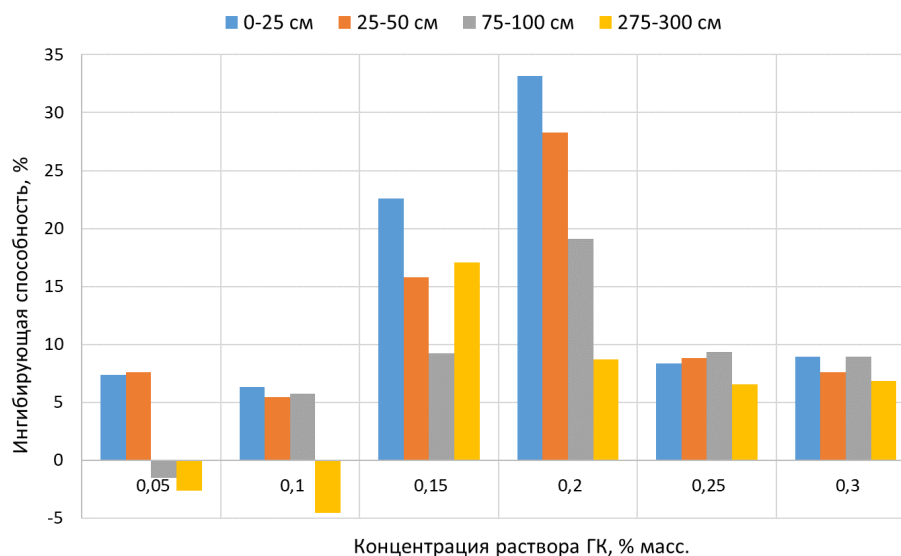


Рис. 1. Зависимость ингибирующей способности ГК, полученный из торфа разных глубин залегания, от концентрации их раствора

20 °С 1,8 мм²/с, массовое содержание парафинов и смол 10,5, 1,4% соответственно, асфальтены отсутствуют;

- гуминовые кислоты, выделенные из торфа месторождения «Таган» Томской области с различных глубин залегания (0–25 см, 25–50 см, 75–100 см, 275–300 см).

Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные органические соединения циклического строения, которые обладают поверхностно-активными свойствами. Анализ литературных источников показывает, что гуминовые кислоты проявляют моющие и депрессорные свойства.

Для изучения ингибирующую свойств раствора ГК использовали установку, основанную на методе «холодного» стержня. Сущность данного метода заключается в определении количества осаждающихся из нефти АСПО на охлаждаемой металлической поверхности стержней. За счет разности температур парафины начинают процесс кристаллизации на поверхности «холодного» стержня. Количество осадка, образовавшегося на стержне, было определено гравиметрическим методом.

Список литературы

1. Апасов Т.К., Апасов Г.Т., Саранча А.В. // Журнал «Современные проблемы науки и образования», 2015.– №2–2.– С.66.

Время эксперимента 40 минут, навеска нефти – 60 г.

Для того, чтобы приблизить лабораторный эксперимент к промышленным условиям наилучшим образом, выбираем оптимальный градиент температур 40/–20.

Данные, представленные на рисунке 1, показывают, что наибольшую ингибирующую способность ГК проявляют в концентрации 0,15–0,2 % масс. Данная концентрация раствора ГК работает независимо от глубины залегания торфа.

При рассмотрении различных глубин залегания торфа, а именно: 0–25 см, 25–50 см, 75–100 см, 275–300 см, можно сделать вывод о том, что гуминовые кислоты, выделяемые из торфа верхних слоев залегания, обладают наиболее высокой ингибирующей способностью. Следовательно, на глубинах 0–25 см, 25–50 см, извлекаемые из торфа гуминовые кислоты обладают наивысшей способностью уменьшать количество образовавшихся нефтяных осадков при подготовке высокопарафинистой нефти.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ МАГНИТНОЙ ОБРАБОТКИ НА НЕФТИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

В.Н. Бархатова, В.М. Гаврилюк, Е.А. Галышева, В.Р. Мишхожева, Н.Н. Петрова
 Научные руководители – к.х.н., доцент Е.В. Бешагина; к.т.н., доцент Е.В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vnb@tpu.ru

Добыча нефти напрямую зависит от реологических и физико-химических свойств нефти. Нефти месторождений Западной Сибири характеризуются большим количеством асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Это приводит к возникновению проблем на этапах транспортировки и хранения такой нефти.

Наиболее активно применяемыми методами борьбы с АСПО являются: химические, физические, тепловые, механические и микробиологические [1]. Самым безопасным для экологии методом является метод на основе воздействия магнитных полей. Магнитные устройства при внедрении не нарушают технологический процесс, не оказывают вредного влияния на персонал и окружающую среду.

Целью работы являлось исследование действия магнитного поля на процесс парафинонакопления при подготовке нефти. В качестве объекта исследования была выбрана высокопарафинистая нефть Верхнесалатского месторождения (12 % масс. парафиновых углеводородов).

Для проведения эксперимента были разработаны магнитные системы разной длины из кольцевых постоянных магнитов с высокими значениями напряженности, которые в перспективе будут предложены нефтедобывающим предприятиям для использования в технологической системе, путем встраивания в трубу.

Сущность метода заключается в том, что нефть приобретает другие физические свойства, находясь под действием магнитных полей. При этом химический состав не изменяется, но происходит разрушение центров кристаллизации асфальтосмолопарафинов. Они теряют

способность к осадкообразованию в процессе движения по трубопроводу. Так же не способны создавать твердые отложения на внутренних поверхностях промыслового оборудования.

Время нахождения нефти в магнитной системе изменялось от 5 до 60 минут. Количество осаждающихся АСПО из нефти на охлаждаемой металлической поверхности «холодного» стержня определяли гравиметрическим методом.

По полученным данным можно сделать вывод о том, что при обработке нефти магнитными системами интенсивность образования АСПО

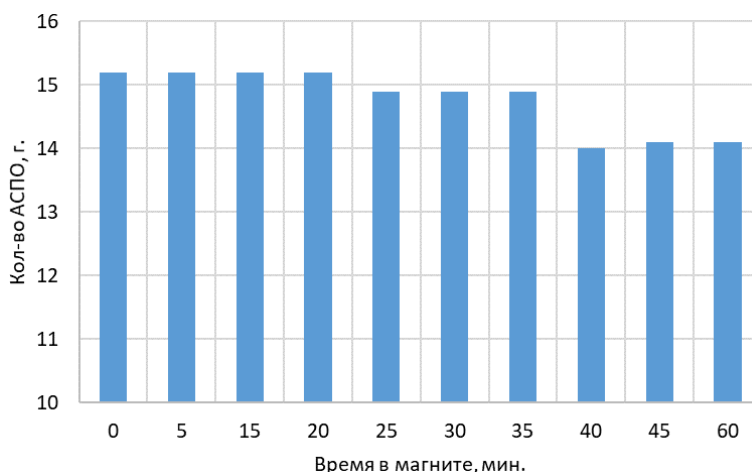


Рис. 1. Зависимость количества АСПО от времени нахождения нефти в магнитной системе меньшей длины

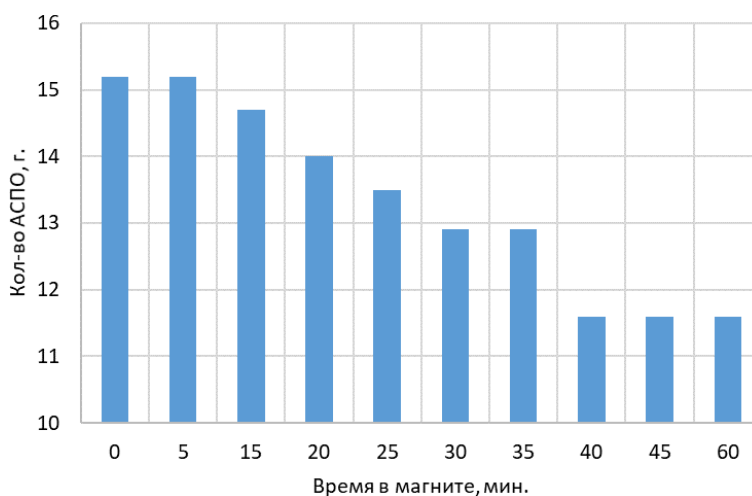


Рис. 2. Зависимость количества АСПО от времени нахождения нефти в магнитной системе большей длины

снижается. Из рисунка 1 следует, что при нахождении нефти под воздействием магнита изменение происходит на 8%. Из рисунка 2 следует,

что увеличение длины магнита приводит к значительному изменению количества накоплений (на 23%).

Список литературы

1. Апасов Т.К., Апасов Г.Т., Саранча А.В. // Журнал «Современные проблемы науки и образования», 2015.– №2–2.– С.66.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА К МОДЕЛИРОВАНИЮ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ

Н.С. Белинская

Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belinskaya@tpu.ru

Гидрогенизационные процессы переработки атмосферных и вакуумных дистиллятов нефти за последнее десятилетие приобрели ведущую роль в нефтеперерабатывающей промышленности вследствие сокращения запасов легкой нефти и увеличении потребности в переработке трудноизвлекаемой нефти [1].

Выбор объекта исследования в данной работе – гидрогенизационных процессов переработки атмосферных и вакуумных дистиллятов нефти – обусловлен широким внедрением в промышленность и развитием исследований этих процессов [2].

Предметом исследования являются физико-химические закономерности данных процессов с учетом специфики переработки тяжелого нефтяного сырья.

Выявленные закономерности необходимы для цели разработки единого подхода к моделированию таких процессов и разработки математических моделей как инструментария для исследования закономерностей влияния технологических параметров на выходы и составы получаемых продуктов, степень дезактивации катализатора, прогнозирования срока его службы, а также оптимизации процесса с учетом факторов нестационарности.

Принимая во внимание необходимость разработки математических моделей, чувствительных к составу перерабатываемого сырья, а также специфики переработки тяжелого нефтяного сырья, а именно, сложности оперативного определения углеводородного состава сырья, первоначальной задачей является разработка ме-

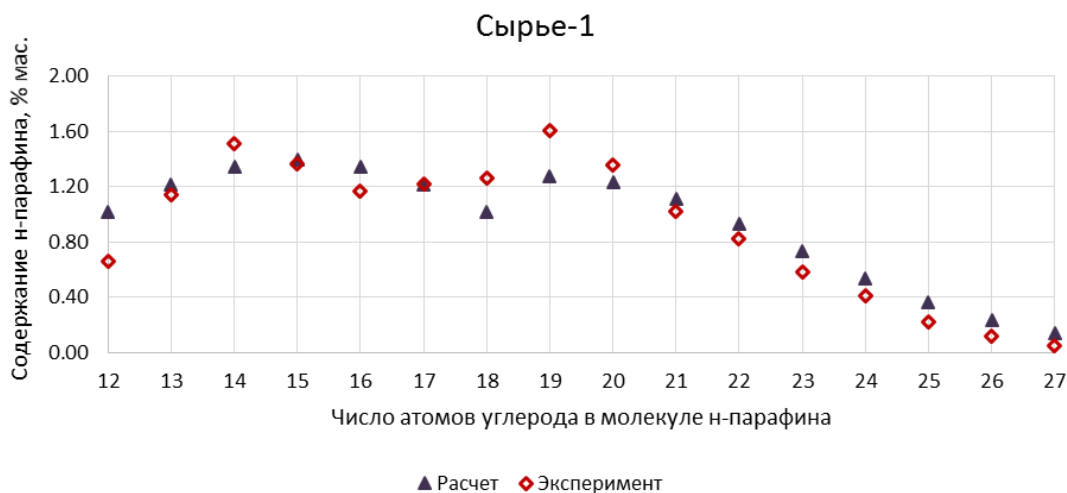


Рис. 1. Расчетные и экспериментальные значения содержания n-парафинов в сырье по числу атомов углерода в молекуле

тодики пересчета фракционного состава сырья, который на промышленных установках определяется непрерывно, в групповой.

Кроме того, стоит отметить, важнейшую роль реакционной способности *n*-парафинов в целевых реакциях гидропроцессов [3], а также их содержания в составе среднестиллятных продуктов, являющихся наиболее ценными продуктами гидропроцессов, с точки зрения низкотемпературных свойств с перспективой использования их в качестве компонентов смешанных дизельных топлив зимних и арктических марок [4, 5]. Поэтому в разработанной методике, основанной на нормальном распределении, содержание *n*-парафинов разделено по числу атомов углерода в молекуле.

На рисунке 1 представлены расчетные и экспериментальные значения распределения содержания *n*-парафинов в сырье для одной из точек отбора.

Список литературы

1. Яценко И.Г., Полищук Ю.М. // *Химия и технология топлив и масел*, 2016.– №4.– С.50–56.
2. Хавкин В.А. // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, 2018.– №5.– С.18–20.
3. Flinn R.A., Larson A., Beuther H. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 1960.– V.52.– P.745.
4. Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С., Белозерцева Н.Е., Иванчина Э.Д. // *Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний*, 2019.– №7.– С.24–32.
5. Богданов И.А., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, 2018.– №11.– С.37–42.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ В ВЫСОКОПАРАФИНИСТУЮ НЕФТЬ

А.А. Бердникова, Е.В. Бешагина, Е.В. Францина
Научные руководители – к.т.н., н.с. Е.В. Францина, к.т.н., доцент Е.В. Бешагина
Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

В настоящее время заметно увеличение добычи тяжелых нефтей, являющихся альтернативным источником сырья. В связи с этим все больше осваиваются северные регионы. Однако нефти таких месторождений обладают высокими вязкостями и температурой застывания. При выходе из скважины такая нефть образует эмульсии с пластовой водой, что увеличивает образование отложений. В результате, при транспортировке и хранении нефтей растворимость углеводородных соединений и смо-

погрешность определения содержания *n*-парафинов не превышает погрешности лабораторных методов определения состава нефтяных дистиллятов.

Разработанная методика распределения содержания *n*-парафинов в сырье будет заложена в математическую модель, что позволит проводить расчет процесса с учетом реакции способности *n*-парафинов и прогнозировать соотношение получаемых продуктов, их состав и низкотемпературные свойства.

Новый подход к моделированию гидрогенизационных процессов переработки нефтяных дистиллятов основан на учете реакционной способности компонентов и нестационарности протекания процессов в промышленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-73-00023).

листо-асфальтеновых веществ уменьшается. Увеличение скорости образования асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО) осложняет работу оборудования, трубопроводов, снижает производительность и эффективность работы установок.

Имеется огромное разнообразие методов борьбы с АСПО. Наибольшее применение находят химические методы, так как при их применении не требуется знать углеводородный состав нефти и они позволяют как уменьшить,

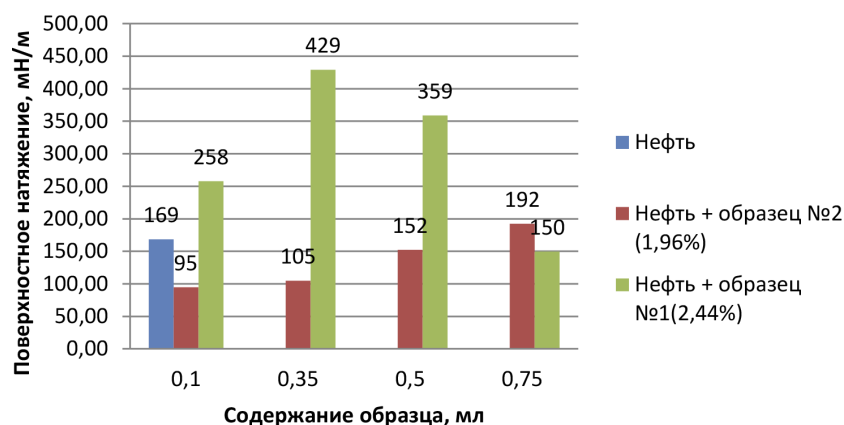


Рис. 1. Зависимость межфазного поверхностного натяжения нефти, в зависимости от концентрации присадки

так и предотвратить образование АСПО [1]. Химические методы включают в себя применение ингибирующих присадок и растворителей. Однако, применение химических присадок ограничено, что связано с высокими ценами на импортные продукты.

В качестве нового метода решения предлагается использование таких биодобавок, как гуминовые кислоты (ГК), которые проявляют поверхностно-активные свойства.

Объектом исследования были выбраны нефть Верхнесалатского месторождения, которая характеризуется как высокопарафинистая (12 % масс), обладает высокой температурой застывания (плюс 13 °С), 2,44 % раствор гуминовой кислоты в 0,1 н NaOH (образец №1), 1,96 % раствор гуминовой кислоты в 0,1 н NaOH (образец №2).

Для исследования поверхностно-активных свойств гуминовых кислот использовали сталагмометрический метод определения поверхностного натяжения на границе нефть – воздух.

Шприц заполняли последовательно нефтью, нефтью с образцами №1 и №2. На капилляр надевали иглу с прямым кончиком. Записав число делений микрометра, вычисляли объем капли по

среднему значению 30 определений для каждой исследуемой жидкости.

Значение межфазного поверхностного натяжения образцов нефти рассчитали по формуле:

$$\sigma = K \cdot V \cdot (\rho_B - \rho_H)$$

где K – постоянная капилляра, (мН/м)/(кг/м³); σ – среднее значение межфазного поверхностного натяжения; мН/м; V – среднеарифметическая величина объема выдавливаемой капли, (деления лимба микровинта); ρ_B – плотность воздуха, кг/м³; ρ_H – плотность образца нефти с присадкой, кг/м³.

Из рисунка 1 видно, что начальное значение поверхностного натяжения нефти было 169 мН/м. При добавлении 2,44 % раствора ГК поверхностное натяжение нефти колеблется от 150 до 429 мН/м, при добавлении 1,96 % раствора ГК – от 95 до 192 мН/м.

Таким образом, установлено, что гуминовые кислоты оказывают влияние на поверхностно-активные свойства нефти. Причем, при добавлении 2,44 % раствора ГК наблюдается наибольший диапазон значений поверхностного натяжения нефти. Это подтверждает гипотезу о возможности использования гуминовых кислот в качестве биологически-активных добавок, предотвращающих образование АСПО.

Список литературы

1. Худдыева Х.Э., Валиев Д.З. Обзор способов и методов предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений //

Лучшая студенческая статья, 2019.– С.30–33.

МОДЕЛЬ РАСЧЕТА ПРИРОСТА ЦЕТАНОВОГО ЧИСЛА ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ВВЕДЕНИИ ПРОМОТОРА ВОСПЛАМЕНЕНИЯ С УЧЕТОМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

А.А. Бердникова, М.В. Майлин, Е.В. Францина

Научный руководитель – к.т.н., н.с. Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

В настоящее время интерес к регионам Арктики возрастает, что связано с таянием морского арктического льда. Данное событие открывает новые возможности для государства в виде производства энергии, добычи ранее недоступных минеральных ресурсов, развития судостроения [1]. Для освоения региона необходимо применение техники, работающей на дизельном топливе (ДТ). Одним из главных показателей (ДТ) является цетановое число (ЦЧ). Для достижения заданных показателей необходимо вводить промоторы воспламенения. При добавлении цетаноповышающей присадки к ДТ на ЦЧ оказывает влияние, как углеводородный состав, так и межмолекулярные взаимодействия. В связи с этим, необходимо точно регулировать концентрацию вводимой присадки.

Объектами исследования в данной работе были выбраны: дизельное топливо, цетаноповышающая присадка (ЦПП) – изопропилнитрат.

Методами исследования были: прибор «SHATON-300», позволяющий определять ЦЧ ДТ; математическая модель, созданная на основании исследований группового состава ДТ, а также квантово-химических расчетов, позволяющая рассчитывать прирост ЦЧ, в зависимости от концентрации вовлекаемой ЦПП [2].

$$\begin{aligned} \text{ЦЧ}_{\text{ПОЛ}} = & \text{ЦЧ}_{\text{ИСХ}} + E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{Н-ПАР}} \cdot (1 - e^{-A \cdot x}) \cdot W_{\text{Н-ПАР}} + \\ & + E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{И-ПАР}} \cdot (1 - e^{-B \cdot x}) \cdot W_{\text{И-ПАР}} + E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{НАФТЕН}} \cdot \\ & \cdot (1 - e^{-C \cdot x}) \cdot W_{\text{НАФТЕН}} + E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{АРОМ}} \cdot (1 - e^{-D \cdot x}) \cdot \\ & \cdot W_{\text{АРОМ}} - \pm E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{РЕЗ}} \cdot (1 - e^{-F \cdot x}) \pm K \cdot (1 - e^{-H \cdot x}) \end{aligned}$$

где А, В, С, D, F – коэффициенты, описываемые термодинамической вероятностью протекания реакции образования радикала углеводорода:

$$A, B, C, D, F = - \frac{\Delta G_{\text{РЕАК}}}{RT}$$

$\Delta G_{\text{реак}}$ – среднее значение энергии Гиббса для реакции образования УВ радикала соответствующей группы, Дж/моль. Энергия Гиббса реакции

(для коэффициента F) определялась как сумма значений энергий Гиббса парафинов (П) минус сумма нафтенов и ароматики.

K – коэффициент, равный отношению суммы нафтенов (Н) и ароматики (Ар) к сумме парафинов (П). Для ДТ, содержание П и Ар в которых более 60 и 20 % масс. соответственно, коэффициент K равен отношению суммы П к сумме Н и Ар. Знак «±» зависит от содержания П в ДТ, если содержание н-парафинов не превышает 55 %, используется знак «+», иначе – знак «-»; Н – коэффициент, равный отношению содержания н-парафинов к Ар.

$E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{Н-ПАР}}, E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{И-ПАР}}, E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{НАФТЕН}}, E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{АРОМ}}$ – энергии взаимодействия соответствующих групп углеводородов с ЦПП, кДж/моль.

$$\left| E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{РЕЗ}} = E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{Н-ПАР}} + E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{И-ПАР}} - (E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{НАФТЕН}} + E_{\text{ВЗАИМ}}^{\text{АРОМ}}) \right|$$

(Если содержание Ар не превышает 20 %, используется знак «+», иначе – знак «-»). С использованием данной модели был рассчитан прирост ЦЧ образца ДТ, при добавлении присадки 1 % об, характеристики которого приведены в таблице 1.

Прирост ЦЧ составил 3 единицы. При сравнении с ЦЧ, определенным с помощью прибора, погрешность составила 0,16, что не превышает 1. Данный факт подтверждает применимость данной модели для расчета прироста ЦЧ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095)

Таблица 1. Характеристика дизельного топлива

Содержание н-парафинов, % мас.	37,17
Содержание и-парафинов, % мас.	26,04
Суммарное содержание парафинов, % мас.	63,22
Содержание нафтенов, % мас.	18,26
Содержание ароматики, % мас.	18,53
Концентрация присадки, % мас.	1,21
Плотность, кг/м ³	838,20
Цетановое число	50,00
Прирост цетанового числа	3,00

в Национальном исследовательском Томском политехническом университете в рамках Программы повышения конкурентоспособности

Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Список литературы

1. Упасак Б., Грейз Г.М. Оценка и перспективы арктической стратегии России // *World science: problem and innovations*, 2019.– С.22–25.
2. Maylin M.V., Frantsina E.V., Grinko A.A. Development of a mathematical model for calculating the cetane number of diesel fractions based on their hydrocarbon composition and intermolecular interactions of mixture components // *Combustion Science and Technology*, 2019 (DOI: 10.1080/00102202.2019.1684909)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТОВ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ЦЕОЛИТЕ

И.А. Богданов, А.А. Алтынов, М.В. Киргина
Научный руководитель – доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, bogdanov_ilya@mail.ru

Обеспечение отдаленных территорий качественным дизельным топливом является важнейшей задачей, стоящей перед отечественной нефтяной промышленностью, поскольку на данный момент в стоимости топлива, реализуемого в подобных районах, значительную часть составляют затраты на его транспортировку. Решение данной задачи также осложнено необходимостью поставок именно низкозастывающих топлив, так как в большинстве своем отдаленные районы характеризуются достаточно суровым климатом.

Существующие процессы улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив, в частности, каталитическая депарафинизация требуют использования дорогостоящего катализатора, содержащего благородные металлы, а также водородосодержащего газа, что делает использование этого процесса целесообразным

только на достаточно крупных НПЗ, и не решает вопроса затрат на транспортировку топлива.

Перспективным направлением в решении данной задачи видится использование малотоннажных установок для производства низкозастывающих дизельных топлив, работающих без водородосодержащего газа и с использованием цеолитов в качестве катализаторов.

Целью данной работы стало исследование влияния температуры на характеристики продуктов облагораживания прямогонного дизельного топлива на цеолите.

Для оценки влияния температуры на характеристики получаемых продуктов авторами работы на лабораторной каталитической установке был реализован процесс облагораживания дизельного топлива при следующих технологических условиях:

Таблица 1. Характеристики сырьевой дизельной фракции и полученных продуктов

Характеристика		Дизельная фракция	Продукт 1	Продукт 2
Температура помутнения	°С	–4	<–70	<–70
ПТФ		–5	–51	–58
Температура застывания		–16	<–70	<–70
Плотность при 15 °С	кг/м ³	836,5	835,0	851,0
Кинематическая вязкость при 20 °С	мм ² /с	4,148	2,167	2,828
Содержание серы	мг/кг	3911	3741	3442

ПТФ – предельная температура фильтруемости.

1. Температура процесса – 375 °С, давление – 0,35 МПа, расход сырья – 0,5 мл/мин.

2. Температура процесса – 425 °С, давление – 0,35 МПа, расход сырья – 0,5 мл/мин.

В качестве сырья процесса была использована прямогонная дизельная фракция, в качестве катализатора – цеолитный катализатор марки КН-30.

Результаты определения характеристик сырьевой фракции и полученных продуктов приведены в Таблице. Все представленные характеристики были определены согласно методикам, регламентированным [1].

Из результатов, представленных в Таблице следует, что по низкотемпературным показателям и вязкости оба полученных продукта соответствуют требованиям, предъявляемым к марке дизельного топлива А (арктическое), а по значе-

ниям плотности требованиям, предъявляемым к марке З (зимнее) [1]. С ростом температуры процесса наблюдается улучшение низкотемпературных свойств (ПТФ снижается на 7 °С), но ухудшаются такие показатели как плотность (увеличение на 16 кг/м³) и вязкость (увеличение на 0,661 мм²/с). Также важно отметить, что в процессе облагораживания происходит снижение содержания серы, причем с ростом температуры данный эффект усиливается (снижение содержания серы на 170 мг/кг и 469 мг/кг соответственно).

Таким образом из полученных результатов можно заключить, что использование катализатора марки КН-30 является перспективным для облагораживания дизельного топлива. Из представленных условий ведения процесса наиболее оптимальными являются условия №1.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия.– М.: Стандартинформ, 2014.– 10 с.

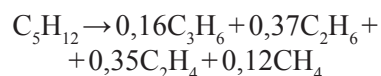
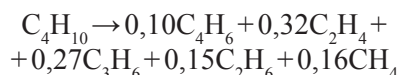
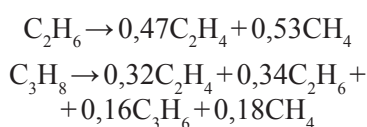
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

А.А. Бунаев, И.О. Долганова, И.М. Долганов, Н.А. Чиркина, М.Н. Чернышов, М.Ю. Межова
 Научный руководитель – к.т.н., н.с.И.О. Долганова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aiurbunaev@gmail.com*

Пиролиз является одним из главных процессов для многих установок на нефтехимическом производстве, который позволяет получать для них сырье. При этом, одним из направлений в области усовершенствования ведения данного процесса является разработка детерминированных математических моделей, которые позволяют сформировать наилучшую стратегию оптимизации за счет многостороннего анализа [1].

В основе разрабатываемой модели лежит кинетическая модель, предложенная Жорыным Ю.М., Васильевой Н.И. и Панченковым Г.М., которая состоит из 7 реакций, где задействованы 12 компонентов [2]. В данной модели добавлена также реакция образования из побочных полимеров кокса.



Таким образом, математическая модель процесса пиролиза состоит из двух частей. Первая – система 7 экспоненциальных уравнений для расчета констант скоростей приведенных выше реакций [1]:

$$K_j = K_{0j} \cdot P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right), j \in \{1, \dots, 7\},$$

где K_j – константа скорости реакции j , с⁻¹, K_{0j} – предэкспоненциальный множитель, с⁻¹, P_0 – дав-

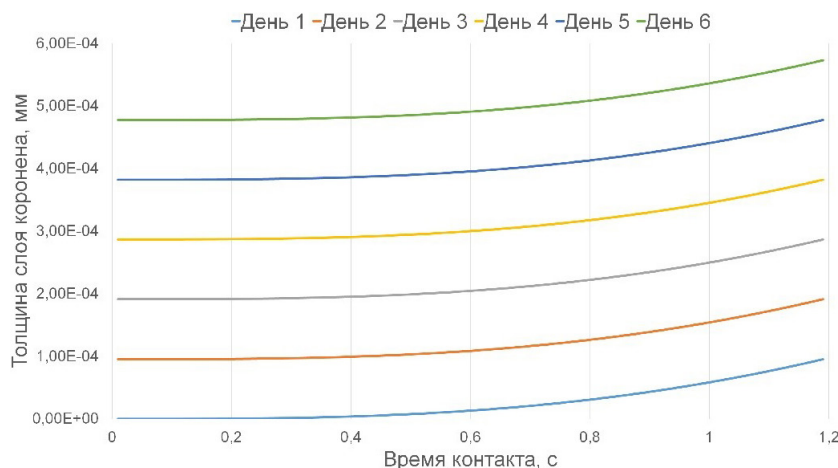


Рис. 1. Рост слоя кокса на стенках трубки в течение 6 дней

ление процесса, атм, E_j – энергия активации реакции j , Дж/моль, T – температура процесса, °К.

Вторая состоит из 11 дифференциальных уравнений. Они описывают изменения концентраций компонентов, входящих в рассматриваемую смесь углеводородов, по времени [1]:

$$\frac{dC_k}{dt} = \sum_{i,j} a_{i,j} \cdot K_j \cdot C_i$$

где C_i , C_k – концентрация компонента i , k , моль/л, τ – время контакта, с, $a_{i,j}$ – стехиометрический коэффициент компонента i в реакции j . Полученная система уравнений решается методом Рунге-Кутты первого порядка.

В работе модели учитывается нестационарность процесса, то есть, параметры системы

меняются с течением астрономического времени. Позволяет проводить в модели также расчет концентрации кокса по формуле ниже и, соответственно, толщину его отложений на стенках труб печи пиролиза [3].

$$\frac{dC_{\text{кокса}}}{dt} = K_8 \cdot C_{\text{кокса}} - \exp(0,023 \cdot C_{\text{кокса}} - 1) \cdot G^{0,8} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^{-1,8}$$

где G – массовый расход сырья, кг/с, D – диаметр трубки, мм, δ – толщина отложений кокса, мм.

На рисунке 1 представлен результат работы модели в течение небольшого промежутка времени, описывающие накопление слоя кокса на стенках труб печи пиролиза.

Список литературы

1. Самедов Ф.А., Морозов А.Ю., Самойлов Н.А., Просочкина Т.Р. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов // *Нефтехимия*, 2019.– №2.– С.143–151.
2. Жоров Ю.М. Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии.– М.: Химия, 1978.– 376 с.
3. Fernandez-Baujain J.M., Solomon S.M. New reactor design offers benefits // *Oil Gas J.*, 1976.– V.74.– P.94–95.

РАЗРАБОТКА ФОРМАЛИЗОВАННОЙ СХЕМЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЕЩЕСТВ В ПРОЦЕССЕ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

Р.А. Быков, А.А. Алтынов

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mr.baroman@yandex.ru

Рост спроса на автомобильные топлива ведет к разработке и поискам новых технологий их получения. Также с каждым годом растет про-

блема рационального использования попутного нефтяного газа и стабильного газового конденсата. Совокупным решением данных проблем

является использование стабильного газового конденсата в качестве сырья для получения высокооктановых компонентов моторных топлив.

Стабильные газовые конденсаты (СГК) представляют собой жидкие продукты, состоящие в основном из углеводородов C^{5+} , получаемые на нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождениях как побочные продукты подготовки природного газа [1].

Одним из перспективных направлений с точки зрения производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов является процесс переработки СГК на цеолитных катализаторах – цеоформинг. Используемые в данном процессе катализаторы – цеолиты, обладают кислотными свойствами, которые обеспечивают глубокое превращение парафинов и олефинов, а также неполное превращение монометилпарафинов и нафтенатов [2].

Высокооктановый компонент автомобильного бензина, получаемый в процессе цеоформинга, характеризуется определенным групповым составом и, как следствие, октановым числом. Данные характеристики зависят от состава исходного сырья и при переработке СГК различных месторождений могут существенно различаться.

Целью данной работы является разработка формализованной схемы превращений веществ в процессе цеоформинга СГК.

Для достижения поставленной цели были проанализированы хроматограммы СГК и продуктов его переработки на цеолите при температуре 375, 400, 425 °С, давлении 0,25 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ [2].

Список литературы

1. Пименов Г.Г. Стабильный газовый конденсат – надежный поставщик доходов в бюджет РФ // Национальные экономики в условиях глобальных и локальных трансформаций: сб. ст. Междунар. науч.-практ. конф. Армения, Грузия, 2017.– С.115–119.
2. Алтынов А.А., Богданов И., Белинская Н.С., Попок Е.В., Киргина М.В. Производство автомобильных бензинов с использованием стабильного газового конденсата и продук-

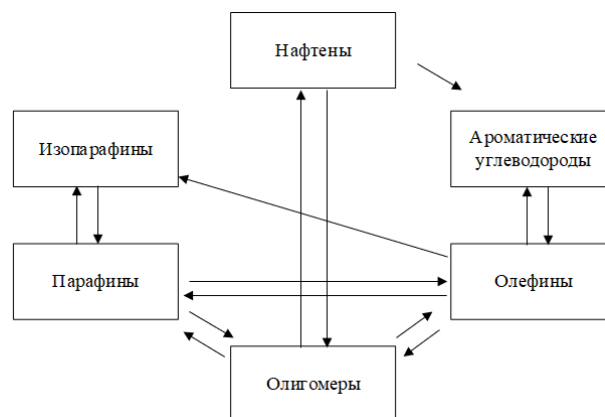


Рис. 1. Формализованная схема превращения углеводородов СГК на цеолитных катализаторах

В результате анализа хроматограмм были составлены списки веществ, содержание которых в сырье и продуктах превышает 1 % мас.

Полученный список для сырья включает в себя 19 веществ, в т.ч. 11 парафинов, 1 олефин, 7 нафтенатов; для продуктов включает в себя 34 вещества, в т.ч. 18 парафинов, 4 олефина, 6 нафтенатов, 6 ароматических углеводородов. На следующем этапе работы, для выбранных углеводородов, был составлен перечень теоретически возможных реакций превращения сырья в продукты [3, 4].

Таким образом на основании литературного обзора и термодинамического анализа протекающих реакций была составлена групповая формализованная схема превращения углеводородов СГК на цеолитном катализаторе. Формализованная схема приведена на рисунке.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.

тов процесса «Цеоформинг» в качестве смешанных компонентов // Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело», 2019.– №2.– С.217–242.

3. Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке.– М.: Химия, 1979.– 343 с.
4. Магарил Р.З. Теоретические основы химических процессов переработки нефти.– М.: Химия, 1976. 311 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОНВЕРСИИ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ В АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

В.В. Быкова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vvg29@tpu.ru*

До последнего времени значительная часть попутного нефтяного газа сжигалась на факелах или использовалась в качестве технологического топлива. В данное время в связи с дефицитом нефтяного сырья и ужесточения требований к экологической безопасности предприятий и объектов добычи полезных ископаемых возникает проблема разработки процессов переработки попутного нефтяного газа в различные ценные продукты [1].

Целью работы является разработка формализованной схемы превращения попутного нефтяного газа на цеолитном катализаторе. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: сбор и обработка имеющейся информации, а также формирование таблицы с данными для разработки математической модели; составление списка возможных реакций учитывая особенности катализатора. Объектом исследования является процесс превращения газообразной метан-этановой и жидкой пропан-бутановой фракции на цеолитном катализаторе.

Цеолиты состоят из катионов кремния и алюминия окруженных четырьмя анионами кислорода. В ходе процесса катализа происходит появление кислотных центров Бренстеда проявляющих высокую активность в реакциях изомеризации и крекинга [2]. Наличие кислотных центров говорит о том, что на цеолитных катализаторах превращения углеводородов происходят по кислотно-основному механизму.

Следует иметь в виду, что, наличие в исходной смеси этилена приводит к существенному росту выхода ароматических углеводородов так как этилен обладает высокой реакционной спо-

собностью [3]. К этому можно добавить, что наличие этилена в исходной смеси также позволяет сразу при загрузке смеси в реактор параллельно первому этапу проводить второй этап, на котором происходят реакции перераспределения водорода в непредельных углеводородах с образованием ароматических углеводородов.

Так же кроме вышеперечисленных превращений на кислотных центрах могут протекать дополнительно реакции дегидрирования, дегидроциклизации, олигомеризации, изомеризации и алкилирования.

Кроме того, внимание следует уделить вопросу дезактивации катализатора в результате образования кокса. Процесс образования кокса достаточно интенсивен при протекании реакций крекинга, но при этом он практически не протекает в реакциях гидроизомеризации. Поскольку в случае конверсии попутного нефтяного газа большая часть реакций относится к гидроизомеризации, то можно сказать, что дезактивация катализатора будет происходить не интенсивно, однако для того, чтобы модель была применима для расчета процесса в условиях длительной эксплуатации катализатора, необходимо учитывать реакцию коксообразования в схеме превращений.

Таким образом, для разработки формализованной схемы превращений в процессе конверсии попутного нефтяного газа выделены следующие реагирующие компоненты: метан, этан, этен, пропан, бутан и следующие типы реакций: перераспределение водорода, дегидрирование, дегидроциклизация, олигомеризация, изомеризация и алкилирования, образование кокса.

Список литературы

1. Хуснутдинова Р.Р. // *Материалы научной сессии ученых Альметьевского государственного нефтяного института*, 2015.– №1.– С.23–26.
2. Алтынов А.А., Богданов И.А., Темирболат А.М., Белинская Н.С., Киргина М.В. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт*, 2019.– №11.– С.9–14.
3. Лицинер И.И., Малова О.В., Тарасов А.Л. // *Катализ в промышленности*, 2018.– 18(5).– С.45–52.

ИНТЕГРАЦИЯ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ЗА СЧЁТ ВОВЛЕЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ И ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ТОВАРНЫЕ ТОПЛИВА

А.А. Ганина, С.Г. Дьячкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.Г. Дьячкова

АО «Ангарская нефтехимическая компания»

665830, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, GaninaAA@anhk.rosneft.ru

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, Россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, dyachkova@istu.edu

В последний период времени большое внимание исследователей уделяется получению топлив с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами. И сегодня производство высокооктановых автомобильных бензинов экологического класса 5 практически невозможно без использования кислородсодержащих октаноповышающих добавок (оксигенатов), что приводит к повышению себестоимости автобензинов из-за дополнительных затрат на производство данных продуктов [1, 2]. Поэтому важно найти новые источники оксигенатов, позволяющие снизить себестоимость товарных топлив путем расширения сырьевой базы. Многие побочные продукты нефтепереработки и нефтехимии представляют собой смесь органических соединений, воды и механических примесей, утилизация которых требует технологических и энергетических затрат [3]. Вместе с тем, они являются источниками ценных углеводородов, для которых необходимо найти эффективный способ применения.

На базе комплексного исследования основных и побочных продуктов нефтепереработки и нефтехимии АО «АНХК» с целью вовлечения их в производство нами предложен способ получения нового компонента автомобильных бензинов на базе побочных продуктов нефтехимии и нефтепереработки – легкокипящих дистиллятов фракционирования реакционной смеси синтеза бутиловых спиртов (ЭГИБС) и гексановой фракции процесса изомеризации легкого прямогонного бензина (гексановая фракция).

Методами газожидкостной хроматографии и кулонометрического титрования установили, что ЭГИБС представляет собой смесь простых бутиловых эфиров, бутиловых спиртов и воды,

и может использоваться в качестве компонента автомобильных бензинов после удаления воды. Использование ЭГИБС, в качестве компонента автомобильных бензинов до наших исследований не рассматривалось, вследствие значительного содержания в нём воды, попадание которой в моторные топлива недопустимо. Следовательно, прямое вовлечение ЭГИБС в состав товарных автомобильных бензинов без предварительной стадии обезвоживания невозможно.

Обезвоживание ЭГИБС проводили методами ректификации и экстракции. Установлено, что процесс экстракции имеет ряд преимуществ, позволяет эффективно отделять воду, без примеси органических соединений. А выбор селективного растворителя (гексановая фракция) путем расчета фазового равновесия согласно модели NRTL позволил получить в результате экстракции с последующим отделением воды новый компонент автобензинов – гексановая фракция + 10% ЭГИБС. Показано, что бензин неэтилированный марки АИ-92-К5, полученный с добавлением 8 мас. % нового компонента, полностью соответствует требованиям нормативных документов. На основании данных лабораторных испытаний по определению скорости осаждения воды был выполнен технологический расчет сепаратора для разделения гексанового экстракта ЭГИБС и воды. Предложено использование коалесцирующих устройств для существенного уменьшения размеров сепаратора. По предварительным оценкам использование ЭГИБС (около 250 тн./мес.) в составе нового компонента позволит получить экономический эффект около 13 млн. руб. в год и может рассматриваться, как способ увеличения маржинальности продукции.

Список литературы

1. Бабкин К.Д., Макаров А.Д. Применение кислородсодержащих октаноповышающих добавок при производстве бензинов с улучшенными экологическими свойствами // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*, 2019.– №4.– С.25–33. DOI: 10.33285/2411-7013-2019-4(289)-25-33.
2. Ершов М.А., Емельянов Е.В., Григорьева Е.В. Хабибуллин Некоторые пути улучшения экологических характеристик автомобильного бензина в России // *Экологический вестник России*, 2016.– №1.– С.18–20.
3. Ганина А.А., Кузора И.Е., Дьячкова С.Г., Дубровский Д.А., Седлов Д.Н. Использование побочных потоков товарного производства нефтепродуктов // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2019.– Т.9.– №3.– С.536–546. DOI: 10.21285/2227-2925-2019-9-3-536-546.

ОБОБЩЕННОЕ ДЕТЕРМИНИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННЫХ КОЛОНН

К.Э. Гарсия Серпас

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karlosenrike1@tpu.ru

1. Описание модели

Представленный способ математического моделирования реакционно-ректификационной колонны является расширением метода одновременной коррекции SC (simultaneous correction), предложенного Нафтали и Сандхолмом [1], и подходит для детерминистической оптимизации технологических систем.

Уравнения материального и теплового баланса, и парожидкостного равновесия выражаются в индивидуальных компонентных расходах и суммарных фазовых энтальпиях.

$$H_j = (1 + U_j/L_j)H_{Lj} + (1 + W_j/U_j)H_{Vj} - H_{Lj-1} - H_{Vj+1} - H_{Fj} - Q_j + H_{ij} = 0 \quad (1)$$

$$M_{ij} = (1 + U_j/L_j)l_{ij} + (1 + W_j/U_j)v_{ij} - l_{ij-1} - v_{ij+1} - f_{ij} - r_{ij} = 0 \quad (2)$$

$$E_{ij} = \frac{\eta K_{ij} l_{ij} V_j}{L_j} - v_{ij} + \frac{(1-\eta)v_{ij+1} V_j}{V_{j+1}} = 0 \quad (3)$$

где $i=1, 2, \dots, C$ компонентов, $j=1, 2, \dots, N$ тарелок, r_{ij} – суммарная скорость образования/израсходования компонента i из-за всех реакций; H_{ij} – суммарный тепловой эффект реакций.

Степени свободы составляют: число тарелок N , условия питания, боковые материальные и тепловые отборы. Для всех тарелок уравнения (1), (2) и (3) дают систему из $N(2C+1)$ уравне-

ний в $N(2C+1)$ независимых переменных v_{ij} , T_j и l_{ij} .

2. Решение

Выражая модель колонны в виде матричного уравнения, получают:

$$F(X) = 0$$

$$F(X) = [F_1, F_2, F_3, \dots, F_N]^T$$

$$F_j = [H_j, M_{1j}, M_{2j}, M_{3j}, \dots, M_{Cj}, E_{1j}, E_{2j}, E_{3j}, \dots, E_{Cj}]^T \quad (4)$$

$$X = [X_1, X_2, X_3, \dots, X_N]^T$$

$$X_j = [v_{1j}, v_{2j}, v_{3j}, \dots, v_{Cj}, T_j, l_{1j}, l_{2j}, l_{3j}, \dots, l_{Cj}]^T$$

Систему (4) решают итеративно методом Ньютона-Рафсона. Для каждой векториальной функции F_j выполняется разложение Тейлора.

$$\sum_{n=1}^N \left[\left(\frac{\partial F_j}{\partial X_n} \right)^{(k)} \Delta X_n^{(k)} \right] = -F_j^{(k)} \quad (5)$$

Применяя (5) для всех функций F_j , система (4) принимает вид системы $N \times N$ линейных уравнений по поправкам ΔX_n .

$$\begin{bmatrix} \frac{\partial F_1}{\partial X_1} & \frac{\partial F_1}{\partial X_2} & \frac{\partial F_1}{\partial X_3} & \dots & \frac{\partial F_1}{\partial X_N} \\ \frac{\partial F_2}{\partial X_1} & \frac{\partial F_2}{\partial X_2} & \frac{\partial F_2}{\partial X_3} & \dots & \frac{\partial F_2}{\partial X_N} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial F_N}{\partial X_1} & \frac{\partial F_N}{\partial X_2} & \frac{\partial F_N}{\partial X_3} & \dots & \frac{\partial F_N}{\partial X_N} \end{bmatrix}^{(k)} \cdot \begin{bmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \Delta X_3 \\ \vdots \\ \Delta X_N \end{bmatrix}^{(k)} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ \vdots \\ F_N \end{bmatrix}^{(k)} \quad (6)$$

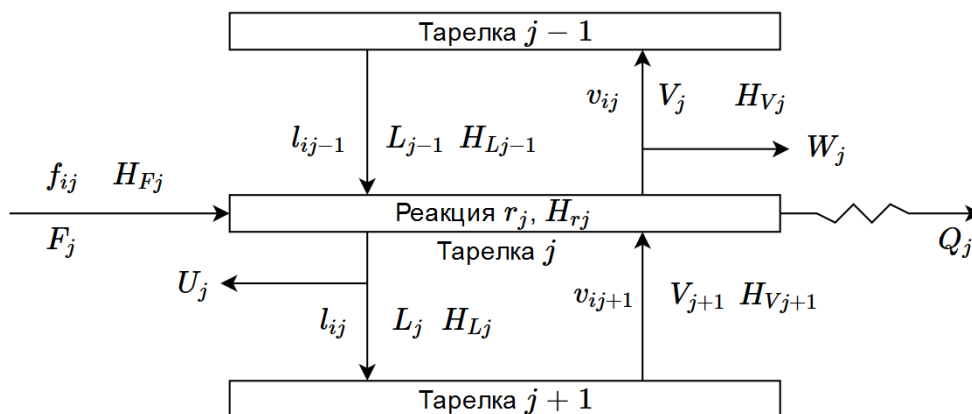


Рис. 1. Схема организации потоков

Функции F_j зависят только от переменных X_n из тарелок $j-1, j$ и $j+1$. Тогда $\partial F_j / \partial X_n = 0$ если: $n < j-1$ или $n > j+1$. Якобиан в системе (6) принимает структуру три-диагональной матрицы.

$$\begin{bmatrix} B_1 & C_1 & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ A_2 & B_2 & C_2 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & A_3 & B_3 & C_3 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & \ddots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & A_N & B_N \end{bmatrix}^{(k)} \cdot \begin{bmatrix} \Delta X_1 \\ \Delta X_2 \\ \Delta X_3 \\ \vdots \\ \Delta X_N \end{bmatrix}^{(k)} = - \begin{bmatrix} F_1 \\ F_2 \\ F_3 \\ \vdots \\ F_N \end{bmatrix}^{(k)} \quad (7)$$

Элементы A_j, B_j и C_j являются подматрицами из производных функций F_j по переменным $X_{i,j-1}, X_{i,j}$ и $X_{i,j+1}$ соответственно.

Уравнение (7) решают для поправок $\Delta X_n^{(k)}$ методом Томаса [2]. Значения $X_n^{(k+1)}$ получают

формулой $X_n^{(k+1)} = X_n^{(k)} + t \Delta X_n^{(k)}$ где $t=0,01-2$. Итерации (k) останавливаются, когда сумма квадратов функций (1), (2) и (3) для всех тарелок достигает заданную точность ϵ .

3. Заключение

Вышеизложенная модель имеет общее назначение и может быть применена при любом числе компонентов, реакций и боковых потоков. Балансы и уравнения равновесия не разлагают, и могут непосредственно участвовать как ограничения в градиентной оптимизации. Кроме того, матрицы A_j, B_j и C_j независимы друг от друга и могут быть рассчитаны параллельно, что позволяет ускорять процессы оптимизации.

Список литературы

1. Naphtali L.M., Sandholm D.P. // *AICHe J.*, 1971. – V.17. – №1. – P.148–153.
2. Seader J.D. Henley E.J. *Separation Process Principles.* – New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2006.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ВТОРИЧНЫХ ГИДРАТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА В ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЯХ ОБРАТНОГО ТИПА

Н.С. Горохова

Научный руководитель – м.н.с. В.В. Корякина

Северо-Восточный федеральный университет

677007, Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского 42, NaryyaGorokhova@mail.ru

Известно, что месторождения газовых гидратов могут содержать примерно вдвое больше запасов ископаемого углерода, чем во всех источниках угля, нефти и природного газа вместе взятых [1], что делает их потенциально цен-

ным энергетическим сырьем. Процесс гидратообразования часто происходит и в техногенных системах, например, при добыче нефти и газа в месторождениях с низкими температурами, в том числе и на шельфах, а также при транспор-

тировке и переработке углеводородного сырья, в которых образование газогидратных отложений приводит к удорожанию эксплуатации оборудования, и как следствие, росту себестоимости добываемого сырья [2]. Поэтому знание физико-химических параметров процессов образования и разложения газовых гидратов, в особенности в добываемом сырье – в водонефтяной эмульсии, позволит успешно осваивать труднодоступные месторождения Арктики, что является важной и актуальной задачей.

Целью работы являлось изучение кинетики гидратообразования в эмульсии нефти при циклическом охлаждении и нагреве системы «обратная эмульсия – природный газ» методом ДСК.

Метод дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) позволяет изучать механизмы зарождения гидратных частиц [3], кинетические характеристики процесса образования [4], устойчивость гидратов и процессы разделения эмульсий нефти [5].

Объектами исследования являлись гидраты природного газа, полученные в обратных эмульсиях нефти Иреляхского газонефтяного месторождения Республики Саха (Якутия), полученных путем ультразвукового диспергирования воды в нефти в соотношении 1:1 в течение 60 минут. Свойства нефти следующие: плотность 0,855 г/см³, содержит (в мас. %): парафинов 1,47, асфальтенов 0,45, смол 12,5. В качестве атмосферного газа был использован природный газ Средневилюйского газоконденсатного месторождения (ГКМ) Республики Саха (Якутия) состава (об. %): CH₄ 92,87, C₂H₆ 5,25, C₃H₈ 1,21, n-C₄H₁₀ 0,12, изо-C₄H₁₀ 0,12, N₂ 0,38, CO₂ 0,05.

Список литературы

1. Kvenvolden K. // *Organic Geochemistry*, 1995.– V.23.– Iss.11–12.– P.997–1008.
2. Гриценко А.И., Истомин В.А., Кульков А.Н., Сулейманов Р.С. *Сбор и промысловая подготовка газа на северных месторождениях России.*– М.: Недра Москва, 1999.– 476 с.
3. Koryakina V.V., Ivanova I.K., Semenov M.E. // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2018.– V.193.– 012035.
4. Шиц Е.Ю., Корякина В.В., Иванова И.К., Семенов М.Е. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2018.– Т.26.– №3.– С.295–304.
5. Lachance J.W., Sloan E.D., Koh C.A. // *Chemical Engineering Science*, 2008.– V.63.– P.3942–3947.

ДСК-термограммы системы «эмульсия – природный газ» получали в двух последовательных циклах охлаждения/нагрева. Скорость охлаждения и нагрева составляла 1 °/мин. Давление газа в течение всего эксперимента составляла 5,0 МПа. Охлаждение осуществляли до температуры –20 °С, нагревание до +20 °С.

Проведенные таким образом исследования процессов образования и разложения гидратов природного газа при циклическом охлаждении/нагревании обратной эмульсии нефти показали, что:

1) образование первичных гидратов в эмульсиях нефти происходит по так называемому «микрореакторному» пути [4], а вторичных гидратов – по «эстафетному» механизму;

2) в первом цикле водная фаза превращается в гидрат природного газа полностью, а во втором цикле образуется в 3,8 раз меньше гидратов природного газа;

3) температуры плавления газогидратов в обоих циклах практически совпадают, что свидетельствует об образовании первичных и вторичных гидратов одинакового состава;

4) образование и разложение гидратов природного газа в эмульсионной среде происходят в кинетической области;

5) первичные гидраты, образованные в обратных эмульсиях нефти, в два раза устойчивее вторичных, и разложение первичных гидратов происходит со скоростью в 2 раза медленнее, чем вторичных гидратов.

6) при циклическом охлаждении/нагревании в присутствии природного газа происходит разрушение эмульсий нефти.

ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ЛИНЕЙНОГО АЛКИЛБЕНЗОЛА В ПЛЕНОЧНОМ РЕАКТОРЕ СУЛЬФИРОВАНИЯ НА СКОРОСТЬ ОБРАЗОВАНИЯ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

И.М. Долганов, А.А. Солопова, М.А. Пасюкова, И.О. Долганова
 Научный руководитель – к.т.н., н.с. И.О. Долганова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anastasiasolopova@ro.ru

В процессе сульфирования линейного алкилбензола серным ангидридом в многотрубном пленочном реакторе, вследствие протекания побочных реакций с образованием вязких веществ, происходит их накопление и закупоривание трубок реактора, вследствие чего нарушается гидродинамический режим течения пленки и снижается выход целевого продукта. Для удаления вязких соединений в реакторе проводится его промывка водой [2].

Целью настоящей работы является исследование влияния расхода сырья на концентрацию целевого и побочного продуктов с применением метода математического моделирования.

Разработанная математическая модель позволяет количественно оценить скорости превращения углеводородов в зависимости от исходных параметров в системе при допущении о режиме идеального вытеснения. Константы скоростей химических реакций определены решением об-

ратной кинетической задачи. Предложенная модель реактора сульфирования может быть описана следующим образом:

Активность реакционной смеси определяется как $a_j = e^{-\alpha C_{v.c.}}$. При $Z=0$, $C_{v.c.}=0$, $\alpha=1$, $a_j=1$.

Для исследования влияния расхода реагентов, производился расчет с применением разработанной математической модели процесса по одному межпромывочному циклу. Коэффициент массоотдачи определяет интенсивность процесса переноса вещества внутри пленки и зависит от значения критерия Рейнольдса пленки жидкости и скорости газа: $\beta_{ж} = 0,55 \cdot 10^{-6} Re_{пл}^{1/3} W_{г}^{3/2}$ [1]. На рисунке 1 приведены результаты расчетов изменения времени контакта, толщины пленки и критерия Рейнольдса от массового расхода жидкости.

Таким образом, увеличение расхода сырья, подаваемого в реактор, ведет к увеличению коэффициента массоотдачи, вследствие чего

$$\left\{ \begin{aligned} G \frac{\partial C_{ЛАБ}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ЛАБ}}{\partial V} &= -k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_5 a_5 C_{ПСК} C_{ЛАБ} - k_4 a_4 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_2 a_2 C_{АБСК} C_{ЛАБ} - k_{-2} a_{-2} C_{несульф} C_{H_2O} \\ G \frac{\partial C_{АБСК}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{АБСК}}{\partial V} &= k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_5 a_5 C_{ПСК} C_{ЛАБ} - k_3 a_3 C_{АБСК} C_{SO_3} + k_6 a_6 C_{ангАБСК} C_{H_2O} - \\ &\quad - k_2 a_2 C_{ЛАБ} C_{АБСК} - k_{-2} a_{-2} C_{несульф} C_{H_2O} \\ G \frac{\partial C_{ПСК}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ПСК}}{\partial V} &= k_4 a_4 C_{ЛАБ} C_{SO_3} - k_5 a_5 C_{ПСК} C_{ЛАБ} \\ G \frac{\partial C_{ангАБСК}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ангАБСК}}{\partial V} &= k_3 a_3 C_{АБСК} C_{SO_3} - k_6 a_6 C_{ангАБСК} C_{H_2O} \\ G \frac{\partial C_{несульф}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{несульф}}{\partial V} &= k_2 a_2 C_{ЛАБ} C_{АБСК} - k_{-2} a_{-2} C_{несульф} C_{H_2O} + k_7 a_7 C_{ЛАБнепр} C_{SO_3} \\ G \frac{\partial C_{ЛАБнепр}}{\partial Z} + G \frac{\partial C_{ЛАБнепр}}{\partial V} &= -k_7 a_7 C_{ЛАБнепр} C_{SO_3} \\ G \frac{\partial T}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} &= \frac{1}{C_p} (Q_1 k_1 a_1 C_{ЛАБ} C_{SO_3} + Q_2 k_2 a_2 C_{ЛАБ} C_{АБСК} + Q_2 k_{-2} a_{-2} C_{несульф} C_{H_2O} + Q_3 k_3 a_3 C_{АБСК} C_{SO_3} + \\ &\quad + Q_4 k_4 a_4 C_{ЛАБ} C_{SO_3} + Q_5 k_5 a_5 C_{ПСК} C_{ЛАБ} + Q_6 k_6 a_6 C_{ангАБСК} C_{H_2O} + Q_7 k_7 a_7 C_{ЛАБнепр} C_{SO_3}) \end{aligned} \right.$$

$$Z=0, C_i = C_i^{in}, T = T^{in}; V=0, C_i = C_i^{in}, T = T^{in};$$

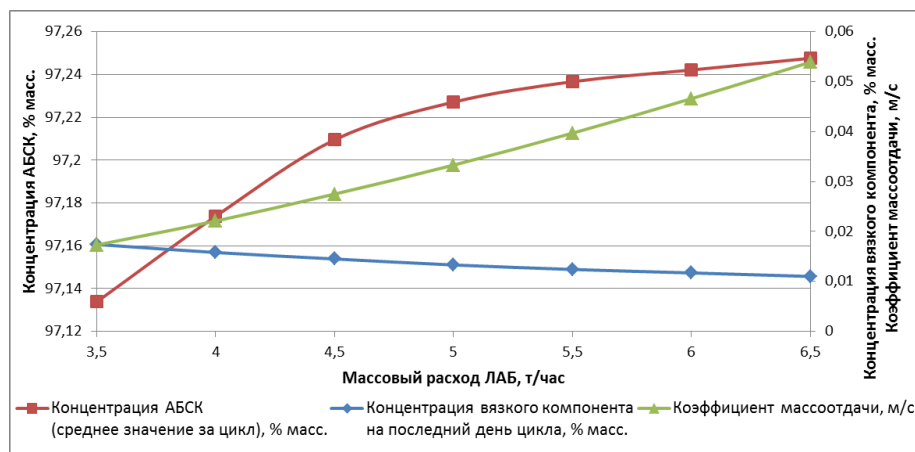


Рис. 1. Результаты расчетов

снижается концентрация высоковязкого компонента, что позволяет увеличивать продолжительность межпромысловых циклов, причем концентрация целевого продукта увеличивается.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых №МК-163.2020.3.

Список литературы

1. Borovinskaya E.S. et al. Kinetic study and modeling of the Rh-catalyzed hydrosilylation of acetophenone in a batch reactor and in a micro-reactor // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2011. – V.104. – №2. – P.345.
2. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear AlkylbenzeneSulfonation / *Journal of Surfactants and Detergents*, 2018. – V.21. – №1. – P.175–184.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ С УЧЕТОМ ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ

И.М. Долганов, Н.А. Чиркина
 Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, n.chirkina96@bk.ru

В современном мире при наличии различных возможностей моделирование набирает большую популярность, так как оно решает огромное количество вопросов за относительно непродолжительный срок. Благодаря моделированию разрабатывают и проектируют новые производства, анализируют их работу и при этом ее оптимизируют, приводя к минимуму затраты инженерного труда и других средств. Именно поэтому математическое моделирование используют для прогнозирования и оптимизации режимов и схем эксплуатации промышленных аппаратов и оборудования, в том числе в этом направлении начали изучать и процесс пиролиза углеводородного сырья еще в 70-х годах [1].

Модернизация высокотемпературного процесса пиролиза направлена в основном на развитие двух направлений – совершенствование технологии и выбор оптимальных режимов работы с использованием математического моделирования. При модернизации технологии рассматривают работу горелочных устройств, процесс запуска оборудования, выбор катализаторов и различных технологических средств, а при оптимизации режимов происходит подбор технических параметров. Благодаря своим возможностям наиболее популярны детерминированные модели, в которых происходит исследование процесса в целом, в том числе и при изменении различных технологических, в отличие от стохастических.

Наиболее полная математическая модель формирует адекватную систему описание моделируемого процесса. Так как пиролиз является весьма сложным процессом и его механизм описывается несколькими сотнями реакций, в которых взаимодействуют более сотни компонентов, используют агрегирование, благодаря которому сокращают объем работы отсечением незначительных реакций [2]. Выбор реакций и их количества зависит от поставленной цели перед работой, насколько детальной должна быть модель.

Основной процесс производства олефинов протекает в трубчатых печах, которые просты и надежны в эксплуатации, но в процессе пиролиза образуются вещества с повышенным содержанием углерода, в частности это непредельные соединения, которые формируют (происходит дегидрирование алканов) и откладывают на поверхности реактора кокс, что является огромным недостатком данного оборудования. Данный процесс неблагоприятно сказывается на долговечности оборудования, а именно прочности стали, так как влечет за собой такие эффекты как «ползучесть» или «намагниченность». Помимо вреда оборудованию в результате утол-

щения стенки змеевиков уменьшается теплопередача процесса, при котором происходит снижение производительности печи, поэтому появляется необходимость в увеличении расхода топлива [3].

На скорость коксоотложения влияет ряд факторов: температура реакции, парциальное давление реагирующих веществ и пленочный эффект, а также массоперенос ранее образованного кокса и уплотнение пристеночного слоя. Поэтому, помимо протекания реакций превращения основных компонентов с определенными скоростями, необходимо учитывать и скорость коксоотложения, которая зависит в основном от скорости потока в реакторе, его диаметра и от постоянно растущей толщины слоя образованного кокса [4].

Таким образом, нестационарная модель процесса пиролиза углеводородного сырья для получения мономеров учитывает физико-химические закономерности протекания реакций, а также процесс коксообразования. С помощью данной модели исследовано влияние состава сырья и режимных параметров на показатели качества продукции и динамика накопления кокса.

Список литературы

1. Пиролиз углеводородного сырья / Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. и др. – М.: Химия, 1987, 240 с.
2. Математическое моделирование нестационарного процесса пиролиза углеводородов. Самедов Ф.А. // Нефтехимия, 2019. – Т.59. – №2. – С.143–151.
3. Андреева М.М. Коксообразование при пиролизе углеводородного сырья // Вестник Казанского технологического университета, 2014. – №2. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://cyberleninka.ru/article/n/koksoobrazovanie-pri-pirolize-ugledovodorodnogo-syrya>, свободный.
4. Fernandez-Baujín J.M., Solomonov S.M. // Oil a. Gas J., 1976. – V.74. – №31. – P.94–95.

КОНВЕРСИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ МЕТОДОМ БЫСТРОГО КОКСОВАНИЯ В УСТАНОВКЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПИРОЛИЗА

А.А. Егоровский, К.В. Орлова
Научные руководители – д.х.н. А.В. Восмерилов, к.ф.-м.н. Ю.В. Фещенко

Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г.Томск, пр. Академический 4

ООО «Научно производственное объединение ЭТН-Циклон»
634009, Россия, г.Томск, Ленина 206-б, ghost-in-dark@mail.ru

В настоящее время нефтехимическая промышленность в больших объемах потребляет продукты пиролиза (термического, окислитель-

ного) нефтяных фракций (бензины, керосины, газойли), которые используются для производства пластмасс, синтетических нитей, резины и

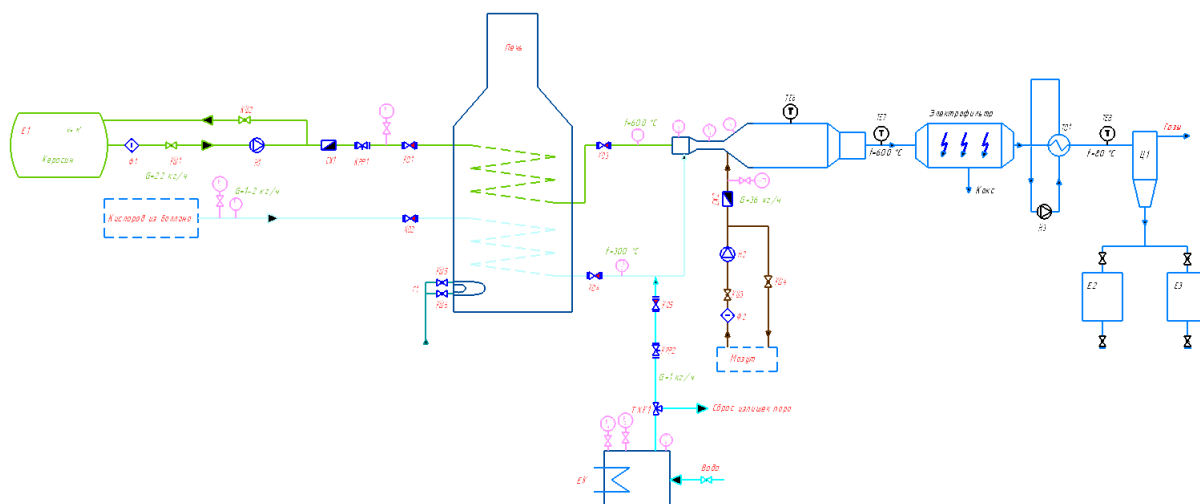


Рис. 1. Схема установки окислительного пиролиза

т.д. При этом наибольшим спросом пользуются такие продукты пиролиза, как низшие олефины и, в первую очередь, этилен и пропилен. Кроме того, очень востребованы такие побочные продукты пиролиза, как ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол, нафталин – до 8–15% по массе от продуктов пиролиза [1, стр. 54–56]. В то же время остро стоит проблема повышения глубины переработки нефти на нефтеперерабатывающих заводах, вплоть до получения в качестве конечного продукта нефтяного кокса, одной из наиболее востребованных форм которого является технический углерод.

Термический пиролиз имеет ряд недостатков перед окислительным, а именно:

1. высокие капитальные затраты на строительство печей пиролиза,
2. ограничение мощности печей из-за проблем гидравлических сопротивлений в трубах змеевиков для нагрева сырья,
3. проблемы коксообразования в змеевиках печей и технические сложности подвода больших количеств тепла к нагреваемым трубам змеевиков.

Окислительный пиролиз проводится в присутствии кислорода, который служит для получения необходимой температуры (1 400–1 600 °С) за счет частичного сжигания углеводородов.

В ООО «НПО ЭТН-Циклон» разработана пилотная установка окислительного пиролиза тяжелого нефтяного сырья (ТНС) рисунок 1. Процесс пиролиза включает в себя подогрев углеводородного сырья, подогрев смеси кисло-

рода и водяного пара, горения углеводородного сырья в парах кислорода и водяного пара в специальном реакторе, резкое охлаждение полученных продуктов неполного сгорания углеводородного сырья. Охлаждение продуктов неполного сгорания углеводородного сырья проводят в два этапа, где на первом этапе осуществляют мелкодисперсное распыление продуктов сгорания тяжелых нефтяных остатков в поток продуктов неполного сгорания, при этом снижают температуру получаемой парогазовой смеси до температуры равновесного значения продуктов сгорания за короткий промежуток времени, направляют полученную парогазовую смесь в канал реактора коксования и далее вдоль канала реактора коксования с образованием коксовых частиц и испарением с их поверхности газолевых фракций и частичным крекингом, паро/пыле/газовый поток передают в сепарационный блок, отделяют в нем кокс, транспортируют кокс на дальнейшую переработку, а очищенную от кокса парогазовую смесь подвергают второму этапу охлаждения до температуры не ниже 250 °С, жидкими углеводородами путём их мелкодисперсного распыления в поток пирогаза, и далее направляют охлажденную парогазовую смесь в блок фракционирования.

Установка позволяет безотходно перерабатывать ТНС в товарные продукты, а также значительно уменьшает металлоемкость и энергоемкость процесса окислительного пиролиза по сравнению с существующими аналогами.

Список литературы

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Меньшиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. – М.: Химия, 1987.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕВРАЩЕНИЙ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В УСЛОВИЯХ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ФЛЮИДА

А.Д. Ешмуханова, П.И. Зырянова, К.Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, polinazyr99@gmail.com

На сегодняшний день в нефтеперерабатывающей промышленности возникает необходимость повышения ресурсоэффективности существующих и создания новых процессов переработки тяжелого углеводородного сырья: природных битумов, тяжёлых нефтей и тяжелых нефтяных остатков [1]. Решение данных задач осложняется содержанием в тяжелом нефтяном сырье (ТНС) высокомолекулярных соединений – смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), склонных к конденсации и агрегированию при термическом воздействии, следствием чего является коксообразование.

Традиционный подход к переработке ТНС требует больших эксплуатационных затрат из-за необходимости его предварительной подготовки и дефицита водорода, используемого для гидрирования и уменьшения коксообразования, поэтому в последнее время активно исследуются экономически и экологически безопасные методы переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) в жидкие углеводороды, топлива высокого качества. Так, активно изучается возможность использования доноров водорода в сверхкритических условиях (СКУ) в переработке ТНС с целью увеличения степени его конверсии [2]. Основой данных процессов служат уникальные свойства сверхкритических флюидов, обладающих высокой растворяющей и диффузионной способностью при изменении температуры и давлении, а также высокой плотностью и низкой вязкостью [3].

Целью данной работы является исследование превращений компонентов мазута Усинской нефти в условиях сверхкритического флюида.

В качестве объекта исследования выбран мазут Усинской нефти, физико-химические характеристики которого представлены в та-

блице 1. Термолиз мазута проводили в реакторе-автоклаве объемом 60 см³, в качестве протонодонорной добавки выбран изопропиловый спирт (ИПС) при соотношении сырье:ИПС, равном 1:15. Продолжительность воздействия составила 60 мин при температуре 400 °С и давлении 27 МПа.

Масса образовавшегося кокса определялась по изменению массы реактора, газы предварительно были отобраны из реактора через кран на газоотводной трубке. Содержание кокса определялось с помощью гравиметрического анализа по разнице массы реактора до эксперимента и после. Содержание САВ в жидких продуктах определяли «горячим» методом Гольде. Осаждение асфальтенов проводили в 40-кратном избытке н-гексана, в котором растворяли навеску образца. Полученные мальтены разделяли на масла и смолы на силикагеле марки АСКГ. Результаты изменения физико-химических параметров мазута представлены в таблице 1.

Таким образом, в результате проделанной работы выявлено, что при термолизе мазута с добавлением ИПС как донора водорода в сверх-

Таблица 1. Физико-химические характеристики мазута

Показатели	Исходный мазут	Мазут после термолиза
Плотность, кг/м ³	976,5	897,9
Кинематическая вязкость при 50 °С, мм ² /с	–*	45,9
Компонентный состав, мас. %:		
Масел	54,5	59,8
Смол	37,0	21,8
Асфальтенов	8,5	7,9

Примечание: * – вязкость не определяли, т.к. при данной температуре нет свободного истечения.

критических условиях улучшаются физико-химические характеристики: плотность уменьшилась на 8,1%, вязкость мазута, не текучего до эксперимента, после термоллиза в СКУ составила 45,9 мм²/с. Также проведенное исследование показало изменение вещественного состава ис-

ходного мазута: содержание асфальтенов и смол уменьшилось на 7,1 мас. % и 41,1 мас. %, соответственно, содержание масел увеличилось на 9,7 мас. %. Выход образовавшегося в процессе газа составил 2,5 мас. %, кокса – 8,1 мас. %.

Список литературы

1. Копытов М.А., Головки А.К. Термоллиз мезанообработанного бурого угля в среде сверхкритических растворителей // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2018.– №7.– С.74–78.
2. Kwek W. Supercritical methanol as an effective medium for producing asphaltene-free light fraction oil from vacuum residue // The Journal of Supercritical Fluids, 2018.– (133).– P.184–194.
3. Marcus Y. Extraction by subcritical and supercritical water, methanol, ethanol and their mixtures // Separations, 2018.– №1(5).– P.1–18.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МАЗУТА ТЯЖЁЛОЙ НЕФТИ В ПРИСУТСТВИИ ФЕРРОСФЕР ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЗОЛ

А.Э. Забанова^{1,2}

Научные руководители – к.х.н, доцент Е.В.Бешагина¹; к.х.н, с.н.с. М.А. Копытов²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ayuna.zabanova@mail.ru

²Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4

Актуальность работы заключается в решении проблемы поиска новых более дешевых катализаторов и активирующих добавок для переработки тяжелого углеводородного сырья.

Изучено влияние добавок на основе ферросфер энергетических (ФС) зол в процессе термоллиза мазута тяжелой парафинистой нефти на выход топливных фракций и состав получаемых продуктов.

Выбор ферросфер, которые могут выступать в качестве иницирующей или каталитической добавки в зависимости от условий процесса [1], обусловлен тем, что они содержат оксиды железа (85,20 % мас), их вводили в реакционную массу в количестве 10 % мас.

Объектом исследования являлся остаток (>350 °С) нефти месторождения Зуунбаян (Монголия). Особенностью данного нефтяно-

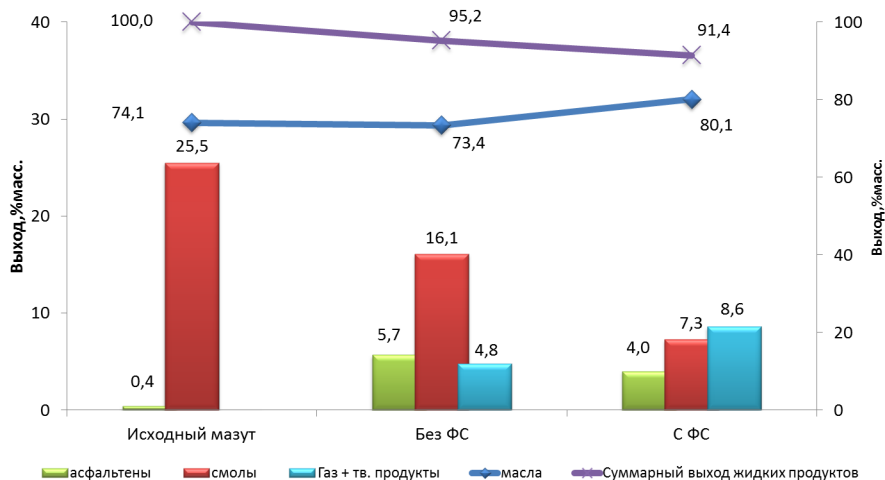


Рис. 1. Состав продуктов термоллиза

го остатка является высоко содержание смол (25,5 % мас.) и твердых парафинов (15,7 % мас.).

Термолиз проводился при температуре 450 °С, в течение 2 ч. В продуктах термолиза был определен вещественный (рис. 1) и фракционный состав (рис. 2).

Из рисунка 1 видно, что в процессе термолиза мазута без ФС содержание смол снижается почти в 1,6 раза с 25,5 до 16,1 % мас., содержание асфальтенов увеличивается более чем в 14 раз с 0,4 до 5,7 % мас. Это объясняется деструкцией смол и образованием вторичных асфальтенов. Выход масел в расчете на исходное сырьё меняется не существенно с 74,1 (в исходном мазуте) до 73,4 % мас.

Содержание твёрдых и газообразных компонентов в продуктах термолиза, полученных без введения ФС, составляет 1,4 и 3,4 % мас. соответственно. При введении ФС выход твёрдых продуктов увеличивается более чем в 2,7 раз и составляет – 3,9 % мас., а газообразных более чем в 1,3 раза – 4,7 % мас.

Таким образом, показано, что введение ФС приводит к заметному увеличению выхода твёрдых и газообразных продуктов, по сравнению с продуктами термолиза, полученных без ФС. Это объясняется более интенсивным протеканием термической деструкции компонентов мазута (преимущественно смол), что приводит к увеличению выхода углеводородных компонентов с 73,4 до 80,1 % мас.

На рисунке 2 представлен фракционный состав продуктов термолиза в пересчёте на исходное сырьё. В полученных продуктах выход

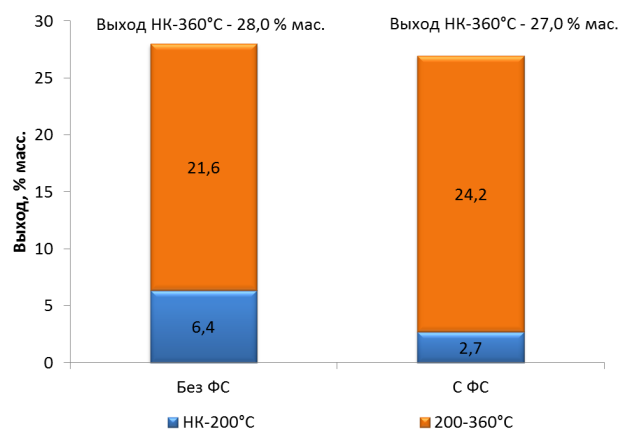


Рис. 2. Фракционный состав продуктов термолиза

бензиновых фракций составляет – 6,4 % мас. и 2,7 % мас., дизельных – 21,6 % мас. и 24,2 % мас. для продуктов термолиза полученных без ФС и в присутствии ФС соответственно.

Введение ФС существенно не влияет на общий выход топливных фракций, но при этом в продуктах термолиза снижается содержание смолисто-асфальтеновых компонентов и увеличить суммарный выход углеводородных компонентов с 73,4 до 80,1% мас. (см. выход масел на рис. 1). Доля углеводородных компонентов увеличивается за счёт фракций с температурой кипения более 360 °С.

Изменения вещественного состава положительно сказываются на таких потребительских качествах получаемых продуктов [2], как вязкость, т.к. наличие смолисто асфальтеновых компонентов и твёрдых парафинов влияют на данные показатели.

Список литературы

1. Копытов М.А. и др. Термический крекинг мазута в присутствии магнитных фракций микросфер энергетических зол // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов, 2009. – Т.315. – №3.
2. Мячугин А.Н. Пути и методы снижения вязкости нефти, 2011.

НЕОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА С C₅-УГЛЕВОДОРОДАМИ НА АЛЮМОПЛАТИНОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

О.А. Казакова, Д.В. Голинский, О.В. Кроль, А.Е. Федоров, Н.В. Виниченко, А.С. Белый
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.С. Белый

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН
Институт катализа СО РАН*

644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтяная 54, o.a.kazakova@yandex.com

Одним из перспективных направлений химической переработки метана в продукты большей химической ценности является неокислительная конверсия метана в ароматические углеводороды. Прямую дегидроароматизацию метана осуществляют на цеолитсодержащих катализаторах при температурах 973 К и выше. Однако низкие выходы целевых продуктов и быстрая дезактивация катализатора при высоких температурах процесса являются существенными недостатками данного способа [1]. Таким образом, поиск новых путей превращения метана в ценные продукты потребления представляет собой актуальную задачу современного гетерогенного катализа.

Разработанный нами способ получения ароматических углеводородов (бензола и толуола) в неокислительных условиях заключается в совместном превращении активированных форм метана с н-пентаном на катализаторе Pt/ γ -Al₂O₃ при 748–823 К [2]. Однако превращение активированного метана с другими C₅-углеводородами в присутствии Pt/ γ -Al₂O₃ не исследовалось и представляет интерес.

В данной работе определены основные направления неокислительного превращения активированных форм метана (CH_x-фрагментов, где x=1–3) с пентеном-1 и циклопентаном в диапазоне температур 748–823 К на катализаторе 0,5% Pt/ γ -Al₂O₃. Также с использованием ¹³CH₄ установлено количество активированных форм метана, которые участвуют в образовании бензола при превращении с C₅-углеводородами разных классов на катализаторе 0,5% Pt/ γ -Al₂O₃.

Адсорбционные и каталитические испытания проводили в установке автоклавного типа в интервале температур от 298 до 823 К при мольных соотношениях CH₄/Pt=10/1, C₅/Pt=1/1. Установлено, что активация метана на катализаторе 0,5% Pt/ γ -Al₂O₃ с образованием водорододефицитных CH_x-частиц и H₂ начинается при 748 К. Количество хемосорбированного метана при 748 и 823 К составляют соответственно 0,4 и 1,7 моль по отношению к 1 молю Pt. Отношение Н/С (ат./ат.) в образующихся CH_x-частицах при 748 К равно 2,8, а при 823 К составляет 1,1. В смеси продуктов превращения CH_x-частиц с пентеном-1, а также с циклопентаном на 0,5% Pt/ γ -Al₂O₃ (748–823 К) обнаружены ациклические и циклические пентены и пентадиены. Вероятно, бензол и толуол образуются при взаимодействии CH_x-фрагментов с пентенами и пентадиенами. Результаты каталитических испытаний при 823 К представлены в таблице 1.

Установлено, что выход ароматических углеводородов достигает наибольшего значения (35,2 % мас., таблица 1) при превращении ¹³CH_x-фрагментов с пентеном-1, однако только 20,1% образующегося бензола содержат атом ¹³С. Остальные 79,9% бензола образуются без участия активированных форм метана, что связано с высокой реакционной способностью пентена-1.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117021450095-1).

Таблица 1. Результаты каталитических испытаний системы 0,5% Pt/ γ -Al₂O₃ в совместной конверсии активированных форм ¹³CH₄ с C₅-углеводородами разных классов при 823 К

Углеводород-со-реактант	Конверсия C ₅ -углеводорода, %	Выход бензола и толуола, % мас.	Выход углеродных отложений, % мас.	Доля бензола, содержащего атом ¹³ С, %
н-пентан	61,8	22,2	16,0	40,7
пентен-1	83,7	35,2	21,5	20,1
циклопентан	75,3	16,1	28,4	17,5

Список литературы

1. Wang B., Albarracín-Suazo S., Pagán-Torres Y., Nikolla E. // *Catalysis Today*, 2017.– V.185.– P.147–158.
2. Vinichenko N.V., Golinskii D.V., Zatolokina E.V., Paukshtis E.A., Gulyaeva T.I., Pavlyuchenko P.E., Krol' O.V., Belyi A.S. // *Kinetics and Catalysis*, 2018.– V.59.– P.378–385.

ВЛИЯНИЕ ПОЛОЖЕНИЯ МЕТИЛЬНОГО РАДИКАЛА В МОЛЕКУЛЕ ИНДОЛА НА ЕГО ГИДРИРОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОЧИСТКИ

Е.Р. Кислицкая

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru*

Наличие азотистых соединений в дизельных фракциях является причиной низкой стабильности цвета и при хранении способствуют образованию нерастворимых осадков [1].

Цель работы изучение влияния положения радикала в молекуле индола на его гидрирование в процессе гидроочистки дизельного топлива с помощью квантово-химических методов расчета.

Расчет термодинамических параметров для реакций с индолом проводился при $T=360^\circ\text{C}$ и $P=3,5$ МПа с различным положением метильного радикала. Данный класс был выбран для анализа, так как он является типичным представителем азотсодержащих соединений, присутствующих в дизельном топливе.

Отрицательное значение энтальпии свидетельствует о том, что все реакции гидрирования азотсодержащих соединений, в процессе гидроочистки дизельного топлива, экзотермические.

Все выше представленные превращения азотсодержащих веществ осуществляются при

$\Delta G < 0$, следовательно, процесс является необратимым и самопроизвольным.

Изменение ΔS системы в результате реакций уменьшалось (энтропия реакции отрицательная), то есть в ходе реакции объем системы будет уменьшаться.

На основании полученных данных, была построена гистограмма зависимости значения энергии Гиббса от положения метильного радикала в молекуле (рис. 1).

Результаты расчета термодинамических параметров превращения метилиндола показали, что, чем ближе находится метильный радикал к гетероатому в молекуле, тем труднее происходит гидрогенолиз и тем устойчивее является соединение.

Полученные результаты расчетов превращения серо- и азотсодержащих соединений лягут в основу математической модели гидроочистки дизельного топлива.

Таблица 1. Расчет термодинамических параметров для индола при $T=360^\circ\text{C}$ и $P=3,5$ МПа

Название соединения	ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/(моль • К)
Индол	-158,44	-68,10	-142,86
2-Метилиндол	-140,52	-44,23	-152,27
3-Метилиндол	-150,82	-56,42	-151,22
4-Метилиндол	-150,05	-55,58	-149,39
5-Метилиндол	-160,16	-77,03	-131,46
6-Метилиндол	-159,10	-74,48	-133,82
7-Метилиндол	-156,76	-77,16	-125,87



Рис. 1. Изменение значения энергии Гиббса реакции от положения метильного радикала в молекуле

Список литературы

1. Ахметов С.А. *Технология глубокой переработки нефти и газа* / С.А. Ахметов.– Уфа: Изд-во Гилем, 2002.– 672 с.
2. Солодова Н.Л. *Получение низкозастывающих малосернистых дизельных топлив* / Н.Л. Солодова, Е.Е. Хамзин, Е.А.Емельянычева.– Казань: Изд-во КНИТУ, 2014.– С.214–217.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

С.А. Коробер, В.В. Машнич, А.А. Павлова
 Научный руководитель – к.т.н., н.с. Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru.

Исследование и анализ физико-химических и эксплуатационных свойств фракций дизельного топлива имеют большое значение, как в научном плане, так и в промышленном. Для обеспечения более долговечной и экономичной работы двигателей, дизельное топливо должно соответствовать требованиям, которые прописаны в нормативных документах. Анализируя свойства дизельных фракций, мы можем наиболее точно подобрать условия их использования, а также улучшить эти свойства с помощью различных присадок.

Целью данной работы является сравнение физико-химических свойств различных образцов дизельных фракций и доведение показателей свойств образцов до показателей, прописанных в нормативных документах [2, 3].

Данная работа была направлена на исследование низкотемпературных свойств дизельных фракций различного состава – температуры помутнения (T_p – данный параметр показывает при какой температуре топливо начинает терять прозрачность), температуры застывания (T_z –

данный параметр показывает при какой температуре топливо начинает терять свою подвижность, чрезвычайно важный параметр, так как при транспортировке топлива условия не всегда остаются постоянными), температуры фильтруемости (T_f – параметр показывает при какой температуре топливо начинает кристаллизоваться, испытание проводят пропуская его через фильтр-сито) соответственно. В ходе лабораторных испытаний с помощью методов, описанных в стандартах [2, 3], дизельных фракций разного состава были получены следующие результаты (табл. 1).

В соответствии ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное евро и ГОСТ Р 25368-2005 Топливо дизельное евро, низкотемпературные свойства должны иметь значения: температура помутнения не выше -10°C , температура фильтруемости не выше -20°C , температура застывания не выше -15°C .

Данным стандартам не соответствуют образцы: №1, №2, №3, №5, №6. Так как значение свойств превышают стандартные значения, обо-

Таблица 1. Результаты лабораторных испытаний

	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец №6	Образец №7
T_p °C	-6,8	11,2	-9,9	-23,0	6,1	12,3	10,0
T_z °C	-18,3	8,3	-17,8	-28,1	-4,4	7,4	10,3
T_f °C	-14,2	9,5	-11,7	-24,3	4,1	10,2	7,1

Таблица 2. Результаты исследования низкотемпературных свойств с использованием присадки

	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец №6	Образец №7
Присадка	1,0%	0,6%	1,0%	0,1%	0,2%	0,5%	0,6%
T_p °C	-8,7	13	-11,1	-30,8	-7,7	-21,7	-12,7
T_z °C	-36,9	-32,4	-50,5	-46,5	-54,5	-54,5	-34,5
T_f °C	-39,6	-10	-32,6	-22,5	-34,9	-37,4	-32,8

значенные в ГОСТах. Данным стандартам соответствует только образец №4.

В ГОСТах указано, чтобы улучшить эксплуатационные свойства топлива допускается использовать присадки, которые не несут вред здоровью людей и окружающей среде.

В соответствии с этими рекомендациями было проведено лабораторные исследования по улучшению низкотемпературных свойств дизельных фракций. К данным образцам были подобраны определенные объемы присадки, которая улучшила низкотемпературные свойства

дизельных фракций. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Низкотемпературные свойства данных образцов дизельных фракций разного состава при помощи использования присадки, улучшающей низкотемпературные показатели дизельного топлива, были доведены до показателей стандартов [2, 3].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете

Список литературы

1. Данилов В.Ф. // *Топливо. Состав и эксплуатационные свойства*, 2013.– 144 с.
2. *ГОСТ 32511-2013 Топливо дизельное евро.*
3. *ГОСТ Р 52368-2005 Топливо дизельное евро.*

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ БЕНЗИНА ПРИ ГИДРООЧИСТКЕ ЛЕГКОГО АТМОСФЕРНОГО ГАЗОЙЛЯ

Е.П. Коткова, Н.И. Кривцова, Е.В. Францина
 Научный руководитель – д.т.н., профессор Э.Д. Иванчина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kotkovaelena@mail.ru*

В настоящее время наблюдается тенденция увеличения потребления моторных топлив при одновременном снижении потребления сырой нефти. Требования, предъявляемые к моторным топливам, ужесточаются. Это ставит перед исследователями задачу усовершенствования технологии вторичного процесса облагораживания нефтепродуктов – гидроочистки [1].

Для повышения эффективности результатов гидроочистки дизельных фракций сегодня ведутся исследования по разработке новых рецептур смешения сырья процесса [2]. К сырью гидроочистки среднестиллятных фракций добавляют более легкие фракции, продукты термических процессов, нефтяные и растительные масла [3].

В лабораторных условиях был проведен эксперимент по исследованию влияния состава сырья на степень гидроочистки. Эксперимент был проведен на установке, предназначенной для исследования процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме. Установка включает в себя три блока: блок распределения водорода и исходного сырья, реакционный блок, блок разделения продукта.

В качестве сырья процесса использовалось смесевое сырье, состоящее из фракции легкого атмосферного газойля (АГ) с общим содержанием серы 0,699 % масс. и бензиновой фракции (БФ) с содержанием серы 0,003 % масс.

В ходе эксперимента было исследовано влияние добавки бензина к фракции легкого атмос-

Таблица 1. Результаты гидроочистки фракции атмосферного газойля с бензиновой фракций (Т=340 °С, Н₂/сырьё=350/1, Р=3,5МПа, ОСПС=2 ч⁻¹)

Смесь фракций	Содержание в исходной смеси, % масс.			Содержание в гидрогенерате, % масс.			Степень гидроочистки, %
	Серы	Насыщ. УВ	Аром. УВ	Серы	Насыщ. УВ	Аром. УВ	
100 % АГ	0,699	58,38	31,53	0,061	59,31	26,39	91,3
95 % АГ + 5 % БФ	0,674			0,049			92,5
85 % АГ + 15 % БФ	0,668	64,44	26,34	0,045	67,01	22,23	93,3
75 % АГ + 25 % БФ	0,621			0,042			93,3

ферного газойля различного процентного соотношения.

Экспериментально установлено, что оптимальными параметрами процесса гидроочистки легкого атмосферного газойля являются следующие технологические условия: $T=340^{\circ}\text{C}$, $H_2/\text{сырьё}=350/1$, $P=3,5$ МПа, $\text{ОСПС}=2$ ч⁻¹. Повышение температуры выше 340°C не оказывает значительного влияния на состав гидрогенизата и степень удаления серы. При $\text{ОСПС } 2$ ч⁻¹ достигается наилучшая степень гидроочистки при прочих равных условиях.

Результаты гидроочистки смеси атмосферного газойля и бензиновой фракции приведены в таблице 1.

Список литературы

1. Rana M.S., Ancheyta J., Sahoo S.K., Rayo P. // *Catal. Today*, 2014.– P.97–105.
2. Кривцова Н.И., Кривцов Е.Б., Иванчина Э.Д., Головкин А.К. Кинетические закономерности гидрообессеривания дизельной фракции // *Фундаментальные исследования*, 2013.– №8–3.– С.640–644.
3. Солманов П.С., Максимов Н.М., Еремина Ю.В., Жилкина Е.О., Дряглин Ю.Ю., Томина Н.Н. Гидроочистка смесей дизельных фракций с бензином с легким газойлем коксования // *Нефтехимия*, 2013.– Т.53.– №3.– С.199–202.

ЭКОНОМИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

М.К. Кунц

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.Ю. Шевченко

Алтайский государственный аграрный университет 656049, Россия,
г. Барнаул, пр. Красноармейский 98, alfarr64@mail.ru

Представляемая работа посвящена экономико-математическому моделированию химической технологии термического процесса пиролиза углеводородного сырья.

Термический пиролиз – это процесс разложения углеводородов (УВ), протекающий в трубчатых печах при высоких температурах $700\text{--}900^{\circ}\text{C}$ с добавлением водяного пара. Основные товарные продукты – этилен и пропилен. Промышленный блок печей, работающих параллельно на различном углеводородном сырье, где происходит процесс пиролиза, составляет основной узел производства [1].

Целью представляемой работы является продолжение разработки моделирующей системы промышленного производства термического процесса пиролиза углеводородного сырья.

Наилучшие результаты гидроочистки были получены при добавлении к фракции атмосферного газойля 5 % об. бензиновой фракции. Общее содержание серы в гидрогенизате в этом случае снижается с 0,061 до 0,049 % масс. в сравнении с результатами гидроочистки фракции атмосферного газойля без добавок. Дальнейшее разбавление бензиновой фракцией (до 25 % об.) не приводит к существенному увеличению степени гидроочистки. При добавлении к атмосферному газойлю бензиновой фракции содержание серы и ароматических углеводородов в гидрогенизате заметно снижается, а доля насыщенных углеводородов повышается.

Развитие работ по математическому моделированию данной химической технологии проводится в нескольких направлениях:

Во-первых, разработка моделей других узлов или подразделений промышленного производства пиролиза и добавление их к уже ранее разработанной [1–3] компьютерной информационно-моделирующей системе основного узла процесса пиролиза углеводородов.

Во-вторых, разработка моделей для более современных и мощных пиролизных печей, таких, как печи со змеевиками типа SRT-VI.

В-третьих, разработка экономико-математической модели производства.

Моделирующая система химического производства процесса пиролиза углеводородов должна включать математическое описание всех узлов химической технологии: узла пиролиза

УВ, узла компримирования пирогаза, узла газоразделения и др.

Моделирующая система основного узла пиролиза, разработанная [1–3] в виде компьютерной информационно-моделирующей системы (ИМС), базируется на детерминированных моделях. Такие модели учитывают физико-химическую сущность процесса, а потому, чувствительны к изменению покомпонентного состава сырья и режимных параметров. ИМС включает библиотеки моделей кинетики пиролиза газообразного сырья и жидкого сырья, а также моделей печей типа SRT-I–SRT-IV. Апробация моделей печей и проводимые исследования выполнялись для печей типа SRT-I и SRT-II.

Развитие современных печей SRT («Short Resedens Time» фирмы «Lummus») идет в сторону увеличения степени разветвленности. Такие тенденции наблюдаются во многих ведущих зарубежных и российских фирмах. Для разработки математической модели печи пиролиза со змеевиком типа SRT-VI будем использовать данные завода этилен «Нижекамскнефтехим».

Известно, что в октябре 2018 г. на заводе «Нижекамскнефтехим» состоялся ввод в промышленную эксплуатацию новых печей пиролиза типа SRT-VI. Они могут работать как на газовом сырье (пропане и бутане), так и на прямом бензине. Новые печи типа SRT-VI обладают более высокой мощностью и селективностью [4].

Список литературы

1. Шевченко И.Ю. // *Вестник Алтайской науки*, 2015.– Вып.2 (24).– С.39–43.
2. Зеленко И.Ю. Дис. ... канд. техн. наук.– Томск: Томский политехнический университет, 1999.– 150 с.
3. Шевченко И.Ю. // *Вестник Алтайского государственного аграрного университета*, 2014.– №12 (122).– С.146–150.
4. *Нижекамскнефтехим (НКНХ) сможет нарастить переработку жидкого сырья с запуском новых печей пиролиза.*– [Электронный ресурс]. URL: <http://www.rupec.ru/news/39103/>.

За основу модели печи SRT-VI будем использовать модель печи SRT-II, которая подробно описана в работах [1–3]. Учитывая конструктивные особенности печи пиролиза, она представлена как модель политропического реактора идеального вытеснения [2].

Экономико-математическая модель (ЭММ) предназначается для определения оптимальной структуры производства и решения управленческих задач. Для этого выбираются критерии оптимальности (Z) и формируется система ограничений. Так, прибыль (Pr) от реализации всей товарной продукции описывается выражениями:

$$Z_{\max} = Pr = D - 3m,$$

$$D = \sum_{i=1}^n (C_i \cdot X_i), \quad 3m = \sum_{i=1}^n (Cm_i \cdot X_i)$$

где Z_{\max} – целевая функция; D – суммарный доход от реализации всей товарной продукции; C_i – цена реализации 1 ед. продукции (руб. за 1 т); X_i – объем выпускаемой продукции (т); i, n – вид продукции (этилен, пропилен и др.); $3m$ – суммарные затраты на производство и реализацию всей продукции; Cm_i – себестоимость на 1 ед. продукции (руб. на 1 т).

Таким образом, добавление новых моделей в ИМС пиролиза УВ позволит оперативно и эффективно решать сложные производственные задачи.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА РЕГЕНЕРАТОРА В ПРОЦЕССЕ ЦЕОФОРМИНГ

А.В. Лещик

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ms.leshchik7@mail.ru

Цеолитный катализатор КН-30 используется для получения высокооктановых компонентов бензинов из прямогонных бензиновых фракций, с низким октановым числом. Недостатком является относительно малый пробег между регенерациями, что требует организации двух параллельных технологических схем; такой подход существенно удорожает процесс.

Одно из возможных решений проблемы – организация процесса в движущемся слое с непрерывной регенерацией катализатора.

Целью работы было теоретическое и экспериментальное исследование процесса регенерации, разработка математической модели реактора регенерации; оптимизация технологических и конструктивных параметров.

В качестве исходного материала был взят катализатор КН-30 с содержанием кокса и его прекурсоров в количестве 12 % масс. На установке проточного типа выполнены эксперименты по удалению прекурсоров и выжигу кокса, после чего проведены исследования активности восстановленного катализатора по сравнению со свежим и частично закоксованным.

Разработана математическая модель процесса регенерации, выполнена оптимизация температуры, давления и подачи воздуха в аппарат. По результатам оптимизации подобрана конструкция регенератора, сделаны поверочный и конструктивно-механический расчеты.

Список литературы

1. Кузнецов А.А. // *Расчеты процессов и аппаратов нефтеперерабатывающей промышленности.* – М., изд. «Химия», 1974. – 344 с.
2. Суханов В.П. *Каталитические процессы в нефтепереработке.* – М., Гостоптехиздат, 1963. – 272 с.
3. Эмирджанов Р.Т. *Основы расчета нефтезаводских процессов и аппаратов.* – Баку. Азнефтеиздат, 1956. – 423 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ И РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Д.Н. Логачева, К.Б. Кривцова

Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, logacheva_dasha@list.ru

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является вовлечение тяжелого сырья в процесс переработки. Для более эффективного выхода светлых фракций используют различные деструктивные методы такие, как гидрокрекинг, каталитический и термический крекинг, воздействие на сырьё внешних источников энергии разной природы и т.д. [1]. Но такие методы затруднительны из-за высокого содержания в нефти высокомолекулярных соединений – смол и асфальтенов. Смолисто-асфальтовая

часть в своем составе содержит металлы и гетероатомные соединения, которые являются каталитическими ядами. Также из-за их высокой молекулярной массы смолы и асфальтены склонны к конденсации и коксообразованию, что затрудняет использование традиционных процессов переработки тяжелых остатков. В связи с этим в настоящее время наиболее актуальными становятся новые нетрадиционные методы переработки: использование плазмы, озонлиз,

электромагнитное воздействие на реакционную смесь и использование биомасс [2].

В качестве объектов исследования были выбраны мазут тяжёлой нефти и нерафинированное подсолнечное масло (НПМ) в количестве 2 % мас. Мазут содержит высокое количество парафиновых углеводородов из-за чего не может быть использован для последующей переработки, а высокое содержание смол и большая вязкость затрудняет его применение в качестве топочного мазута. Выбор НПМ обусловлен наличием двойных связей в структуре жирных кислот, которые обладают реакционной способностью и тем самым блокируют реакции рекомбинации высокомолекулярных радикалов, которые получают при разрушении смолисто-асфальтовых веществ [3], что в свою очередь позволяет снизить образование асфальтенов и кокса.

Для того чтобы иметь представления о продуктах превращения мазута сначала проводили крекинг без добавления масла. Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см³, 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. 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 тяжёлой нефти с добавкой НПМ в количестве 2 % мас. при тех же условиях. Затем, для газообразных продуктов проводился хроматографический анализ с помощью хроматографа Кристалл-5000. Наблюдалась тенденция к увеличению выхода алканов и алкенов C₁-C₅, а также увеличения концентрации CO₂, что подтверждает механизм разложения НПМ в ходе процесса крекинга, а также разрушение смолисто-асфальтовых веществ.

Состав жидких продуктов крекинга определяли с помощью вещественного анализа. Результаты можно увидеть в таблице 1.

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 деструкцией НПМ, которое блокирует образование высокомолекулярных соединений. 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: Автореферат. Дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук.* – М.: 2015. – 5 с.
2. Морозов М.А. *Термокаталитические превращения тяжелого углеводородного сырья в присутствии добавок на основе кобальта и карбида вольфрама Автореферат. Дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук.* – Томск: 2019. – 7 с.
3. Kopytov M.A., Boyar S.V., Golovkob A.K. *Thermal conversion of petroleum residue in the presence of vegetable oil // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures, 2018.* – v. Number 2051. – P.1.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГЕНЕТИЧЕСКОГО МЕТОДА

Е.А. Лось

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

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

В мире с каждым годом растут продажи автомобилей с бензиновым двигателем. За 2018 год было продано 91 % автомобилей с бензиновым двигателем, на машины с дизельным двига-

телем приходится 7 % и на электромобили лишь 2 % [1]. В связи с этим увеличивается спрос на соответствующий стандартам и достаточно де-

Таблица 1. Результаты расчета бензина с октановым числом 92

	92		
ОЧИ	92	92,3	92,3
ДНП	63	77,07	77,3
Бензол, % масс.	1	1	1
Ароматика, % масс.	35	34,98	35
Олефины, % масс.	8,53	9,09	8,76
Сера, % масс.	0,001	0,001	0,001
ОЧМ	85	85	86
Себестоимость	17959	18066	18136

шевый бензин. Следовательно, встаёт вопрос о моделировании процесса компаундирования.

Если рассматривать мировой рынок потребления, то в США за 2017 год расход данного вида топлива составил 9326,59 тыс. баррелей в день, а за 2018 год 9328,98 тыс. баррелей в день [2]. В связи с падением реальных доходов граждан России спрос на бензин снижается [3]. Наиболее рациональным решением является отправлять бензин на экспорт, так как в большинстве стран спрос на данный вид топлива растет с каждым годом [3].

С помощью программы «Compaunding» с использованием генетического метода были рассчитаны различные варианты бензинов с октановыми числами: 92, 95, 98. Были рассмотрены характеристики полученных бензинов и выявлены наилучшие результаты. Характеристики для каждого типа бензина представлены в таблице.

Характеристики, представленные в таблице, незначительно отличаются друг от друга, и все они соответствуют нормам. Снижение же себестоимости является плюсом.

Список литературы

1. *autoshas.ru* [электронный ресурс]. URL: <https://goo.su/0j5p> (дата последнего обращения: 15.02.2020).
2. *TheGlobalEconomy* [электронный ресурс]. URL: <https://goo.su/0j5P> (дата последнего обращения: 15.02.2020).

Таблица 2. Результаты расчета бензина с октановым числом 95

	95		
ОЧИ	95,5	95,4	95,5
ДНП	69,83	63,52	64,91
Бензол, % масс.	0,95	0,99	1
Ароматика, % масс.	34,9	35	35
Олефины, % масс.	6,36	8,01	8,64
Сера, % масс.	0,001	0,001	0,001
ОЧМ	89	88	88
Себестоимость	20508	21036	21089

Таблица 3. Результаты расчета бензина с октановым числом 98

	98		
ОЧИ	98,5	98,5	98,5
ДНП	82,07	82,91	82,88
Бензол, % масс.	0,94	0,96	0,96
Ароматика, % масс.	34,99	35	35
Олефины, % масс.	4,4	4,47	4,47
Сера, % масс.	0,001	0,001	0,001
ОЧМ	91	91	91
Себестоимость	23381	23648	23661

Бензин представленный в 1 колонке таблицы 2 обладает, более низким содержанием олефинов и низкой себестоимостью. Другие же характеристики данного бензина не отличаются от более дорогих аналогов.

В таблице 3 у бензинов характеристики схожи и находятся в допустимых пределах. При этом, себестоимость снижается.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №18-73-00086).

3. *Neftegas* [электронный ресурс]. URL: <https://goo.su/0J5p> (дата последнего обращения: 15.02.2020).

ВЛИЯНИЕ СИНЕРГЕТИЧЕСКИХ И АНТАГОНИСТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ НА ВОСПЛАМЕНЯЕМОСТЬ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ ПРИ ВВЕДЕНИИ ЦЕТАНОПОВЫШАЮЩЕЙ ПРИСАДКИ

М.В. Майлин, Е.В. Францина
Научный руководитель – к.т.н., н.с. Е.В. Францина

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, maylin_max@mail.ru*

Цетановое число дизельного топлива является величиной неаддитивной, т.е. цетановое число смеси углеводородов не равно сумме цетановых чисел индивидуальных углеводородов с учетом их массовых долей. Также при вовлечении цетаноповышающей присадки различной концентрации отмечается отсутствие корреляционных зависимостей прироста цетанового числа от концентрации присадки [1]. Причиной отклонения от аддитивности являются межмолекулярные взаимодействия между углеводородами дизельной фракции и вовлекаемыми в процесс компаундирования присадками. Количественной оценкой межмолекулярных взаи-

модействия в данной работе рассматривались термодинамические и энергетические свойства индивидуальных углеводородов и комплексов углеводород-присадка.

Для образцов дизельной фракции было оценено влияние концентрации цетаноповышающей присадки на значение цетанового числа. В табл. 1 приведен групповой состав всех образцов дизельных фракций. В табл. 2 приведены значения цетановых чисел дизельных фракций в зависимости от концентрации цетаноповышающей присадки.

Как видно из табл. 2 наибольшим цетановым числом обладает образец №3, для которого

Таблица 1. Групповой состав дизельных фракций

Углеводороды, % мас.	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец №6	Образец №7
Парафины	59,15	63,22	69,32	53,05	62,76	52,63	51,01
н-Парафины	32,51	37,17	44,92	30,04	39,46	32,09	27,09
изо-Парафины	26,64	26,04	24,40	23,00	23,30	20,54	23,93
Нафтены	14,65	18,25	9,88	22,81	8,59	29,16	35,87
Ароматика	26,21	18,53	20,81	24,15	28,64	18,20	13,10
Всего	100	100	100	100	100	100	100

Таблица 2. Значения цетановых чисел дизельных фракций в зависимости от концентрации присадки

Концентрация присадки, % об.	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец №6	Образец №7
	ЦЧ	ЦЧ	ЦЧ	ЦЧ	ЦЧ	ЦЧ	ЦЧ
0,0	51,0	50,0	54,0	51,9	53,5	48,0	47,9
0,1	51,0	50,0	54,1	52,0	54,0	48,5	48,0
0,2	51,0	51,0	54,3	52,0	54,0	49,0	48,0
0,3	52,0	51,0	54,6	52,3	54,3	49,0	49,0
0,4	52,0	51,1	54,8	53,0	54,6	49,0	49,0
0,5	52,0	52,0	55,0	53,0	54,8	50,0	49,0
0,6	52,4	52,0	55,0	53,0	55,0	50,2	50,0
0,7	53,0	52,0	55,0	53,2	55,0	51,0	50,0
0,8	53,0	53,0	54,4	53,7	55,0	51,0	51,0
0,9	53,0	53,0	55,0	54,0	55,0	52,0	51,0
1,0	53,4	53,0	55,0	54,2	55,0	52,0	51,3
ΔЦЧ	2,4	3,0	1,0	2,3	1,5	4,0	3,4

согласно табл. 1 наблюдается наибольшее содержание парафинов (69,32 % мас.) и н-парафинов (44,92 % мас.). Поскольку энергия взаимодействия «н-парафин---присадка» наибольшая (56,8 кДж/моль по сравнению с отрицательными значениями для остальных групп углеводородов), следовательно, наименьшая концентрация вовлекаемой присадки должна увеличивать цетановое число тех дизельных фракций, в которых содержание н-парафинов наибольшее. Характеристикой, позволяющей описать данную эффект, является приемистость углеводородов дизельного топлива к цетаноповышающей присадке.

При концентрации присадки, равной 0,1–1,0 % об. максимальный прирост цетанового числа наблюдается у образцов №2, 6, 7 (табл. 2). Для образцов №2, 6 и 7 содержание н-парафинов составляет от 32 до 37 % масс. (табл. 1), следо-

вательно, высокое значение энергии взаимодействия «н-парафин-присадка» подтверждает факт хорошей приемистости парафинистого дизельного топлива к цетаноповышающей присадке даже при минимальных концентрациях.

Для образцов №6 и 7 содержание парафинов намного меньше, чем для образца №2 (табл. 1), однако также наблюдается значительный прирост цетанового числа при значениях присадки от 0,1 до 1,0 % об. Данный эффект можно объяснить тем, что общее содержание парафинов (сумма н-парафинов и изо-парафинов) больше, чем сумма ароматических и нафтеновых углеводородов, так как энергия взаимодействия ароматических и нафтеновых углеводородов имеют максимально отрицательные значения, что также подтверждает их плохую приемистость к цетаноповышающей присадке.

Список литературы

1. Любименко В.А. Молекулярное моделирование и квантово-химические расчеты в изучении процессов нефтепереработки и не-

фтехимии: Дис. на соиск. уч. степ. док. хим. наук.– М.: РГУ им. Губкина, 2015.– 324 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ И СУЛЬФИРОВАНИЯ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

В.Ю. Малецкий, И.М. Долганов, А.А. Солопова
Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dolganovim@tpu.ru

На данный момент спрос на моющие средства синтетического происхождения набирает обороты. Основными компонентами, из которых изготавливают данные средства, являются линейные алкилбензолы (ЛАБ) – они составляют третью часть ингредиентов, из которых изготавливают моющие средства во всем мире. Востребованность линейных алкилбензолов объясняется тем, что они не наносят вред окружающей среде и совершенно безопасны для экологии. Один из самых распространенных компонентов используемых для производства моющих средств получаемых из линейных алкилбензолов является алкилбензолсульфокислота (АБСК). На производстве, АБСК получают в многотрубном пленочном реакторе, в котором линейный алкилбензол сульфидруется ангидридом серной кислоты [1].

Но при получении АБСК возникает ряд различных задач. В отделении химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Томского политехнического университета разра-

Таблица 1. Характеристики многотрубных реакторов и режимов протекающих в них

Количество трубок n	120	40
Диаметр трубки d, м	0,025	0,043
Объем трубного пространства V, м	0,353	0,353
Площадь поверхности S, м ²	56,52	32,63
Время контакта τ, с	27,65	19,31
Толщина пленки δ, мм	0,57	0,69
V ЛАБ, м ³ /сек	9,53 • 10 ⁻⁶	2,86 • 10 ⁻⁵
Re пленки	96,0	166,3
Re газа	1,05 • 10 ⁵	1,85 • 10 ⁵

Таблица 2. Влияние конструкции реактора на продолжительность работы

Цикл	1 (17.10–03.11)		2 (18.11–09.12)	
	Количество трубок	120	40	120
Продолжительность, сутки	18	27	22	32
Концентрация высоковязкого компонента приходящая на последний день, % масс.	0,021	0,021	0,024	0,024

ботана программа, которая решает такие задачи, как: проведение типовых расчетов состава выходных потоков, определение сроков межпромывочных циклов реактора сульфирования или других выходных параметров при указанных составах сырья и технологических параметрах [2].

В данной программе был произведен расчет для подбора оптимального количества трубок и времени пребывания сырья в реакторе, для определения оптимальной конструкции многотрубного пленочного реактора сульфирования, с целью увеличения межпромывочных циклов. На современных производствах алкилбензолсульфонокислоту получают в многотрубных реакторах со 120 трубками, но в данной программе был произведен расчет при котором оптимальным количеством трубок является 40.

По выполненной работе сделаны следующие выводы:

Как видно из таблицы 2, в реакторе с 40 трубками высоковязкий компонент накапливается медленнее и соответственно период работы увеличивается: в первом цикле произошло увеличение на 9 суток, а во втором на 10 суток. При этом с увеличением диаметра трубок площадь поверхности контакта уменьшается, и, как следствие, объемный расход жидкости, приходящийся на одну трубку реактора, возрастает, что ведет к увеличению толщины пленки и линейной массовой плотности орошения, вследствие чего увеличивается средняя скорость течения пленки жидкости, критерий Рейнольдса увеличивается. При увеличении критерия Рейнольдса происходит рост диффузии, что способствует снижению накопления высоковязкого компонента.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №19-73-00029.

Список литературы

1. Шнидорова Н.О., Долганова И.О., Долганов И.М., Кочегурова Е.А. Создание компьютерной моделирующей системы процесса алкилирования со схемой превращения различного уровня детализации // Известия ТПУ, 2010.– №5.– 57–61 с.
2. Dolganova I.O., Dolganov I.M., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. Alkylaromatics in Detergents Manufacture: Modeling and Optimizing Linear Alkylbenzene Sulfonation. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2018.– 21(1).– 175–184.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ ЦЕОФОРМИНГА n-ГЕКСАНА

К.Э. Марданов, И.А. Богданов

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kapantmar8@mail.ru

Для производства компонентов моторного топлива высоких экологических классов необходимо уменьшение содержания в них ароматических углеводородов и увеличение содержания углеводородов изостроения, также повышающих октановое число топлива.

Данный эффект может быть достигнут путем применения цеолитных катализаторов, содержащих кислотные активные центры, ускоряющие реакции изомеризации и способные в нестандартных условиях проведения процесса препятствовать протеканию реакций аромати-

Таблица 1. ТДХ некоторых реакций с образованием бензола

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль • К	ΔG , кДж/моль
1	2 пентен = бензол + этан + 2 метан	-126,73	165,66	-234,08
2	пентен + этен + пропен = бензол + этан + 2 метан	-222,00	40,01	-247,93
3	пентен + 2 пропен = бензол + 2 этан + метан	-202,23	33,24	-223,76
4	пентен + 3 этен = бензол + пропан + 2 метан	-330,93	-63,41	-289,85
5	пентен + пропен + бутен = бензол + 3 этан	-196,16	39,92	-222,03
6	пентен + 2 этен + пропен = бензол + бутан + 2 метан	-318,19	-77,39	-268,04
7	2 пентен + пропен = бензол + 2 этан + пропен	-196,12	48,69	-227,67
8	пентен + 4 этен = бензол + 2 пропан + метан	-420,10	-173,60	-307,60
9	пентен + 3 пропен = бензол + бутан + 2 этан	-278,64	-90,94	-219,71
10	пентен + 3 этен + пропен = бензол + бутан + пропан + метан	-407,35	-187,59	-285,79
11	пентен + 2 пропен + бутен = бензол + гексан + этан + метан	-286,14	-99,34	-221,77
12	пентен + 5 этен = бензол + 3 пропан	-509,26	-283,80	-325,35
13	2 пентен + 2 пропен = бензол + гексан + 2 этан	-278,89	-91,53	-219,58
14	пентен + 4 этен + пропен = бензол + бутан + 2 пропан	-496,51	-297,79	-303,55

Таблица 2. ТДХ некоторых реакций с образованием толуола

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль • К	ΔG , кДж/моль
1	2 пентен = толуол + 3 метан	-141,08	175,4	-254,74
2	пентен + пропен + этен = толуол + 3 метан	-236,35	49,76	-268,59
3	пентен + 2пропен = толуол + этан + 2 метан	-216,58	42,98	-244,43
4	пентен + 3 этен = толуол + этан + 2 метан	-338,08	-54,63	-302,68
5	пентен + бутен + пропен = толуол + 2 этан + метан	-210,51	49,66	-242,69
6	пентен + пропен + 2 бутен = толуол + пропан + 2 метан	-325,51	-60,44	-286,34
7	2 пентен + пропен = толуол + 3 этан	-203,26	57,47	-240,50
8	пентен + 4 этен = толуол + бутан + 2 метан	-434,27	-172,03	-322,79
9	пентен + 3 пропен = толуол + бутан + этан + этан	-292,99	-81,20	-240,38
10	пентен + пропен + 3 этен = толуол + 2 пропан + этан	-414,67	-170,64	-304,10
11	пентен + бутен + 2 пропен = толуол + бутан + 2 этан	-286,93	-74,52	-238,64
12	пентен + 5 этен = толуол + бутан + пропан + этан	-523,43	-282,23	-340,55
13	2 пентен + 2 пропен = толуол + гексан + этан + метан	-293,24	-81,79	-240,24
14	пентен + пропен + 4 этен = толуол + 3 пропан	-503,83	-280,83	-381,85

зации [1]. Для производства высокооктановых компонентов бензинов с низким содержанием ароматических углеводородов используется процесс цеоформинг.

Основную долю ароматических углеводородов входящих в состав продуктов процесса цеоформинг составляют бензол, толуол и ксилол.

Поэтому целью данной работы является оценка термодинамической вероятности протекания реакций образования именно этих ароматических углеводородов в условиях проведения цеоформинга n-гексана.

Для процесса цеоформинг свойственно протекание реакций перераспределения водорода в олефинах, образовавшихся в ходе крекинга, с получением ароматических углеводородов.

С использованием программного пакета Gaussian (GaussianView 3.0) [2] были рассчитаны термодинамические характеристики (ТДХ) веществ и реакций их образования.

Расчет был осуществлен для реакций образования бензола, толуола и ксилола, путем перераспределения водорода в олефинах при условиях реализации процесса цеоформинг –

Таблица 3. ТДХ некоторых реакций с образованием о-ксилола

№	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль • К	ΔG , кДж/моль
1	пентен + 2 пропен = о-ксилол + 3 метан	-230,62	22,00	-244,88
2	пентен + 3 этен = о-ксилол + 3 метан	-352,12	-75,60	-303,13
3	пентен + пропен + бутен = о-ксилол + этан + 2 метан	-224,56	28,68	-243,14
4	пентен + 2 этен + пропен = о-ксилол + этан + 2 метан	-332,35	-82,38	-278,97
5	2 пентен + пропен = о-ксилол + 2 этан + метан	-217,31	36,49	-240,95
6	пентен + 4 этен = о-ксилол + пропан + 2 метан	-441,21	-185,80	-320,89
7	пентен + 3 пропен = о-ксилол + 3 этан	-292,8	-95,93	-230,64
8	пентен + 3 этен + пропен = о-ксилол + бутан + 2 метан	-428,54	-199,79	-299,08
9	пентен + 2 пропен + бутен = о-ксилол + пропан + 2 этан	-293,94	-88,29	-236,73
10	пентен + 5 этен = о-ксилол + пентан + 2 метан	-536,83	-307,05	-337,86
11	2 пентен + 2 пропен = о-ксилол + бутан + 2 этан	-293,73	-87,69	-236,90
12	пентен + 4 этен + пропен = о-ксилол + бутан + пропан + метан	-517,70	-309,98	-316,83

температуре 375 °С (648 К) и давлении 25 атм. (2,5 МПа).

Список некоторых реакций и полученные ТДХ представлены в таблицах 1–3.

Полученные результаты показывают, что протекание всех представленных реакций термодинамически возможно ($\Delta G < 0$).

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.

Список литературы

1. Ахмедова Х.В., Дадашева С.С., Мамедов С.Э. и др. Превращение прямогонной бензиновой фракции на высококремнеземном цеолите // *Химия и технология топлив и масел*, 2016.– №3(595).– С.28–31.
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., 2000.– 19 с.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ВЕРОЯТНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ КРЕКИНГА n-ПАРАФИНОВ В УСЛОВИЯХ ПРОВЕДЕНИЯ ЦЕОФОРМИНГА СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА

К.Э. Марданов, И.А. Богданов

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kapahtar8@mail.ru

При подготовке нефти и газа образуется побочный продукт – стабильный газовый конденсат (СГК). На сегодняшний день его используют нерационально – смешивают с товарной нефтью для улучшения её реологических свойств, хотя требуются значительные материальные и временные затраты на извлечение СГК, кроме того СГК является ценным и качественным углеводородным сырьем.

Возможность переработки СГК в товарные топлива, в том числе бензин, с использованием цеолитных катализаторов является перспективным направлением развития нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.

На цеолитных катализаторах в первую очередь протекают реакции крекинга, поэтому целью данной работы является оценка термодинамической вероятности протекания реакций

Таблица 1. Термодинамические характеристики некоторых реакций крекинга н-пентана

№	Температура, °С	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль • К	ΔG , кДж/моль
1	325	н-пентан = метан + бут-1-ен	77,24	126,68	1,48
2		н-пентан = метан + бут-2-ен	65,06	123,00	-8,49
3		н-пентан = этан + пропилен	83,39	133,49	3,56
4		н-пентан = пропан + этилен	95,96	127,69	19,60
5	375	н-пентан = метан + бут-1-ен	76,91	120,38	-1,10
6		н-пентан = метан + бут-2-ен	64,80	116,07	-10,41
7		н-пентан = этан + пропилен	82,99	126,99	0,70
8		н-пентан = пропан + этилен	95,53	126,97	13,26
9	425	н-пентан = метан + бут-1-ен	76,51	125,57	-11,13
10		н-пентан = метан + бут-2-ен	64,33	121,87	-20,74
11		н-пентан = этан + пропилен	82,51	132,14	-9,73
12		н-пентан = пропан + этилен	95,08	126,33	6,90

Таблица 2. Термодинамические характеристики некоторых реакций крекинга н-гексана

№	Температура, °С	Реакция	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль • К	ΔG , кДж/моль
1	325	н-гексан = метан + пент-1-ен	77,00	125,31	2,07
2		н-гексан = метан + пент-2-ен	65,93	128,31	-10,80
3		н-гексан = этан + бут-1-ен	84,34	133,25	4,65
4		н-гексан = этан + бут-2-ен	72,16	129,57	-5,32
5		н-гексан = пропан + пропилен	83,20	140,90	-1,05
6		н-гексан = бутан + этилен	95,93	126,90	20,05
7	375	н-гексан = метан + пент-1-ен	76,67	124,77	-4,18
8		н-гексан = метан + пент-2-ен	76,67	124,77	-4,18
9		н-гексан = этан + бут-1-ен	83,92	132,58	-1,99
10		н-гексан = этан + бут-2-ен	71,77	134,52	-15,40
11		н-гексан = пропан + пропилен	82,78	140,22	-8,09
12		н-гексан = бутан + этилен	95,52	126,23	13,72
13	425	н-гексан = метан + пент-1-ен	76,27	124,21	-10,43
14		н-гексан = метан + пент-2-ен	65,18	127,16	-23,57
15		н-гексан = этан + бут-1-ен	83,45	131,88	-8,60
16		н-гексан = этан + бут-2-ен	71,26	128,18	-18,21
17		н-гексан = пропан + пропилен	82,30	139,51	-15,07
18		н-гексан = бутан + этилен	95,05	125,54	7,43

крекинга н-парафинов, входящих в состав СГК при различных температурах.

В качестве объекта исследования в работе выбран образец СГК, отобранный с одного из месторождений Западной Сибири. По данным хроматографического анализа в его составе преобладают н-пентан – 16,54 % мас., н-гексан – 11,97 % мас. и н-гептан – 5,17 % мас.

С использованием программного пакета Gaussian (GaussianView 3.0) [1], методом квантово-химических расчетов были рассчитаны

термодинамические характеристики веществ и реакций их образования.

Список некоторых реакций и полученные термодинамические характеристики представлены в таблицах 1, 2.

Проанализировав полученные результаты, можно констатировать, что вероятность протекания реакций крекинга парафиновых углеводородов, приводящих к образованию газообразных продуктов C_2-C_4 , невелика. Это связано с тем, что при сравнительно низкой температуре

325 °С н-пентан и н-гексан в основном подвергаются изомеризации.

Повышение температуры реакции приводит к увеличению скорости протекания реакций крекинга, в результате чего происходит снижения содержания изомеров н-пентана и н-гексана в бензиновой фракции.

Результаты, представленные в таблицах 1, 2 показывают, что при низкотемпературном кре-

кинге нормальных парафинов этилен не образуется. Это объясняется тем, что при относительно низких температурах радикалы с неспаренным электроном при первичном атоме углерода ($R-CH_2$) в меньшей степени подвержены β -распаду [2].

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.

Список литературы

1. *Ochterski J.W. Thermochemistry in Gaussian. Gaussian, Inc., 2000.– 19 с.*
2. *Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов.– Уфа: Гилем, 2002.– 672 с.*

ОБЛАГОРАЖИВАНИЕ НА ЦЕОЛИТЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ

Е.И. Мартьянова, И.А. Богданов
Научный руководитель – аспирант И.А. Богданов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, martyanova.1999@yandex.ru*

Не смотря на увеличение объемов производства дизельного топлива в 2018 году до 77,5 млн. тонн (прирост на 0,6 млн. тонн по сравнению с 2017 годом), доля арктической марки дизельного топлива в структуре производства не превышает 5% [1].

На сегодняшний день самым распространенным методом улучшения низкотемпературных свойств топлива является использование депрессорных присадок, но данный способ не является универсальным, так как эффективность действия присадки зависит от состава топлива. Альтернативным методом является процесс каталитической депарафинизации. Однако необходимость использования в данном процессе катализатора, содержащего благородные металлы и водородосодержащего газа, ограничивает внедрение процесса на малотоннажных нефтеперерабатывающих предприятиях. Поэтому перспективным видится разработка процессов облагораживания дизельных фракций на цеолитных катализаторах, без использования водородосодержащего газа.

Авторами работы на лабораторной каталитической установке с использованием цеолитного катализатора марки КН-30 проведен процесс облагораживания прямогонной дизельной фракции. Процесс проводился при следующих

технологических параметрах: температура процесса – 375 °С, давление – 0,35 МПа, расход сырья – 0,5 мл/мин.

Целью работы является исследование группового углеводородного состава, низкотемпературных и физико-химических свойств исходной прямогонной дизельной фракции и продукта, полученного в ходе облагораживания на цеолитном катализаторе.

Для определения группового состава был использован анилиновый метод. Результаты определения характеристик прямогонной дизельной фракции и продукта представлены в Таблице. Характеристики полученного продукта сравнили с требованиями стандарта [2].

Из полученных результатов очевидно благоприятное влияние реализованного облагораживания на цеолитном катализаторе на низкотемпературные свойства исходной дизельной фракции. Изменение предельной температуры фильтруемости (ПТФ) составило 46 °С. Это связано с тем, что содержание парафиновых углеводородов в образце уменьшилось примерно в два раза.

Помимо существенно улучшенных низкотемпературных свойств, значения которых после облагораживания позволяют отнести полученный продукт к арктической марке дизельного

Таблица 1. Характеристики исходной дизельной фракции и продукта облагораживания на цеолитном катализаторе

Характеристика		Исходная дизельная фракция	Продукт
Групповой состав	Ароматические	25,55	36,15
	Парафиновые	50,47	23,30
	Нафтеновые	23,98	40,55
Т помутнения		–4	<–70
ПТФ		–5	–51
Т застывания		–16	<–70
Плотность при 15 °С		кг/м ³	836,5
Кинематическая вязкость при 20 °С		мм ² /с	4,148
Содержание серы		мг/кг	3911
			3741

топлива, продукт соответствует требованиям [2] и по другим показателям: значение плотности соответствует требованиям для дизельного топлива зимней, межсезонной и летней марок; значение кинематической вязкости – позволяет отнести продукт к любой марке дизельного топлива. Содержание серы в продукте превышает допустимые в стандарте [2] значения, однако следует отметить, что облагораживание на цеолитном катализаторе позволило снизить содер-

жание серы на 170 мг/кг. Для снижения содержания серы в продукте целесообразно провести гидроочистку, которую можно реализовать как до, так и после процесса облагораживания.

Для получения продукта, соответствующего по плотности требованиям [2] для арктической марки дизельного топлива, необходимо экспериментальное определение оптимальных технологических параметров реализации процесса облагораживания на цеолитном катализаторе.

Список литературы

1. Аналитического центра при Правительстве Российской Федерации, статистический сборник «ТЭК России – 2018». [Электронный ресурс]. – URL: <https://ac.gov.ru/>, Режим доступа: свободный. – Дата обращения: 25.02.2020 г.
2. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. – URL: <http://vsegost.com>, Режим доступа: свободный. – Дата обращения: 25.02.2020 г.

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И ВЕРОЯТНОСТИ РАЗРЫВА СВЯЗЕЙ В МОЛЕКУЛАХ n-ПАРАФИНОВ В ЦЕЛЕВЫХ РЕАКЦИЯХ ГИДРОКРЕКИНГА, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОМЫШЛЕННОМ ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ

Е.Н. Маужигунова, Н.С. Белинская
Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.С. Белинская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, mauzhigunovaekaterina@mail.ru

Ежегодно в общем объеме добываемой нефти происходит увеличение доли тяжелых и высокосернистых нефтей. В связи с особенностями географического положения и климатических условий для России особое внимание

уделяется производству зимних и арктических марок дизельного топлива с требуемыми низкотемпературными свойствами и экологическими характеристиками [2].

Значительное влияние на низкотемпературные свойства дизельного топлива оказывают длинноцепочные парафины нормального строения ($C_{12}-C_{27}$).

В нефтепереработке решение задач по увеличению выхода, состава и качества получаемых продуктов в зависимости от технологических условий ведения процесса и состава сырья осуществляется с применением математических моделей, которые разработаны на основе физико-химических свойств изучаемых процессов [1].

В настоящее время с целью проведения исследования процессов гидропереработки нефтяного сырья разработаны модели, которые основаны на группировке реагирующих компонентов по фракциям [3], а также более подробные модели, которые базируются на агрегировании реагирующих веществ по группам: ароматические углеводороды, парафины и нафтены [2]. Все же данные модели не принимают во внимание реакционную способность *n*-парафинов и распределение их содержания в целевой реакции гидрокрекинга.

В данной работе проведена оценка реакционной способности *n*-парафинов в зависимости от числа атомов в молекуле. Результат данного исследования представлен ниже на рисунке 1.

Исходя из данной зависимости, можно сделать вывод о том, что реакционная способность

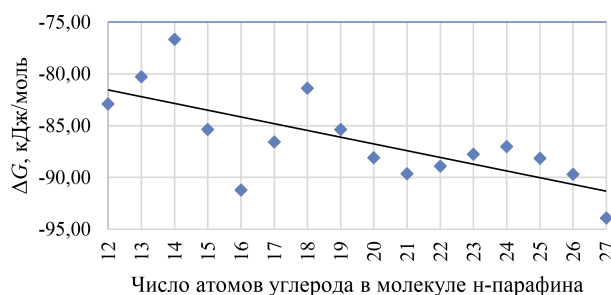


Рис. 1. Оценка реакционной способности *n*-парафинов от числа атомов углерода

n-парафинов прямо пропорциональна числу атомов углерода в молекуле *n*-парафина, то есть с увеличением числа атомов углерода реакционная способность повышается.

Также нами была исследована вероятность разрыва связей в различном положении в молекуле парафинов. Установлено, что с увеличением количества атомов в молекуле парафина наблюдается увеличение реакционной способности парафинов.

Полученные результаты позволят более детально изучить процесс каталитической депарафинизации, прогнозировать низкотемпературные свойства и выход получаемых дизельных азависимости от технологических условий введения процесса и состава сырья, а также оценивать степень дезактивации катализаторов в зависимости от объема переработанного сырья.

Список литературы

1. Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Белозерцева Н.Е. Компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив // Ползуновский вестник, 2019.– №3.– С.99–106.
2. Болдушевский Р.Э., Капустин В.М., Чернышева Е.А., Гуляева Л.А., Груданова А.И., Столоногова Т.И.. Исследование эффектив-

- ности процесса каталитической депарафинизации с использованием цеолитсодержащего катализатора с добавкой железа // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности, 2015.– Т.15.– №4.– С.79–85.
3. Cristian J., Calderón, Jorge Ancheyta. Modeling of CSTR and SPR small-scale isothermal reactors for heavy oil hydrocracking and hydro-treating // Fuel, 2018.– V.216.– P.852–860.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

М.Ю. Межова, М.Н. Чернышов

Научный руководитель – к.т.н., доцент, И.М. Долганов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, тут6@tpu.ru, mnc4@tpu.ru.

Главной целью пиролиза является получение углеводородного газа с высоким содержанием непредельных углеводородов, и в первую очередь этилена.

В промышленных условиях пиролиз УГ происходит при температурах от 800 °С до 900 °С и при давлении близкому к атмосферному. Процесс пиролиза относится к крупномасштабным процессам формирующих крупнотоннажные сырьевые ресурсы большого числа нефтехимических производств. Основные продукты пиролиза, а именно полиэтилен и полипропилен, идут на производство пластических масс и полимеров.

Одной из основных проблем пиролиза является образование побочного продукта – кокса. С отложением кокса увеличивается толщина сечения трубы, что в свою очередь ведёт к увеличению скорости потока газов. Из-за этого фактора уменьшается время контакта, а это приводит к уменьшению выхода продукта. Кокс является плохим теплопроводником, поэтому нужно увеличивать нагревание змеевика. Так как отложение происходит не равномерно, то может возникнуть перенапряжение труб, что в свою очередь может привести к повреждению участка трубы.

Цель научной работы является создание математической модели процесса пиролиза. Для достижения поставленной цели необходимо решить ряд задач:

- 1) Термодинамический анализ и составление формализованной схемы превращения.
- 2) Разработка нестационарной математической модели реактора идеального вытеснения.

С помощью среды программирования Borland Delphi 7 была создана программа, ко-

торая позволяет осуществлять расчет скорости образования и отложения кокса [1].

Расчеты показали, что за период 30 дней толщина слоя кокса составила $6 \cdot 10^{-5}$ м, при этом концентрация кокса в потоке была равна 0,018 моль/л.

Программа позволяет отслеживать температуру, толщину и концентрацию кокса, а также концентрации получаемых продуктов. На рисунке 1 представлена концентрация одного из получаемых продуктов – этилена в зависимости от времени контакта в течение суток.

Все расчетные данные могут быть выгружены в таблицу Excel автоматически, что необходимо для большей наглядности полученных результатов.

Таким образом, в результате проведенных работ была создана компьютерная программа, основанная на математической модели пиролиза УВ, которая учитывает химическую кинетику и гидродинамику и позволяет рассчитывать материальный и тепловой баланс установки.

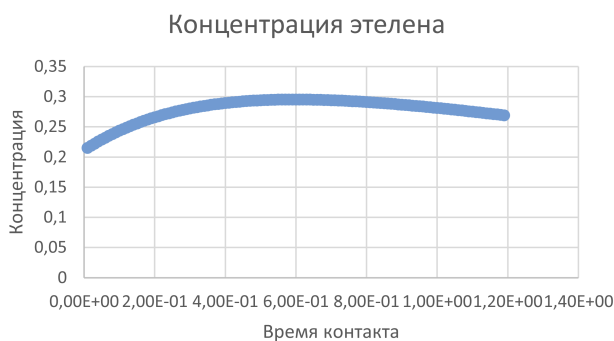


Рис. 1. График концентрации этилена

Список литературы

1. Самедов Ф.А., Морозов А.Ю., Самойлов Н.А., Просочкина Т.Р. // *Нефтехимия*, 2019.– Т.59.– №2.– С.143–151.
2. Жоров Ю.М. *Моделирование физико-химических процессов нефтепереработки и нефтехимии*.– М.: Химия, 1978.– 376 с.
3. Глебов Л.С., Глебова Е.В. // *Нефтехимия*, 2015.– Т.55.– №3.– С.250.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УЗКИХ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИЙ ПРЯМОГОННОЕ ДИЗЕЛЬНОЕ ТОПЛИВО – НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ПРИСАДКА

Я.П. Морозова, И.А. Богданов
Научный руководитель – аспирант И.А. Богданов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, uanatorozovaa@mail.ru*

Применение дизельного топлива (ДТ) неуклонно растет с каждым годом. Наиболее способствует росту потребления ДТ его использование в качестве топлива для работы крупнотоннажных машин и технологического оборудования. Важно отметить также рост потребления именно зимней и арктической марок ДТ, связанный с освоением новых территорий с суровым климатом.

Для достижения требований стандартов [1, 2] самым эффективным и рентабельным способом является введение в ДТ присадок, улучшающих низкотемпературные характеристики. Однако, учитывая механизм действия депрессорных присадок, взаимодействие между углеводородами в составе ДТ и компонентами присадки, может привести к тому, что использование присадки не принесет ожидаемого улучшения низкотемпературных характеристик топлива [3].

Целью работы стало исследование влияния узких дизельных фракций на эффективность действия депрессорной присадки. Для исследования были приготовлены композиции прямогонного ДТ с присадкой (индекс Ad) и различными концентрациями легкой (ЛФДТ) и тяжелой (ТФДТ) дизельных фракций, с пределами выкипания 180–240 °С и 300–360 °С соответственно. Для полученных смесей были определены: температура помутнения (Тп), предельная температура фильтруемости (ПТФ) и температура застывания (Тз), согласно [1, 2]. Результаты определения низкотемпературных свойств композиций представлены в таблицах 1–2.

Из данных, представленных в таблице 1, следует, что добавление ЛФДТ оказывает от-

рицательный эффект на низкотемпературные свойства композиций. Так, Тп и Тз полученных композиций остаются практически неизменными, а ПТФ повышается. Более наглядно прослеживается снижение эффективности действия присадки при добавлении 3 % об. ЛФДТ (ПТФ повысилась на 10 °С).

Из результатов, представленных в таблице 2, видно, что добавление 3 % об. ТФДТ не оказывает влияние на Тз, при этом добавление 5 % об. ТФДТ снижает Тз на 7 °С. Добавления ТФДТ не оказывает влияния на Тп композиций, однако ухудшает ПТФ.

Наблюдаемые эффекты можно объяснить следующим образом: увеличение содержания в топливе легких парафинов при добавлении ЛФДТ откладывает момент образования крупных связанных кристаллических структур, однако при достижении определенной температуры их образование происходит мгновенно и присадка не успевает сработать, образуются структуры, забивающие фильтр (ухудшается ПТФ). Тяжелые парафины начинают кристаллизоваться первыми, что дает присадке возможность сработать раньше, тем самым эффективнее замедлит рост кристаллов и предотвратит застывание топлива (снизить Тз). Однако, увеличение содержания тяжелых парафинов в топливе отрицательно влияет на ПТФ, поскольку их кристаллы изначально больше и быстрее забивают фильтр несмотря на сохранение текучести топлива. Важно также учесть, что при избыточном добавлении ТФДТ присадка будет не способна оказать воздействие на все молекулы парафинов, что приведет к снижению эффективности ее действия.

Таблица 1. Низкотемпературные свойства (добавление ЛФДТ)

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ДТ+Ad	–6	–25	–36
ДТ+3 % об. ЛФДТ+Ad	–6	–15	–36
ДТ+5 % об. ЛФДТ+Ad	–6	–20	–35

Таблица 2. Низкотемпературные свойства (добавление ТФДТ)

Композиция	Тп, °С	ПТФ, °С	Тз, °С
ДТ+Ad	–6	–25	–36
ДТ+3 % об. ТФДТ+Ad	–6	–19	–36
ДТ+5 % об. ТФДТ+Ad	–6	–17	–42

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта №19-48-703025.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия». [Электронный ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200107826> (дата обращения 11.02.2019).
2. ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту». [Электронный ресурс] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/902307833> (дата обращения 11.02.2019).
3. Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. Исследование влияния состава прямогонных дизельных топлив на эффективность действия низкотемпературных присадок // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018.– №11.– С.37–42.

ПРЕВРАЩЕНИЕ СМЕСИ МЕТАН-ПРОПАН В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

Г. Мукушева

Научный руководитель – д.х.н. С.В. Кудряшов

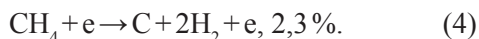
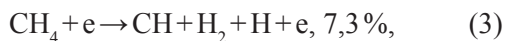
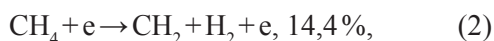
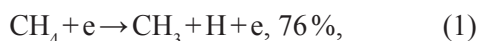
Институт химии нефти СО РАН

634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, mukusheva@ipc.tsc.ru

Настоящее исследование является продолжением работ по превращению метана в плазме барьерного разряда (БР) в присутствии воды [1]. В работе изучен процесс плазмохимического превращения смеси метана и пропана с различным содержанием их в исходной смеси. Продуктами обработки во всех случаях являются водород, газообразные углеводороды C_1-C_4 и жидкие алканы C_5-C_{12} изомерного строения.

На рисунке представлены результаты образования продуктов реакции в зависимости от содержания пропана в исходной смеси. Видно, что увеличение начальной концентрации пропана в исходной смеси сопровождается ростом содержания газообразных олефинов и жидких углеводородов в продуктах реакции, снижается количество молекулярного водорода и алканов C_2-C_4 .

Согласно литературным данным [2], диссоциация электронно-возбужденной молекулы метана проводит к образованию частиц:



Диссоциация пропана [3] под действием электронного удара приводит к более широкому набору соединений и радикалов:

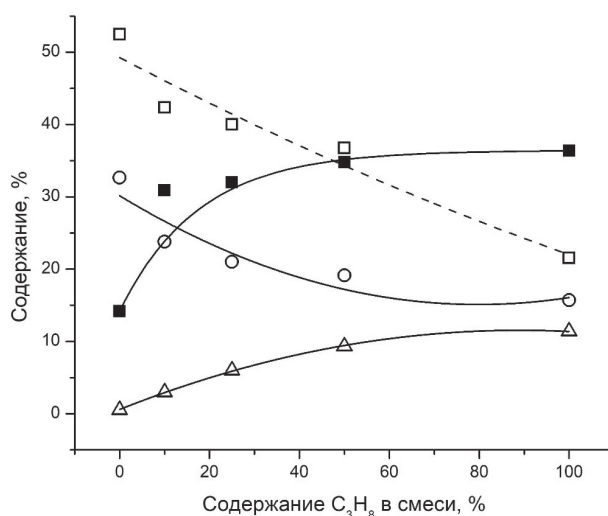
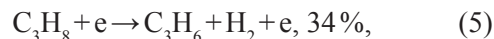


Рис. 1. Групповой состав продуктов реакции в зависимости от начальной концентрации пропана в смеси пропан-метан-вода: □ – H_2 , ○ – алканы C_2-C_4 , △ – этилен и пропилен, ■ – алканы (C_5-C_{12})



Видно, что в случае пропана, водорода образуется значительно меньше (реакции 5, 8). Наблюдается образование значительных количеств этилена и пропилена по реакциям (5) и (6), что приводит к расходу атомарного водорода в реакциях их гидрирования, например:



Приведенный набор реакций хорошо объясняет изменение концентраций водорода и га-

зообразных олефинов при превращении смеси метан-пропан-вода в БР.

Превращение углеводородных газов в БР с использованием воды позволяет избежать нежелательного образования депозита на поверхности электродов реактора. Превращение пропана, в сравнении с метаном, приводит к образованию меньшего количества водорода в продуктах реакции, что объясняется с учётом кинетики протекания реакций в плазме.

Список литературы

1. Kudryashov S.V., Ryabov A.Y., Ochered'ko A.N. // *High Energ. Chem.*, 2017.– V.51.– №2.– P.128–131.
2. Janev R.K., Reiter D. // *Physic. Plasmas*, 2002.– V.9.– P.4071–4081.
3. Janev R.K., Reiter D. // *Physic. Plasmas*, 2004.– V.11.– P.780–829.

ГРУППОВОЙ СОСТАВ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА, КАК ФАКТОР ОПРЕДЕЛЯЮЩИЙ ЭФФЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

Н.П. Никонова, И.А. Богданов, М.В. Киргина
 Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nikonova-nurg@yandex.ru

Дизельное топливо имеет ряд значительных преимуществ перед бензином. Однако наряду с преимуществами имеет и существенный недостаток – в зимнее время возникает трудность запуска дизельных двигателей. Именно поэтому для различных сезонов выпускаются дизельные топлива нескольких марок, различающихся в основном значениями низкотемпературных характеристик [1], которые являются наиболее значимыми показателями для Российской Федерации с учетом климатических особенностей.

В связи с чем, в настоящее время, увеличение объемов производства низкозастывающих дизельных топлив – одна из наиболее важных проблем для нефтеперерабатывающей промышленности.

Наиболее распространенный способ улучшения низкотемпературных характеристик топлив – применение депрессорных присадок.

В связи с тем, что состав исходного сырья и процессы производства дизельных топлив могут существенно различаться на различных предприятиях, свойства товарных топлив также будут различны, что может существенно сказываться

на эффективности действия, вводимых в дизельное топливо депрессорных присадок [2].

Целью данной работы является исследование влияния группового состава образцов прямогонного дизельного топлива на действие депрессорных присадок.

В ходе работы был исследован групповой состав трех образцов прямогонного дизельного топлива по методикам, описанным в [3], а также оценена эффективность действия депрессорных присадок. Образцам были присвоены численные шифры 1, 2 и 3, а присадкам – буквенные шифры А, В, С.

Результаты определения группового состава (количественного содержания в образце ароматических, парафиновых и нафтеновых углево-

Таблица 1. Групповой состав образцов дизельного топлива

Образец дизельного топлива	Содержание углеводородов, % мас.		
	Ароматические	Нафтеновые	Парафиновые
1	21,68	34,66	43,66
2	34,54	10,88	54,58
3	25,34	20,33	54,33

Таблица 2. Изменение низкотемпературных характеристик образцов топлива при добавлении депрессорных присадок

Характеристика Присадка	Тп				ПТФ				Тз			
	А	В	С	ср.	А	В	С	ср.	А	В	С	ср.
Образец 1	0	1	0	0,3	8	3	13	8,0	21	11	23	18,3
Образец 2	0	1	1	0,7	0	1	1	0,7	30	25	28	27,7
Образец 3	4	2	0	2,0	2	1	5	2,7	32	28	15	25,0

Тп – температура помутнения, ПТФ – предельная температура фильтруемости, Тз – температура застывания.

дородов) образцов прямогонного дизельного топлива 1–3 представлены в таблице 1, изменения низкотемпературных характеристик образцов топлива при добавлении депрессорных присадок представлены в таблице 2.

Из полученных результатов видно, что присадки по-разному изменяют низкотемпературные характеристики образцов, эффективность действия присадок зависит от группового дизельного топлива. Высокое содержание в со-

ставе топлива парафиновых углеводородов повышает эффективность действия депрессорных присадок (образцы 2, 3); высокое содержание в дизельном топливе нафтеновых углеводородов наоборот снижает эффективность действия низкотемпературных присадок.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта №19-48-703025.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://docs.cntd.ru>. – Дата обращения: 15.01.2019 г.
2. Богданов И., Алтынов А.А., Белинская Н.С., Киргина М.В. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2018.– №11.– С.37–42.
3. Определение группового и структурно – группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010.– 22 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРУППОВОГО СОСТАВА СЫРЬЯ И ПРОДУКТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

А.А. Орешина, Е.К. Вымятин, Г.Ю. Назарова
Научный руководитель – профессор Е.Н. Ивашкина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sasha.oreshina.94@mail.ru, EKVVT70@gmail.com

На сегодняшний день особую значимость приобретают процессы углубленной переработки нефти. Назначением процесса каталитического крекинга является производство компонентов товарных бензинов, дизельного топлива и сырья для нефтехимической промышленности при переработке высокомолекулярного нефтяного сырья (вакуумный газойль, остаточное сырье (фр. 350–570+ °С)), непревращенный остаток используется в качестве сырья процесса коксования [1]. Модернизация технологии процесса обеспечила значительное увеличение выхода и улучшение качества целевых продуктов.

Вместе с тем, повышение эффективности процесса каталитического крекинга осложняется изменением группового состава сырья. Утяжеление нефтяного сырья является причиной увеличения количества кокса на катализаторе, при этом снижается его активность и селективность, результатом этого является уменьшение выхода бензиновой фракции и жирного газа крекинга, а, следовательно, увеличение температуры регенерации и необходимость оптимизации температурного режима в цикле «лифт-реактор-регенератор».

Поэтому определение этого ключевого показателя сырья является важным этапом при

Таблица 1. Результаты экспериментальных исследований сырья и продуктов процесса каталитического крекинга

Характеристика	Вакуумный дистиллят	Легкий газойль	Тяжелый газойль
ПУ, % мас.	56,80–61,53	25,91–27,09	6,97–8,58
АУ, % мас.	35,44–40,46	72,39–73,75	84,33–85,56
СК, % мас.	2,38–5,03	0,34–0,53	7,08–7,47
ММ, г/моль	339–363	151–155	178–186
Плотность, кг/м ³	888,0–890,6	965,0–965,2	1057,5–1059,2
Нестабильный бензин			
Н-парафины, % мас.		3,16–3,48	
Изо-парафины, % мас.		25,88–31,34	
Нафтены, % мас.		5,67–8,76	
ОУ, % мас.		17,51–24,97	
АУ, % мас.		38,53–43,51	
ММ, г/моль		96–106	
Плотность, кг/м ³		757,5–761,1	

Примечание: ПУ – парафиновые углеводороды; АУ – Ароматические углеводороды; СК – смолистые компоненты; ММ – молекулярная масса.

прогнозировании эффективной работы установок каталитического крекинга.

Целью данной работы является установление группового состава сырья и продуктов процесса каталитического крекинга, определение их молекулярной массы и плотности.

В работе были использованы следующие методы:

1. Метод жидкостно-адсорбционной хроматографии для разделения фракции на парафины и циклопарафины, ароматические углеводороды и смолистые компоненты [2].

2. Криоскопический метод, предназначенный для определения молекулярной массы нефтепродуктов с использованием установки КРИОН-1.

3. Газовая хроматография для установления состава бензиновой фракции каталитического крекинга с использованием хроматографа

«ХРОМАТЭК-КРИСТАЛЛ 5000» исполнение 2 с пламенно-ионизационным детектором, программного обеспечения «Хроматэк Аналитик» и капиллярной колонки ДВ-1, 100•0,25•0,5. Результаты лабораторных исследований представлены в таблицах 1, 2.

Результаты экспериментальных исследований показали, что групповой состав сырья и продуктов крекинга изменяются в широком диапазоне, что обуславливает необходимость его учета при прогнозировании состава и выхода продуктов процесса каталитического крекинга. Полученные данные в дальнейшем будут использоваться для создания прогностической модели регенераторного блока процесса каталитического крекинга, учитывающей изменение состава сырья и продуктов в реальном времени.

Исследования выполнены при поддержке гранта РФФИ №19-71-10015

Список литературы

1. Солодова Н.Л., Терентьева Н.А. Современное состояние и тенденции развития каталитического крекинга нефтяного сырья // Вестник Казанского технологического университета, 2012.– Т.1.– С.141–147.
2. Богомолов А.И., Темянко М.Б., Хотынцева Л.И. Современные методы исследований нефтей (справочно-методическое пособие).– И.: Недра, 1984.– 430 с.

ДОБАВЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ n-ПАРАФИНОВ, КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ДЕПРЕССОРНЫХ ПРИСАДОК

А.М. Орлова

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, orlovaalina41@gmail.com

На сегодняшний день, наиболее эффективным способом получения зимних и арктических марок дизельного топлива (ДТ), удовлетворяющих требованиям [1], является вовлечение депрессорных присадок.

Ассортимент депрессорных присадок, выпускаемых на отечественном рынке, разнообразен также, как и состав ДТ. Эффективность действия депрессорных присадок во многом зависит от состава топлива. Присутствие n-парафинов в топливах значительно ухудшает их низкотемпературные свойства, в связи с тем, что тяжелые n-парафины застывают при положительных температурах. В то же время, согласно представлениям о механизме действия, формирование первых кристаллов n-парафинов запускает действие депрессорных присадок.

Целью данной работы является исследование влияния тяжелых n-парафинов на эффективность действия депрессорных присадок.

В качестве объекта исследования был выбран образец прямогонного ДТ, его смеси с тремя депрессорными присадками и тяжелыми n-парафинами (П). Тяжелые n-парафины были выделены из образца тяжелого газойля, концентрация тяжелых n-парафинов в смесях составляла 0,1 % мас. Используемые концентрации депрессорных присадок указаны в таблице 1 (концентрации, рекомендованные производителями присадок).

Таблица 1. Концентрации низкотемпературных присадок

Концентрация присадки (на 100 мл образца), мл		
А	В	С
0,26	0,50	1,00

Результаты определения низкотемпературных свойств ($T_{\text{помутнения}}$ – температура помутнения, ПТФ – предельная температура фильтруемости, $T_{\text{застывания}}$ – температура застывания) образца прямогонного ДТ, а также его смесей с депрессорными присадками согласно методикам, описанным в [2–4] представлены в таблице 2.

Результаты определения низкотемпературных свойств смесей с добавлением тяжелых n-парафинов представлены в таблице 3.

Как можно видеть из данных, представленных в таблицах 2–3, добавление тяжелых n-парафинов приводит к ухудшению всех низкотемпературных свойств прямогонного ДТ.

Кроме того, из представленных данных можно видеть, что добавление 0,1 % мас. тяжелых n-парафинов оказало различный эффект на эффективность действия присадок. Так, для присадки А, добавление тяжелых n-парафинов повысило эффективность действия в отношении ПТФ на 6 °С, однако оказало негативный эффект $T_{\text{застывания}}$ (+3 °С). Для присадки В, добавление тяжелых n-парафинов повысило эффективность действия в отношении ПТФ на 2 °С, однако оказало негативный эффект $T_{\text{застывания}}$ (+4 °С), а для присадки С, добавление 0,1 % мас. тяжелых n-парафинов не оказало изменений в отношении

Таблица 2. Результаты определения низкотемпературных свойств ДТ и смесей ДТ с присадками

Смесь	ДТ	ДТ+А	ДТ+В	ДТ+С
$T_{\text{помутнения}}^{\circ}\text{C}$	–4	–5	–4	–5
ПТФ, °С	–5	–25	–6	–10
$T_{\text{застывания}}^{\circ}\text{C}$	–16	–42	–31	–30

Таблица 3. Результаты определения низкотемпературных свойств смесей с тяжелыми n-парафинами

Смесь	ДТ+0,1% П	ДТ+А+0,1% П	ДТ+В+0,1% П	ДТ+С+0,1% П
$T_{\text{помутнения}}^{\circ}\text{C}$	–3	–1	–1	–4
ПТФ, °С	–5	–31	–8	–10
$T_{\text{застывания}}^{\circ}\text{C}$	–15	–39	–27	–42

ПТФ, однако оказало положительный эффект на $T_{\text{застывания}} (-12^{\circ}\text{C})$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта №19-48-703025.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://vsegost.com>.
2. ГОСТ 5066-91 «Топлива моторные. Методы определения температуры помутнения, начала кристаллизации и кристаллизации» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://vsegost.com>.
3. ГОСТ EN 116-2013 «Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – URL: <http://vsegost.com>.
4. ГОСТ 20287-91 «Нефтепродукты. Методы определения температур текучести и застывания». [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <http://vsegost.com>, свободный.

ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ОСТАТКОВ В УСТАНОВКЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ

К.В. Орлова, А.А. Егоровский

Научные руководители – д.х.н. А.В. Восмерилов¹; к.ф.-м.н. Ю.В. Фещенко²

¹Институт химии нефти СО РАН

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

²ООО «Научно производственное объединение ЭТН-Циклон»

634009, Россия, г. Томск, Ленина 206-б, orlova.ksenia.val@gmail.com

Актуальной задачей для современной нефтеперерабатывающей промышленности является углубление нефтепереработки. Правительством Российской Федерации в рамках госпрограммы «Энергоэффективность и развитие энергетики» [1] поставлена задача повышения глубины переработки нефти, в том числе за счет большего вовлечения в процесс тяжелого нефтяного сырья (ТНС) (остатки атмосферной и вакуумной перегонки).

Глубина переработки нефти в России по итогам 2018 года составила 83,4%, в 2017 году этот показатель не превышал 81,3%, а в 2010 – 70,9%. Таким образом, отмечается заметный рост. Тем не менее, в США, для сравнения, глубина переработки нефти – 90–95%, а на самых современных американских НПЗ – до 98%, в странах – членах ОПЕК – 85%, в Европе 85–90%. То есть заметно небольшое отставание России по данному показателю, несмотря на постоянный рост.

Традиционная переработка остаточного сырья в котельное топливо значительно утратила свою актуальность. Так, например, спрос на топочный мазут сократился за последние десять

лет, в то время как производство осталось на прежнем уровне [2].

Гидрогенизационные процессы являются перспективными процессами в технологии переработки ТНС.

Но большинство существующих технологий имеют ряд существенных недостатков, что делает данные процессы экономически невыгодными.

В числе актуальных проблем процессов гидропереработки ТНС можно отметить следующие:

1. Проводятся в жестких условиях (давление до 30 МПа и температура до 450 °С).
2. Сопровождаются повышенным коксообразованием.
3. Регенерация катализатора не всегда возможна.
4. Сложность и громоздкость реакторных устройств.

Как следствие применение данных процессов не всегда оказывается экономически выгодным.

С целью решения данных проблем на базе ООО «НПО ЭТН-Циклон» была спроектирована и смонтирована лабораторная установка для

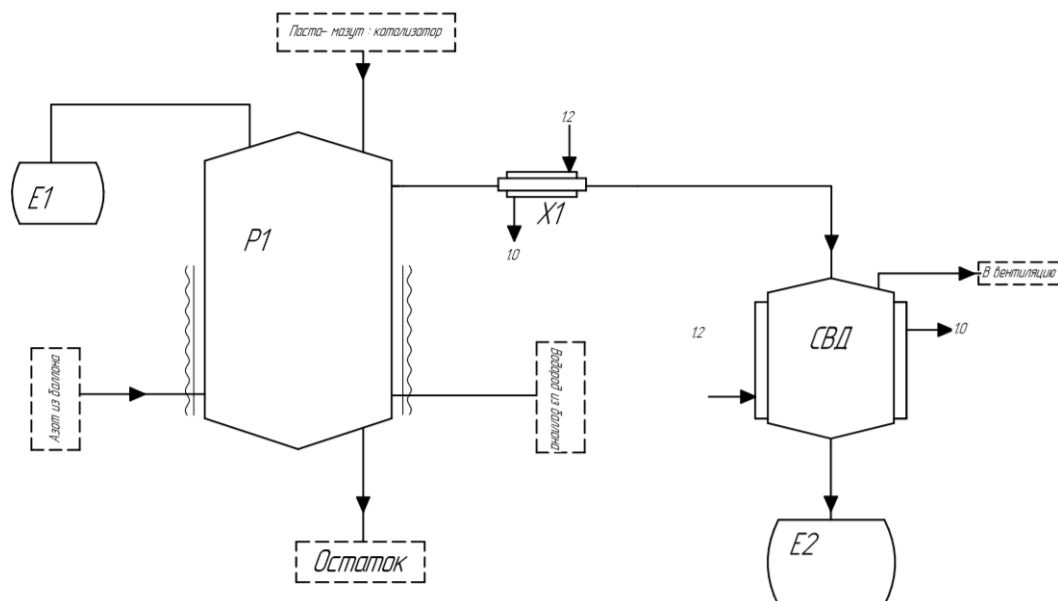


Рис. 1. Установка гидрогенизации тяжелого нефтяного сырья

процессов гидрогенизации ТНС. Установка отличается простотой и универсальностью (рисунок 1).

Основным аппаратом является реактор периодического действия (P1), в который загружается предварительно подготовленная смесь исходного сырья и катализатора. Реакционную массу выдерживают при температуре 400–450 °С в течение 15–60 минут, после чего полученный

продукты разделяют в сепараторе (СВД1). Продукты реакции анализируют на газовом хроматографе «Хроматек-Кристалл 5000.2»

Установка апробирована на следующих видах сырья – мазут, газойль. Дальнейшей задачей является сравнение различных технологических режимов процесса и подбор оптимальных условий.

Список литературы

1. Государственная программа Российской Федерации «Энергоэффективность и развитие энергетики» в редакции от 30.03.2018.
2. Аналитический центр при правительстве РФ. Метаморфозы на рынках нефтепродук-

тов. [Электронный ресурс] / Энергетический бюллетень, 2016.– №33.– Режим доступа: <http://ac.gov.ru/files/publication/a/7908.pdf>.

ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕВОДОРОДОВ, ВХОДЯЩИХ В СОСТАВ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ, ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ

А.А. Павлова, А.С. Мамец

Научный руководитель – к.т.н., н.с. Е.В. Францина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aap129@tpu.ru

С помощью термодинамических расчётов можно определить вероятность и условия наиболее эффективного осуществления различных производственных процессов, оценить влияние и устойчивость вещества при изменении всевозможных технологических параметров, рассчитать выход продуктов реакции [1].

Целью данной работы является расчет термодинамических характеристик углеводородов дизельных фракций различного строения, таких как энтропия ($\Delta_r S_r^\circ$), энтальпия ($\Delta_r H_r^\circ$), энергия Гиббса ($\Delta_r G_r^\circ$), при изменении температуры и постоянном давлении; анализ полученных данных.

Таблица 1. Сравнение изменения энтальпии молекул углеводородов дизельных фракций при изменении температуры

Углеводород	$\Delta_f H_t^\circ$, кДж/моль		
	T=248 К, p=1 атм	T=273 К, p=1 атм	T=298 К, p=1 атм
бутан	221,02	223,10	225,35
бутилбензол	340,91	316,49	291,01
бутилциклогексан	513,27	517,43	522,01

Расчет термодинамических характеристик был произведен при помощи программного пакета Gaussian, предназначенного для расчета структуры и свойств молекулярных систем [2]. Принцип расчета основан на широком спектре реализованных квантово-химических методик для моделирования молекулярных систем. Данные, рассчитанные в программе, представлены в таблицах 1, 2 и 3.

Из таблицы 1 можно заметить закономерность изменения энтальпии образования углеводородов при повышении температуры: значение энтальпии молекул возрастает равномерно, что связано с эндотермическими эффектами – при образовании молекул происходит поглощение теплоты. С ростом температуры изменение энтальпии образования углеводородов происходит линейно.

В таблице 2 представлена зависимость изменения энтропии образования углеводородов от температуры: значение энтропии также возрастает равномерно. При увеличении температуры возрастает колебательная и вращательная энергия атомов и молекул, что приводит к увеличению энтропии.

Список литературы

1. Духанин Г.П. *Термодинамические расчеты химических реакций: учеб. пособие* / Г.П. Духанин, В.А. Козловцев/ Волг-ГТУ.– Волгоград, 2010.– 96 с.

Таблица 2. Сравнение изменения энтропии молекул углеводородов дизельных фракций при изменении температуры

Углеводород	$\Delta_f S_t^\circ$, кДж/(моль • К)		
	T=248 К, p=1 атм	T=273 К, p=1 атм	T=298 К, p=1 атм
бутан	0,294	0,302	0,309
бутилбензол	0,406	0,421	0,435
бутилциклогексан	0,408	0,424	0,439

Таблица 3. Сравнение изменения энергии Гиббса углеводородов дизельных фракций при изменении температуры

Углеводород	$\Delta_f G_t^\circ$, кДж/моль		
	T=248 К, p=1 атм	T=273 К, p=1 атм	T=298 К, p=1 атм
бутан	148,14	140,69	133,05
бутилбензол	441,73	431,38	420,68
бутилциклогексан	412,10	401,70	390,90

С повышением температуры величина изменения энергии Гиббса уменьшается линейно (таблица 3), что свидетельствует об увеличении вероятности образования молекул.

Таким образом, в ходе данной работы были рассмотрены закономерности влияния температуры на изменение термодинамических характеристик углеводородов дизельных фракций с использованием квантово-химических расчетов на базе программного пакета Gaussian.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект №18-79-00095) в Национальном исследовательском Томском политехническом университете.

2. Серба П.В., Блинов Ю.Ф., Мирошниченко С.П. *Квантово-химические расчеты в программе Gaussian.*– Таганрог: Изд-во ТТИ ЮФУ, 2012.– 100 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРЕМЕНИ КОНТАКТА СИНТЕЗ-ГАЗА С ПЛОЩАДЬЮ ПОВЕРХНОСТИ Fe–Co СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОДНИКА

В.А. Пивовар, Е.В. Попок

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.П. Журавков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pivovarsibur@gmail.com

Исследования были проведены на лабораторной установке, разработанной и изготовленной ЗАО «Катакон», г. Новосибирск. работающей при повышенном давлении, схема которой представлена на рисунке 1.

Перед началом эксперимента, катализатор просушивался внутри реактора при температуре 140 °С в среде азота. После чего все образцы порошка подвергались предварительному восстановлению в токе водорода в течение 3 часов при температуре 300 °С. Восстановление образцов катализатора позволяет удалять с их поверхности химически несвязанную влагу и другие различные газы, адсорбированные из окружающей среды.

Опыты проводились при следующих условиях: объем загружаемого катализатора составлял 8 см³, что идентично 26,14 г.

В ходе эксперимента анализировалось влияние времени контакта реагентов с поверхностью порошка на отклик катализатора. Температура и давление процесса оставались без изменений, и на время всего опыта составляли 310 °С и 3,5 атм. Соотношение реагентов H₂:CO=2:1. Время контакта составляло 2, 4, 8 с соответственно. Для каждого времени контакта опыт проводился не менее 5 часов, по результатам которого для чистоты эксперимента выход компо-

нентов в отходящем газе усреднялся. Результаты эксперимента представлены в таблице 1. Степень конверсии увеличивается пропорционально времени контакта, и при 8 с равна 19,04% против 8,74% при 2 с.

Таблица 1. Зависимость концентрации компонентов в отходящем газе от времени контакта реагентов с поверхностью катализатора

Компоненты	Время контакта, с		
	2	4	8
C ₂ H ₆	0,337	0,311	0,345
Этилен	0,004	0,006	0,007
Ацетилен	0,003	0,004	0,005
C ₃ H ₈	0,007	0,01	0,022
Циклопропан	0,035	0,056	0,091
ПропADIен	0,001	0,002	0,004
C ₄ H ₁₀	0,002	0,003	0,006
Бутен	0,001	0,002	0,003
i-C ₅ H ₁₂	0,001	0,002	0,003
neo-C ₅ H ₁₂	0,001	0,002	0,003
C ₆ H ₁₄	0	0,001	0
C ₅ H ₁₂	0	0	0
i-C ₄ H ₁₀	0	0	0

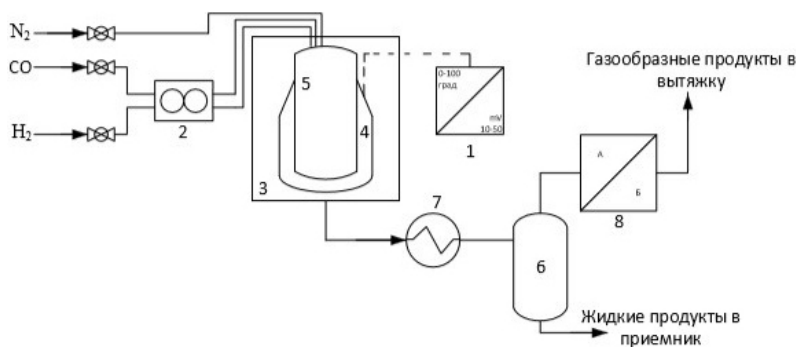


Рис. 1. Схема каталитической установки: 1 – регулятор температуры, 2 – блок дозирования газов, 3 – термошкаф, 4 – рубашка реактора, 5 – реактор, 6 – сепаратор, 7 – холодильник, 8 – хроматографический комплекс [1]

Выводы

1. Катализатор на основе порошка состава: Fe-80%, Co-20% показывает определенную активность в синтезе углеводородов из CO и H₂, общая степень конверсии монооксида углерода при данных технологических условиях состав-

ляет от 8 до 20%, в ходе синтеза образуются газообразные и жидкие углеводороды различного строения.

2. При увеличении времени контакта реагентов с площадью поверхности катализатора, концентрация основных компонентов в отходящем газе увеличивается.

Список литературы

1. Пивовар В.А., Попок Е.В., Журавков С.П. Исследование каталитической активности металлических порошков, полученных электроимпульсными методами, в синтезе Фишера Тропша // *Экология и безопасность в*

техносфере: современные проблемы и пути решения: сборник трудов Всероссийской научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Юрга.– Томск: Изд-во ТПУ, 2017.– С.238–242.

ИЗМЕНЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ В ХОДЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Е.В. Прудникова, С.Г. Дьячкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор С.Г. Дьячкова

АО «Ангарская нефтехимическая компания»

665830, Россия, Иркутская обл., г. Ангарск, PrudnikovaEV@anhk.rosneft.ru

Иркутский национальный исследовательский технический университет

664074, россия, г. Иркутск, ул. Лермонтова 83, dyachkova@istu.edu

Вторичные процессы нефтепереработки, такие как гидрокрекинг, гидроизомеризация и гидроочистка среднедистиллятных и вакуумных фракций под высоким давлением направлены на увеличение глубины переработки нефти за счет вовлечения продуктов вторичного происхождения в производство моторных топлив и масел, обладающих улучшенными эксплуатационными свойствами [1].

Впервые для исследования изменений молекулярно-массовых характеристик (ММХ) нефтяных фракций для анализа их трансформации в ходе технологических процессов применен метод эксклюзионной хроматографии (ЭХ).

В качестве объектов исследования нами была выбрана фракция 280 °С-КК ректификации гидрогенизата блока 123 ПМ АО «АНХК» и продукт ее гидродепарафинизации на установке Г-24, используемый при производстве низкозастивающей базовой основы масел различного назначения. Анализ нефтяных фракций проводился нами методом ЭХ на жидкостном хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, колонкой PSS SDV analytical linear S (8×300 мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц

5 мкм) и предколонкой (8×50 мм, сорбент высокопористый сополимер полистирол-дивинилбензол, размер частиц 5 мкм), элюент толуол. Калибровка колонки проведена по предварительно выделенным узким высококипящим нефтяным фракциям, молекулярные массы которых были определены с использованием формул Воинова и Крега [1].

Сопоставление полученных методом ЭХ средневесовых (Mw) и среднечисловых (Mn) молекулярных масс стабильного гидрогенизата гидрокрекинга (фракция, образец №1) и продукта его каталитической гидродепарафинизации (образец №2) показало наличие деструкционных процессов, что наглядно иллюстрируют нормированные по площади совмещенные хроматограммы. На хроматограмме продукта гидродепарафинизации (обр. №2) появляются в небольшом количестве (~1%) низкомолекулярные фракции (рис. 1).

Известно, что низкомолекулярная составляющая фракции полимера оказывает большее влияние на величину Mn, чем на Mw. И действительно, большее изменение величины Mw, по сравнению с Mn в обр. №2, чем в исходном гидрогенизате (обр. №1) свидетельствует в пользу того,

что низкомолекулярные составляющие фракции 280 °С-КК практически не трансформируются в ходе исследуемого технологического процесса. Это находится в полном соответствии с теорией каталитической гидродепарафинизации, по которой на активных центрах катализатора в присутствии водорода в первую очередь происходит селективное крекирование более длинноцепочечных нормальных и слабо изомеризованных парафиновых углеводородов, что обеспечивает получаемому продукту требуемые низкотемпературные свойства [2]. Результаты ЭХ подтверждаются результатами хромато-масс-спектрометрического (ХМС) исследования образцов №1 и 2. (хромато-масс-спектрометр SHIMADZU «GCMS-QP2010 SE»). В ХМС продукта гидродепарафинизации (обр. №2) отсутствуют углеводороды выше C_{28} и увеличивается содержание углеводородов $C_{20}-C_{25}$, по сравнению с обр. №1.

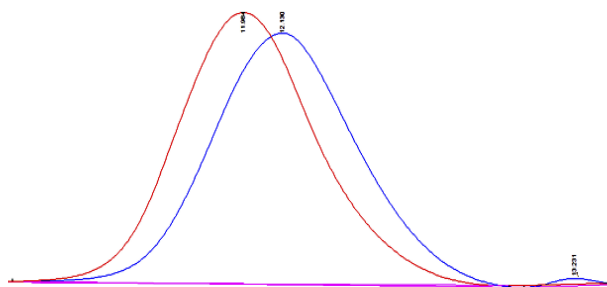


Рис. 1. Совмещенные, нормированные по площади хроматограммы фракции 280 °С-КК (обр. №1) и образца №2

Таким образом, показана принципиальная возможность использования эксклюзионной хроматографии в качестве экспресс метода исследования трансформации тяжелых нефтяных фракций без их предварительного выделения, а изменение ММХ является чутким индикатором превращений молекулярных систем в ходе технологических процессов.

Список литературы

1. Капустин В.М. *Технология переработки нефти. В 4-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти.* – М.: КолосС, 2012. – 456 с.
2. Каминский Э.Ф. *Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты.* – М.: Техника, 2001. – 384 с.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ КОНДЕНСАЦИИ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕКА

К.О. Пучкарева, Д.Е. Баранов
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.А. Сафин

Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79, sfu-kras.ru

Обширное количество направлений промышленного применения каменноугольного пека и сокращающиеся мощности высокотемпературного коксования являются причинами ежегодного увеличения дефицита связующего для алюминиевого производства, графитизированных изделий и покрытий. Ухудшение экологической ситуации в нашей стране приводит к значительному возрастанию актуальности исследований в области поиска новых и совершенствования существующих альтернативных технологий производства пека. Одним из перспективных направлений является разработка технологий получения пека из тяжелых нефтяных остатков [1].

Целью данной работы является получение пека из тяжелой смолы пиролиза и газойля ка-

талитического крекинга, а также изучение влияния параметров процесса на качество получаемого продукта.

Для получения нефтяного пека надлежащего качества в данной работе было принято ре-

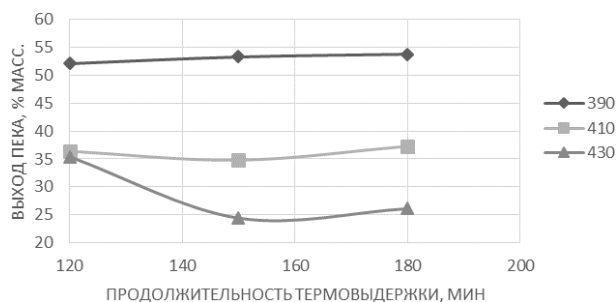


Рис. 1. Зависимость выхода пека от продолжительности выдержки при постоянной температуре 390, 410 и 430 °С

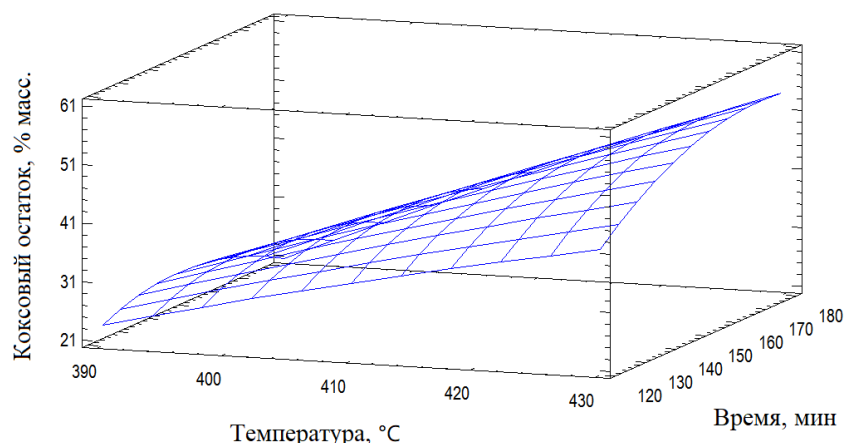


Рис. 2. График зависимости коксового остатка от температуры и времени изотермической стадии процесса

шение использовать в качестве исходного сырья смесь тяжелой смолы пиролиза (ТСП) и тяжелого газойля каталитического крекинга – сырья для техуглерода марки А (ТГКК). Оптимальное соотношение ТСП:ТГКК приняли 40:60, исходя из характеристик каждого компонента. Термообработку смеси проводили при атмосферном давлении, температуру процесса варьировали в пределах 390–430 °С, нагрев проводили в течение 80 минут, а продолжительность изотермической стадии составляла 120–180 минут.

Варьируя температуру и продолжительность изотермической стадии, были получены 9 образцов пека. Зависимость выхода нефтяного пека от продолжительности термовыдержки представлена на рисунке 1.

В полученных образцах пека определили температуру размягчения по [2], а также коксовый остаток по [3]. Температура размягчения в пеках, полученных при температуре 390 °С, не определялась, поскольку уже при комнатной температуре данные образцы находились в вяз-

ко-текучем состоянии. Температура размягчения остальных образцов варьировалась в пределах 50–113 °С.

Определяющим показателем качества пеков был выбран коксовый остаток. На основании этого был проведен статистический анализ, направленный на определение оптимальных технологических параметров процесса получения пека, способствующих увеличению коксового остатка.

По результатам данного анализа был построен график зависимости коксового остатка от температуры и времени, представленный на рисунке 2.

Таким образом, показано, что путем подбора параметров технологического режима процесса конденсации смеси тяжелого нефтяного сырья, можно получить пеки с требуемыми температурами размягчения (от низкотемпературных пеков до высокотемпературных) и коксовыми остатками.

Список литературы

1. Хайрудинов И.Р. [и др.]. Пути получения пека из нефтяного сырья. – М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. – 48 с.
2. ГОСТ 9950-83 Пек каменноугольный. Методы определения температуры размягчения. – Введ. 30.06.84. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1988. – 10 с.
3. ГОСТ Р ИСО 6998-2017 Материалы углеродные для производства алюминия. Пек для электродов. Определение коксового числа. – Введ. 01.08.2018. – М.: Стандартинформ, 2017. – 6 с.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРООЧИСТКИ АТМОСФЕРНОГО ГАЗОЙЛЯ

А.А. Пучкова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru.

Актуальность данной темы продиктована популярностью процесса гидрирования среди вторичных процессов переработки нефти. Так как добываемая сейчас нефть является более высокосернистой. Также ужесточаются регулирующие нормы и стандарты, которые во-первых, способствуют охране окружающей среды, а во-вторых обеспечивают получение товарных продуктов нефтепереработки более высокого качества.

Таким образом, целью данного исследования является оптимизация процесса гидроочистки атмосферного газойля (АГ) для достижения требуемого уровня очистки топлива от серосодержащих соединений, с использованием метода математического моделирования.

В качестве объекта исследования выбран атмосферный газойль (фракционный состав 210–400 °С), с общим содержанием серы 0,9 % мас.; катализатор марки KF-905-1.3Q.

Математическая модель, которая базируется на нестационарной кинетической модели, позволит учитывать влияние изменения технологических параметров, объема и состава перерабатываемого сырья, а также типа катализатора. Разработка математической модели необходима для оптимизации процесса гидроочистки АГ.

За основу для формирования математической модели каталитического превращения реагентов в химическом реакторе берём кинетическую схему, в связи с тем, что реальное количество протекающих реакций достаточно много. На создание схемы превращения углеводородов огромное влияние оказывают знания о механизме процесса, методы разделения и исследования покомпонентного состава сырья.

Анализ схемы превращения углеводородов в процессе гидроочистки показал, что целесообразно учитывать следующие основные реакции процесса, которые представлены на рисунке 1.

На основе приведенной схемы превращений углеводородов составлена кинетическая математическая модель процесса гидроочистки АГ. Модель представляет собой систему дифференциальных уравнений, отражающая изменение каждого псевдокомпонента от времени протекания процесса. Нахождение кинетических параметров осуществлено на основе экспериментальных данных, полученных на лабораторной каталитической установке.

Установленные кинетические закономерности процесса каталитической гидроочистки АГ, на катализаторе KF-905-1.3Q, лягут в основу надёжной математической модели, пригодной для прогнозирования и оптимизации важнейших по-

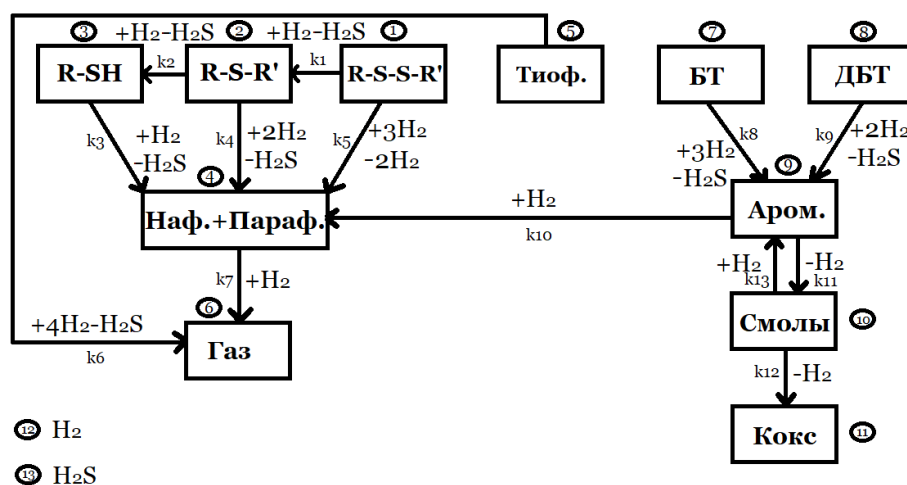


Рис. 1. Механизм химических превращений процесса гидроочистки АГ

где 1–13 агрегированные в псевдокомпоненты составляющие механизма, используемые для разработки кинетической модели, k_1 – k_{12} – константы скорости протекающих реакций.

казателей качества АГ. Также планируется выдать рекомендации по улучшению низкотемпературных свойств и снижения содержания серы в АГ на основе численного и экспериментального исследования процесса.

По итогам работы планируется получение свидетельства об официальной регистрации программы.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СЕПАРАЦИИ ПНГ В ЦЕНТРОБЕЖНОМ ПОЛЕ

Б.В. Пушнов, И.М. Долганов

Научный руководитель – к.т.н., доцент И.М. Долганов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pushnovboris@gmail.com*

Сепарация газа является одним из ключевых технологических процессов при его подготовке и компримировании. Эффективность процесса сепарации во многом определяет качество газа, требуемое для последующих технологических процессов (абсорбция, НТС), надежной и долговечной работы газоперекачивающих агрегатов, безгидратной и безконденсатной транспортировки.

Это означает высокое содержание в сепарируемой среде капельной жидкости, включая газовый конденсат, нефть, воду. Наличие даже небольшого количества дисперсной жидкости в тракте компрессора может привести к выходу ГПА из строя. Для обеспечения надежности работы компрессорного оборудования стандартами СТО Газпром 2-2.1-588-2011 и СТО Газпром 2-3.5-230-2008 предъявляются жесткие требования к качеству сепарации газа:

- допустимый унос жидкости не более 5 мг/м³;
- допустимая эффективность сепарации не менее 98,5 %;
- допустимое гидравлическое сопротивление не более 20 кПа.

Перепад давления в сепараторе оценивает его энергетическую эффективность.

Качество сепарации напрямую зависят от конструкции сепарационного элемента. В работе рассмотрены вопросы, связанные с конструктивными особенностями внутренних устройств сепараторов, кратко представлены достоинства и недостатки различных типов устройств.

Моделирование процесса сепарации многофазной многокомпонентной системы в поле центробежных сил осуществляется методом конечных элементов в ПО SolidWorks Flow Simulation.

Приведены результаты моделирования процесса сепарации методом конечных элементов в среде SolidWorks Flow Simulation.

Моделирование показало, что среди типовых прямоточно-центробежных элементов устройства с радиальным завихрителем имеют наименьшее гидравлическое сопротивление.

Однако из всех типовых сепарационных элементов они имеют самую низкую сепарационную способность из-за большого вторичного уноса, который возникает в результате дробления капель жидкости за вытеснителем газового потока.

Из результатов моделирования следует, при увеличении угла закрутки α эффективность сепарации возрастает, а диапазон эффективной работы снижается. Наибольшая эффективность сепарации достигается при угле установки лопаток 30°. В этом случае осевая составляющая скорости у центра возрастает, а частицы дисперсной фазы сепарируются от центра на периферию.

Таким образом, основными недостатками типовых прямоточно-центробежных элементов с осевым завихрителем, выявленными в процессе моделирования и подтвержденными опытом их эксплуатации, являются высокое гидравлическое сопротивление и повышенный унос газа с жидкостью. При этом используемые сепараторы эффективно отбивают жидкость только в узком диапазоне факторов скоростей от 8 до 45, и при изменении режима работы сепаратора, вызванным, например, естественным падением добычи, уже перестают работать.

Намечены пути дальнейшей разработки конструкции прямоточно-центробежного элемента, обладающей повышенной эффективностью при сниженном гидравлическом сопротивлении.

Список литературы

1. Зиберт А.Г., Зиберт Г.К., Минигулов Р.М. Совершенствование сепарационного оборудования на основе учета фазового состояния газожидкостной смеси // Газовая промышленность, 2010.– №4.– С.49–52.
2. Зиберт Г.К., Зиберт А.Г. Инновационные технологии и оборудование подготовки газа подземных хранилищ // Газовая промышленность, 2012.– №S684.– С.74–75.
3. Клюйко В.В. и др. Совершенствование сепарационного оборудования за счет применения новых контактных устройств // Газовая промышленность, 2016.– №7–8.– С.56–60.
4. Зиберт А.Г., Зиберт Г.К., Валиуллин И.М. Совершенствование оборудования с прямоточными центробежными элементами // Газовая промышленность, 2008.– №9.– С.72–74.
5. Пигарев А.А. и др. Новое оборудование для очистки природного газа перед промысловой ДКС на Ямсовейском месторождении // Газовая промышленность, 2008.– №1.– С.79–81.

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК И ПРИСАДОК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА БЕНЗИНОВ

Н.Д. Радченко, Д.М. Нелюбова

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.А. Самборская

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, radchenkonad@mail.ru

Автомобильный бензин – это массовый продукт нефтеперерабатывающей промышленности, для производства которого потребляется двадцать пять процентов всей добываемой в мире нефти. Кроме того, возможно получение бензина из альтернативного сырья: уголь, сланцы, битуминозные пески и, конечно же, природный газ. Как правило, бензин состоит из основного компонента-это легкие прямогонные дистилляты, высокооктановый компонент (ВОК), антидетонационные присадки и добавки (АД), а также присадки, улучшающие другие эксплуатационные характеристики.

Важнейшим показателем качества бензина является детонационная стойкость, которая характеризуется октановым числом.

Эффективность действия антидетонационной присадки будет зависеть от: своевременного разложения антидетонатора в условиях двигателя – в фазе, соответствующей преддетонационным процессам; легкости образования радикалов, способных тормозить предпламенные процессы и снижать концентрацию пероксидов [1].

Цель работы – исследование влияния АД на характеристики процесса горения и детонационную стойкость топлива.

Сложность реальных топливных композиций, содержащих множество индивидуальных углеводородов, существенно усложняет задачу разработки моделей горения топлива и исследования механизма действия добавок. Частично преодолеть эти трудности позволяет использование простых по составу химических и физических моделей топлива, т.н. «суррогатных» топлив, которые имитируют ключевые свойства реального топлива, влияющие на эффективность сгорания и выбросы. В качестве суррогатов, как правило, используют смеси, содержащие 2–3 углеводорода и, при необходимости, АД. В настоящей работе выполнены экспериментальные исследования синергетических и антагонистических эффектов оксигенатов, использующихся как компоненты АД, на различные группы углеводородов и выбраны суррогатные композиции. Исследованы свойства композиций, установлена связь с характеристиками процесса горения.

Полученные результаты позволяют вести направленный поиск добавок и разработку топливных композиций.

Список литературы

1. *Теоретические основы химмотологии / А.А. Братков.* – М.: Химия, 1985. – 315 с.: ил. – Библиогр.: с. 306–315.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ИЕРАРХИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ Ni–Al СЛОИСТОГО ДВОЙНОГО ГИДРОКСИДА

И.И. Салахов, А.Б. Амансарыев, А. Алиев, А. Попков
Научный руководитель – к.т.н., доцент С.М. Петров

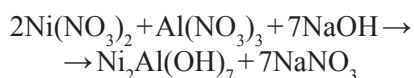
*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, ilzat.salakhov@gmail.com, abdykerim.00@mail.ru*

В мире за последние десятилетия доля трудноизвлекаемых, в том числе тяжелых высоковязких нефтей и природных битумов значительно возросла [1]. В то же время ученые заинтересованы не только в их добыче, но и в более эффективной переработке [2].

На сегодняшний день в индустрии каталитических систем растет интерес к иерархическим структурам. Слоистые двойные гидроксиды представляют особый интерес, так как они также образуют иерархические структуры. В зависимости от архитектуры соединений, синтез иерархических структур эффективно максимизирует каталитические свойства соединений в процессах. Их развитая удельная поверхностная площадь, высокая концентрация активных центров, а также простота производства открывает возможности использования в качестве каталитических систем для процессов нефтепереработки [3].

Существует несколько способов получения СДГ: гидротермальный, микроэмульсионный и метод совместного осаждения из раствора. Последний метод часто используется в лабораторных исследованиях за счет простоты исполнения и возможности контролирования состава получаемого слоистого двойного гидроксида [4].

В данной работе был синтезирован NiAl гидроксид путем контролируемого соосаждения нитратов Ni и Al в щелочном растворе NaOH, взятых в стехиометрических соотношениях, [5].



Благодаря использованию различных переходных металлов возможен контроль совместности и взаимосвязи металл-подложка, что еще больше расширяет каталитическую сферу применения слоистых гидроксидов. При нагревании СДГ свыше 250 °С вода, находящаяся в межслоевых промежутках, высвобождается с последующим дегидроксилированием гидроксидных слоев с образованием нестехиометрических оксидов металлов смешанного фазового состава с характерными свойствами, которые исследуются в качестве активных катализаторов во многих каталитически важных реакциях.

В данной работе исследованы характеристики состава и структуры Ni–Al слоистого двойного гидроксида, который является прекурсором каталитической системы. По данным рентгено-флуоресцентного анализа содержание никеля в слоистых двойных гидроксидах составило 86%, а алюминия – 13%. Полученные элементы каталитической системы имеют удельную поверхность 158 м²/г и стабильны при высоких температурах и давлениях. Также было выполнено исследование каталитической активности слоистого двойного гидроксида Ni–Al в реакциях крекинга высших алканов C₁₁–C₂₂ при температуре 450 и 500 °С и скорости потока 0,5 мл/мин, при соотношении сырья к катализатору равном 30. Продукты каталитической конверсии исходной смеси алканов представляют собой n-алканы и изоалканы C₇–C₁₄. По данным ИК-спектроскопии, продуктами реакции являются ненасыщенные соединения.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ №18-77-10023.

Список литературы

1. Petrov S., Soldatova R., Lakhova A. *Aquathermolysis of heavy oil in the presence of supercritical water // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science.* – IOP Publishing, 2019. – V.282. – №1. – P.012015.
2. Kayukova G.P. et al. *Road bitumen's based on the vacuum residue of heavy oil and natural asphaltite: Part II—physical and mechanical properties // Petroleum Science and Technology,* 2017. – V.35. – №16. – С.1687–1691.
3. Zhu X. *Hierarchical zeolites as catalysts for methanol conversion reactions // Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven,* 2015.
4. Черепанова С.В., Дроздов В.А., Талзи В.П. *Исследование структуры Mg–Al и Ni–Al оксидных носителей катализаторов переработки углеводородов, полученных из слоистых двойных гидроксидов // Химия в интересах устойчивого развития,* 2013. – Т.21. – С.69–77.
5. Valente J.S. et al. *Calcined layered double hydroxides Mg–Me–Al (Me: Cu, Fe, Ni, Zn) as bifunctional catalysts // Catalysis Today,* 2010. – V.150. – №3–4. – P.340–345.

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА НА ВНУТРЕННИХ ПОВЕРХНОСТЯХ ИЗ Fe–Cr–Ni СПЛАВОВ

Д.В. Светенков

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.А. Леонова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvs81@tpu.ru*

Безопасность и надежность установок на нефтехимических заводах при высоких температурах определяются ресурсом рекреационных труб, которые работают в довольно суровых условиях: высокие температуры до 1 070 °С, периодические нагрев и охлаждение труб во время работы, а также скорость потока рабочей среды до 200 м/сек., коррозия, науглероживание и износ материала труб значительно снижают долговечность и приводят к преждевременному разрушению элементов пиролизной установки. Отсюда срок службы элементов пиролизных установок, наиболее подверженных тепловым нагрузкам, составляет около 2–5 лет. Это касается как отечественной, так и импортной продукции [1].

Реакционные трубы изготавливаются методом центробежного литья, фитинги – методом статического литья. Они являются основными элементами змеевиков печи пиролиза. В качестве материалов, которые используются для изготовления змеевиков печей пиролиза, являются жаропрочные сплавы Fe–Cr–Ni.

Пиролиз различных углеводородов на этиленовых и бензиновых установках осуществляется в радиантных змеевиках трубчатых печей, которые являются основными элементами этих установок [2].

К резкому снижению срока службы элементов змеевиков печи пиролиза приводят карбиды, которые сильно деформируют структуру материала (изменение твердости, намагниченность и пластическая деформация). Карбиды образуются при реакции компонентов трубчатого сплава (обычно хрома) и свободного углерода полученного в процессе высокотемпературного пиролиза.

Во время работы, помимо высоких температур которые действуют на внешнюю поверхность змеевиков, на внутренней поверхности труб образуются отложения кокса. В связи с этим изменяется теплообмен через стенки труб, что приводит к перегреву отдельных участков трубы, а также к ускоренной высокотемпературной газовой коррозии и карбонизации металла. Состав сырья, структурные параметры (диаметры труб, наличие сварных соединений, изогнутые участки) и температурный режим процессов являются основными параметрами, влияющими на скорость осаждения кокса. Большая часть кокса образуется на трубах с более высокими температурами стенок.

Еще одной особенностью излучающих катушек является циклическое изменение температуры при работе во время аварийных или пла-

новых остановках, переходов из одного режима в другой.

На запланированных остановках удаление кокса производится паровоздушным сжиганием с интервалами каждые 1 000 часов, что также сопровождается повышением температуры стенки трубы до 1 100 °С.

В аварийной ситуации внезапное охлаждение неравномерно нагретой трубы приводит к остаточным тепловым напряжениям, которые могут сопровождаться пластическими деформациями трубы. Кроме того, быстрое охлаждение закоксованной трубы может привести к осыпанию кокса или полному разрушению трубы.

Образование кокса оказывает негативное влияние на весь процесс пиролиза из-за его осаждения на стенках труб и аппаратов. Осаждение кокса усложняет теплопередачу через стенку реактора, способствует науглероживанию ме-

таллической трубы и оборудования, коррозии и износу труб и уменьшает площадь поперечного сечения трубчатого реактора.

В литературе отсутствуют достоверные количественные данные о влиянии технологических параметров на скорость осаждения кокса в промышленных печах. Увеличение времени пребывания реакционной массы в высокотемпературной зоне, увеличение шероховатости внутренней поверхности элементов змеевика, увеличение скорости осаждения пиролитического углерода способствует повышению температуры и увеличению парциального давления сырья, вес сырья увеличивает пропорцию изопарафина и ароматических соединений и все это сказывается на скорости осаждения пиролитического углерода. Это является выводом из накопленного практического материала.

Список литературы

1. *Бабаш С.Е., Мухина Т.Н. // Химическая промышленность, 1998.– №11.– С.665–668.*
2. *Масальский К.Е. Пиролизные установки (проектирование и эксплуатация).– М.: Химия, 1968.– 142 с.*

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИЙ БИОДИЗЕЛЬ – НЕФТЯНОЙ ДИЗЕЛЬ – КЕРОСИН

Д.В. Соснина, Н.Е. Белозерцева

Научный руководитель – аспирант Н.Е. Белозерцева

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dariasosna@mail.ru*

Поиск альтернативных источников энергии и топлива, которые являлись бы возобновляемыми и экологически безопасными, в настоящее время становится наиболее актуальной задачей развития топливно-энергетической промышленности.

Биодизельное топливо (БиоДТ) или биодизель представляет собой новое экологически чистое и наиболее перспективное из существующих альтернативных топлив [1]. Главное преимущество БиоДТ – возможность использования его не только в чистом виде, но и в качестве смеси компонента нефтяных дизельных топлив (ДТ) [2]. Вместе с тем, существенным недостатком БиоДТ являются неудовлетворительные низкотемпературные свойства, улучшить которые можно смешением с депрессорными присадками, либо компонентами, имеющими

хорошие низкотемпературные свойства (легкие фракции, керосин и т.д.).

Цель работы – исследование целесообразности использования керосина в качестве низкотемпературной добавки для смесей ДТ/БиоДТ с содержанием БиоДТ в смеси от 5 до 20 % об.

Для достижения поставленной цели, сравним свойства смесей ДТ/БиоДТ/Керосин со свойствами смесей ДТ/БиоДТ.

Для приготовленных смесей были определены плотность (ρ) при 15 °С, динамическая (μ) и кинематическая (ν) вязкость при 20 и 40 °С, полученные результаты представлены в Таблицах 1, 2.

Из результатов, представленных в Таблице 1, можно видеть, что с увеличением содержания БиоДТ плотность смеси увеличивается, минимальная вязкость наблюдается для смеси с содержанием БиоДТ 15 % об.

Таблица 1. Физико-химические свойства смесей ДТ/БиоДТ

Смесь ДТ/БиоДТ	ρ при 15 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С		Вязкость при 40 °С	
		μ , мПа·с	ν , мм ² /с	μ , мПа·с	ν , мм ² /с
95/5	838,90	4,37	5,23	2,79	3,39
90/10	840,30	4,39	5,23	2,68	3,24
85/15	845,50	3,86	4,57	3,36	4,04
80/20	863,20	4,49	5,23	3,27	3,85

Таблица 2. Физико-химические свойства смесей ДТ/БиоДТ/Керосин

Смесь ДТ/БиоДТ/Керосин	ρ при 15 °С, кг/м ³	Вязкость при 20 °С		Вязкость при 40 °С	
		μ , мПа·с	ν , мм ² /с	μ , мПа·с	ν , мм ² /с
90/5/5	836,90	4,30	5,15	2,71	3,29
85/10/5	840,00	4,90	5,86	2,99	3,63
80/15/5	848,20	3,71	4,38	2,46	2,95
75/20/5	847,40	4,19	4,95	2,64	3,17

Таблица 3. Низкотемпературные свойства смесей ДТ/БиоДТ и смесей ДТ/БиоДТ/Керосин

Смесь ДТ/БиоДТ	$T_{\text{пом}}$	$T_{\text{заст}}$	Смесь ДТ/БиоДТ/Керосин	$T_{\text{пом}}$	$T_{\text{заст}}$
	°С			°С	
95/5	-4	-26	90/5/5	-5	-20
90/10	-3	-27	85/10/5	-5	-17
85/15	-3	-13	80/15/5	-5	-14
80/20	-3	-19	75/20/5	-4	-13

Исходя из результатов, представленных в Таблице 2 можно сделать вывод о том, что добавление керосина к смесям ДТ/БиоДТ в среднем приводит к снижению плотности и вязкости смесей, что связано с более низкими значениями данных параметров для керосиновой фракции.

В Таблице 3 представлены результаты определения температуры помутнения ($T_{\text{пом}}$) и температуры застывания ($T_{\text{заст}}$) смесей ДТ/БиоДТ, а также смесей ДТ/БиоДТ/Керосин.

Можно видеть, что увеличение содержания БиоДТ приводит к ухудшению низкотемпературных свойств смесей. Кроме того, результа-

ты, представленные в Таблице 3, показывают, что добавление керосина к смесям ДТ/БиоДТ приводит к незначительному снижению $T_{\text{пом}}$ смесей, но негативно сказывается на $T_{\text{заст}}$. Данный эффект объясняется содержанием в БиоДТ кислородсодержащих соединений, которые взаимодействуя с керосином, образуют вещества с неудовлетворительными низкотемпературными свойствами.

Таким образом, добавление керосина к смесям ДТ/БиоДТ не является эффективным и рациональным способом улучшения низкотемпературных свойств.

Список литературы

1. Тамбулова О.В., Васкань П.Я., Слизкая А.В., Хашикян В.Л., Кустов А.В., Сапунов В.Н. // *Успехи в химии и химической технологии*, 2009. – Т. XXII. – №6. – С. 7–10.
2. Белозерцева Н.Е., Богданов И.А., Алтынов А.А., Бальжанова А.Т., Белинская Н.С., Киргина М.В. // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*, 2020. – Т. 10. – №1. – С. 114–123.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ИНГИБИРОВАНИЯ КОАГУЛЯЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЁЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ С ПОМОЩЬЮ ПРИРОДНОГО ИНГИБИТОРА ОСАЖДЕНИЯ

А.Д. Стреляев, К.Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, strelyaev.artiom@gmail.com*

Асфальтены и смолы являются основными высокомолекулярными компонентами тяжёлого нефтяного сырья. Вследствие своего молекулярного строения асфальтеновые молекулы склонны к ассоциации, что особенно наблюдается при изменении внешних параметров. Ассоциаты формируются за счёт донорно-акцепторных взаимодействий с образованием комплексов с переносом заряда различных типов [1].

Смолы являются природным ингибирующим агентом, формирующим сольватную оболочку агрегата. Тем самым, смолистые вещества могут предотвращать процесс нарушения агрегативной устойчивости системы и увеличивать стабильность нефтяной системы. В настоящее время механизмы коллоидных взаимодействий между асфальтенами и смолами изучены недостаточно, как и влияние каждой отдельной группы смол (бензоловых и спирт-бензоловых).

Цель работы – изучить процесс ингибирования коагуляции асфальтеновых агрегатов с помощью природных ингибирующих агентов – нефтяных смол.

В качестве объекта исследования выбран образец тяжёлой высоковязкой нефти Поселковского месторождения. К исходному нефтяному сырью в различных массовых соотношениях добавлялись бензоловые и спирт-бензоловые смолы, выделенные из исходного сырья последовательной экстракцией в аппарате Сокслета.

Затем были созданы следующие образцы для исследования ингибирующей способности смол (в качестве индивидуальных соединений, а также в составе смеси): смесь №1 – добавление бензоловых смол к сырью, смесь №2 – добавление спирт-бензоловых смол, смесь №3 – добавление бензоловых и спирт-бензоловых смол в определённом массовом соотношении. После чего проводили изучение вещественного состава образцов с помощью горячего метода Гольде. Результаты представлены в таблице 1.

Затем полученные асфальтены подвергались ИК-спектральному анализу. После рассчитывали спектральные показатели. Результаты представлены в таблице 2.

По данным вещественного анализа отмечено, что смеси №1 и 3 обладают ингибирующей

Таблица 1. Вещественный состав исследуемых смесей

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

Таблица 2. ИК-спектральный анализ асфальтенов

№ образца	Спектральные показатели*				
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
Сырьё	0,528	1,035	1,030	1,892	1,035
Смесь №1	0,626	1,026	1,014	1,597	0,938
Смесь №2	0,564	1,030	1,008	1,772	0,937
Смесь №3	0,517	1,016	1,008	1,933	0,953

* C₁ – конденсированности, C₂ – окисленности, C₃ – разветвлённости, C₄ – алифатичности, C₅ – осерненности.

щей способностью, причём смесь №3 оказывает большее влияние. Смесь №2 наоборот не оказывает ингибирующего влияния.

Из данных спектрального анализа видно, что при добавлении смеси №1 показатель конденсированности возрастает. Однако, так как асфальтенов выделилось меньше по сравнению с исходным сырьём, то в данном случае в большей степени может происходить ингибирование асфальтенов типа «архипелаг». Исходя из этого, при добавлении смеси №3 происходит ингибирование асфальтенов континентального типа.

Основываясь на экспериментальных данных, доказано, что нефтяные смолы могут оказывать различное ингибирующее воздействие на фракции асфальтенов. При этом бензолые смолы могут выступать в качестве индивидуального агента для ингибирования (смесь №1). Спирт-бензолые смолы как индивидуальное соединение (смесь №2) оказывают отрицательное влияние на процесс ингибирования коагуляции. Предполагаемый механизм ингибирования – встраивание молекул смол в кластеры асфальтенов, что улучшает растворимость и стабильность последних.

Список литературы

1. *Headen T.F., Boek E.S., Jackson G. Simulation of asphaltene aggregation through molecular dynamics: Insights and limitations // Energy and Fuels, 2017.– V.31.– №2.– P.1108–1125.*

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ПЕРЕРАБОТКИ СТАБИЛЬНОГО ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА В КОМПОНЕНТЫ АВТОМОБИЛЬНЫХ БЕНЗИНОВ НА ЦЕОЛИТЕ

А.М. Темирболат, А.А. Алтынов

Научный руководитель – аспирант А.А. Алтынов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aset_temirbolat@mail.ru

Выпуск товарного автомобильного бензина в соответствии с требованиями нормативных документов является главной задачей любого ведущего производителя нефтепродуктов.

Автомобильный бензин регламентируется по ряду показателей: октановое число по исследовательскому и моторному методам (ОЧИ и ОЧМ); давление насыщенных паров; плотность; содержание олефинов, ароматических углеводородов, бензола и т.д.

Наиболее значимыми показателями являются ОЧИ, ОЧМ, а также содержание бензола [1]. На сегодняшний день актуальным является получение высокооктановых компонентов бензина из нетрадиционного сырья путем переработки на цеолитных катализаторах [2].

Эксперимент проводился на лабораторной каталитической установке с использованием цеолитного катализатора марки КН-30.

Лабораторные испытания проводились при варьировании таких технологических параметров как температура (Т), давление (Р) и объемная скорость подачи сырья (V). Условия проведения процесса отражены в таблице 1.

При использовании программного комплекса «Compounding» на основании результатов хроматографического анализа были рассчитаны характеристики исходного стабильного газового конденсата (таблица 2) и продуктов (П), полученных в ходе испытаний (таблица 3).

Из таблицы 3 видно строгую зависимость повышения ОЧИ и ОЧМ, а также содержания бензола в продуктах цеоформинга с увеличением температуры процесса. Анализируя влияние

Таблица 1. Условия проведения лабораторных испытаний

Условия	П 1	П 2	П 3	П 4	П 5	П 6	П 7	П 8	П 9
Т, °С	325	350			375			400	425
Р, МПа	0,25					0,35	0,45	0,25	
V, ч ⁻¹	2			3	4	2			

давления процесса – наивысшее значение ОЧИ, ОЧМ, а также самое низкое содержание бензола наблюдается при давлении 0,35 МПа (среднем давлении). Аналогичные тенденции наблюдаются и для объемной скорости подачи сырья – максимальное значение ОЧИ, ОЧМ, а также минимальное содержание бензола достигается при средней объемной скорости подачи сырья (3 ч⁻¹).

Таким образом, в отличие от температуры (прямая зависимость), зависимость основных показателей качества цеоформатов от давления и объемной скорости подачи сырья имеет экстремум. Оптимально проводить цеоформинг стабильного газового конденсата при средних температуре, давлении и объемной скорости подачи сырья.

С точки зрения вовлечения в производства автомобильного бензина наиболее предпочтительными являются продукты цеоформинга №4

Таблица 2. Характеристики стабильного газового конденсата

Характеристика	Значение
ОЧИ	67,2
ОЧМ	64,0
Содержание бензола, % об.	0,17

и №6 (наиболее низкое содержание бензола при высоких ОЧИ и ОЧМ).

Исходя из полученных результатов, можно заключить, что проводить цеоформинг стабильного газового конденсата с целью получения компонентов товарных бензинов наиболее целесообразно при следующих технологических параметрах: 1) T=375 °C, P=0,25 МПа, V=3 ч⁻¹ (Продукт №4); 2) T=375 °C, P=0,35 МПа, V=2 ч⁻¹ (Продукт №6).

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации №МК-351.2020.3.

Таблица 3. Характеристики продуктов цеоформинга

Характеристика	П 1	П 2	П 3	П 4	П 5	П 6	П 7	П 8	П 9
ОЧИ	73,7	81,7	85,1	84,2	83,1	87,4	76,5	87,6	93,0
ОЧМ	70,4	77,2	79,9	79,7	78,8	82,6	71,8	81,9	86,5
Содержание бензола, % об.	0,25	0,63	1,42	0,06	0,07	0,06	0,60	2,67	3,92

Список литературы

- ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия». – М.: Стандартинформ, 2014. – С.16.
- Алтынов А.А., Богданов И., Киргина М.В. Исследование возможности использования стабильного газового конденсата в каче-

стве компонента автомобильных бензинов // Проблемы геологии и освоения недр: труды XXII Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых. – Томск: Изд-во ТПУ, 2018. – Т.2. – С.369–370.

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК И СОСТАВА ПРЯМОГОННОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

К.М. Титаев, Д.М. Лукьянов

Научный руководитель – к.т.н., доцент М.В. Киргина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, kirill13386@gmail.com

Дизельное топливо (ДТ) является самым крупнотоннажным нефтепродуктом, выпускаемым нефтеперерабатывающими предприятиями в Российской Федерации.

Цель данного исследования состоит в оценке соответствия характеристик прямогонного ДТ требованиям предъявляемыми к товарным топливам [1].

Объектом исследования выступили два образца прямогонного ДТ, полученные с автозаправочных станций города Томска.

Плотность и кинематическая вязкость ДТ определялись с помощью вискозиметра Штабингера. Определение содержания серы проводилось на аппарате Спектроскан S. Результаты исследований представлены на Рисунке 1.

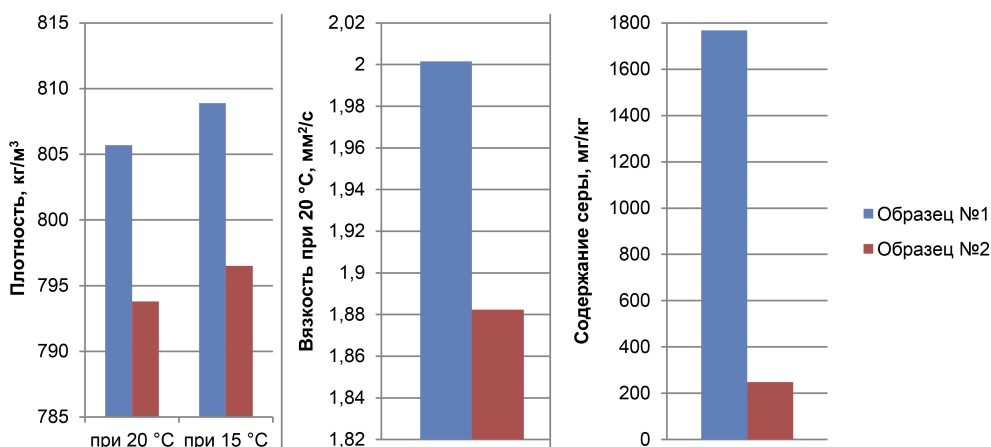


Рис. 1. Плотность, вязкость и содержание серы в образцах ДТ

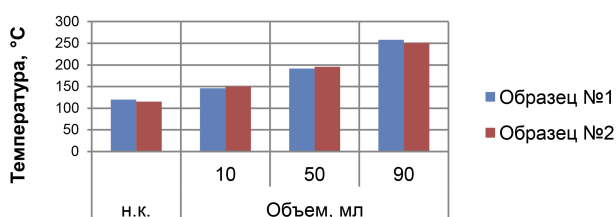


Рис. 2. Фракционный состав образцов ДТ

Как можно видеть из данных, представленных на рисунке, образец №1 характеризуется более высокими значениями плотности и вязкости, чем образец №2. Оба образца соответствуют зимней марке топлива, согласно требованиям [1]. Так же стоит отметить, что образец №1 содержит в 7 раз больше серы, чем образец №2, однако оба образца соответствуют требованиям [1].

Фракционный состав образцов ДТ определялся на аппарате АРНС-Э. Результаты исследований представлены на Рисунке 2.

Как можно видеть из данных, представленных на Рисунке 2, образцы №1 и 2 имеют примерно одинаковый фракционный состав и температуру начала кипения. Оба образца соответствуют арктической марке топлива, согласно требованиям [1].

Температуру застывания (Тз) определяли, охлаждая образцы ДТ в жидкостном низкотемпературном термостате КРИО-ВТ-05-01 и про-

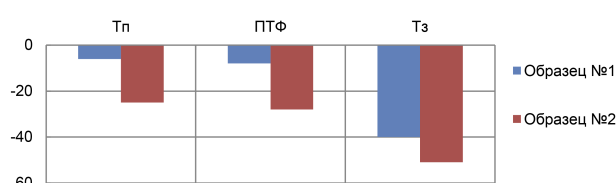


Рис. 3. Низкотемпературные свойства образцов ДТ, °С

веряя их на подвижность. Температуру помутнения (Тп) определяли по выпадению осадка. Предельная температура фильтруемости (ПТФ) определялась на установке ПТФ с использованием низкотемпературного термостата КРИО-ВТ-05-01. Результаты исследований представлены на Рисунке 3.

Как можно видеть из данных, представленных на Рисунке 3, образец №2 соответствует зимней марке ДТ, а образец №1 соответствует летней марке ДТ, согласно требованиям [1].

На основании данных, представленных на Рисунках 1–3 можно сделать следующие выводы: образец №1 соответствует марке зимней марке ДТ по всем эксплуатационным характеристикам, кроме ПТФ; образец №2 соответствует зимней марке ДТ по всем эксплуатационным характеристикам, определенным в ходе работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Томской области в рамках научного проекта №19-48-703025.

Список литературы

- ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное. Технические условия» [Электронный ресурс]. – Элек-

трон. дан. URL: <http://allgosts.ru>, свободный. – Дата обращения: 20.03.2020 г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАТИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ РЕАКТОРА ПРОИЗВОДСТВА МЕТИЛ-ТРЕТ-БУТИЛОВОГО ЭФИРА

Л.А. Торгашова

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т.Г. Умергалин

*Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, info@rusoil.net*

Метил-трет-бутиловый эфир (МТБЭ) образуется в результате протекания следующей химической реакции на катализаторе КУ-2ФПП (ионообменная смола):

В целях предотвращения вскипания реакционной смеси путем регулирования давления предлагаемым клапаном-регулятором, монтируемым после форконтантного реактора [1, 2], проведено исследование режима функционирования реактора форконтантной очистки при различном содержании в сырье углеводородов C₃ (пропан – пропилена).

Исходные и полученные с помощью моделирования в среде ASPEN PLUS данные при расходе свежей бутан-бутиленовой фракции (ББФ) в 30 и 50 м³/ч приведены в таблице 1.

Расчетная конверсия изобутилена составила: 64% при 30 м³/ч, 54% при 50 м³/ч.

Для выявления закономерности между содержанием в сырье C₃ и давлением в реакторе проведен расчетный анализ при температурах реакционной смеси равным 50, 60° и 70°С. При данных температурах и разных содержаниях в

смеси C₃ (100, 200, 300, 400 и 500 кг/час) определены давления вскипания реакционной смеси.

Полученный результат сведён в таблицах 2 и 3.

Выявлено, что с увеличением содержания C₃ в сырье равновесное давление, соответствующее температуре начала кипения смеси, также увеличивается. Установлено, что минимальное давление в реакторе форконтантной очистки сы-

Таблица 1. Материальный баланс реактора форконтантной очистки сырья

Компонент	Расход свежей ББФ, м ³ /ч			
	30		50	
	вход	выход	вход	выход
IB	2562	9060	4372	2006
NB	2368	2364	4000	3973
trans-Buten-2	2497	2480	4416	4381
cis-Buten-2	1590	1556	2909	2889
MeOH	1326	2940	2078	6200
МТБЭ		2736		3894

Таблица 2. Зависимость давления вскипания смеси от содержания C₃ при расходе сырья ББФ 30 м³/ч

C ₃ в сырье, кг/ч	50°С	60°С	70°С
	P, МПа (избыточное)		
100	0,447	0,605	0,794
200	0,454	0,613	0,805
300	0,461	0,622	0,816
400	0,469	0,632	0,827
500	0,478	0,642	0,839

Таблица 3. Зависимость давления вскипания смеси от содержания C₃ при расходе сырья ББФ 50 м³/ч

C ₃ в сырье, кг/ч	50°С	60°С	70°С
	P, МПа (избыточное)		
100	0,446	0,603	0,792
200	0,450	0,609	0,799
300	0,455	0,614	0,806
400	0,460	0,620	0,812
500	0,465	0,626	0,820

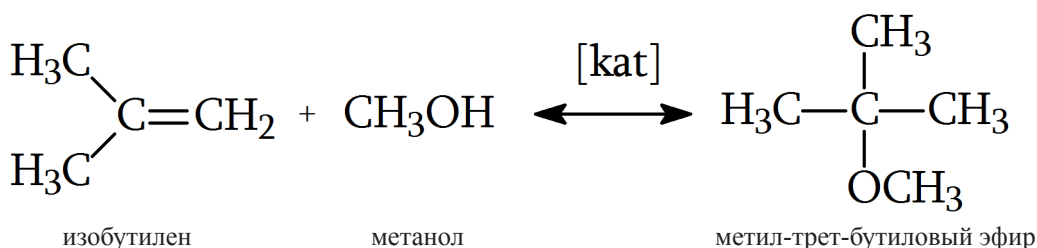


Схема 1.

рья должно быть не менее 0,84 МПа (избыт.) в условиях максимально возможной концентрации C_3 в сырье, иначе будет образование газовой фазы, где возможен риск вскипания смеси, который приведет к остановке сырьевого насоса.

Список литературы

1. Умергалин Т.Г., Гареева И.Ю. *Процессы и оборудование газопереработки и газохимии: Учебное пособие.* – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – 102 с.
2. Rehfinger A. *Kinetics of methyl-tertiary-butyl ether liquid phase synthesis catalyzed by ion exchange resin intrinsic rate expression in liquid phase activities* / A. Rehfinger, U. Hoffmann // *Chemical Engineering Science*, 1990. – V.45. – №6. – P.1605–1617.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСАДОК НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

О.М. Торчакова, Н.Е. Белозерцева
Научный руководитель – аспирант Н.Е. Белозерцева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, torchakova05@gmail.com

Северная часть Российской Федерации характеризуется суровыми климатическими условиями, поэтому важным вопросом являются обеспечение заданных низкотемпературных свойства моторных топлив. Одним из способов улучшения низкотемпературных свойств является добавление депрессорно-диспергирующих присадок [1].

В последние годы биотоплива получают все более широкое распространение, на фоне снижения роли традиционных энергоресурсов. Наиболее перспективным из альтернативных топлив является биодизельное топливо (БиоДТ) или биодизель. БиоДТ представляет собой смесь моноалкильных сложных эфиров жирных кислот (чаще всего метиловых или этиловых), полученных в результате реакции переэтерификации возобновляемых биологических ресурсов, таких как растительные масла (рапсовое, подсолнечное, соевое, арахисовое, пальмовое), животные жиры, водоросли и др. [2].

В данной работе исследовано влияние присадок, используемых для улучшения низкотемпературных свойств дизельных топлив, на низкотемпературные свойства БиоДТ, оценено влияние концентрации присадки на эффективность ее действия. В качестве объекта исследования выступило БиоДТ, синтезированное из подсолнечного масла (ПБиоДТ).

Показано также, что установка на выходе из реактора клапана-регулятора позволит увеличить конверсию изобутилена и повысить выход МТБЭ на 0,1 %.

Синтез ПБиоДТ проводился с использованием этилового спирта в качестве переэтерифицирующего агента (молярное соотношение растительное масло : спирт – 1 : 6) и гидроксида натрия (NaOH) в качестве катализатора (2 % мас. от массы масла). Синтез проводился при температуре 45 °С в течение 1,0 часа. Данные условия были приняты оптимальными, так как наблюдался высокий выход продукта с наилучшими физико-химическими характеристиками.

Температура помутнения ($T_{п}$) и температура застывания (T_3) – показатели, которые используются для оценки свойств топлив при низких температурах. ПБиоДТ, синтезированное при

Таблица 1. Результаты определения низкотемпературных свойств смесей ПБиоДТ с присадками

Концентрация присадки, рекомендуемая производителем			
Характеристика	А	В	С
$T_{п}$, °С	–6	–7	–6
T_3 , °С	–11	–10	–10
Концентрация присадки, увеличенная в 10 раз			
Характеристика	А	В	С
$T_{п}$, °С	–6	–7	–6
T_3 , °С	–14,5	–11,5	–15,5

оптимальных условиях, характеризуется T_{II} и T_3 равными -6°C и -10°C соответственно.

Для исследования влияния присадок на низкотемпературные свойства ПБиодТ были использованы три депрессорно-диспергирующие присадки для дизельных топлив, которым были присвоены буквенные шифры А, В и С.

Далее были приготовлены смеси ПБиодТ с присадками. Депрессорно-диспергирующие присадки использовались в концентрации, принятой согласно рекомендациям производителя, а также в концентрации увеличенной в 10 раз относительно рекомендации производителя. Результаты определения низкотемпературных свойств смесей ПБиодТ с присадками представлены в таблице.

Список литературы

1. Данилов А.М. *Применение присадок в топливах: Справочник.* – 3-е изд., доп. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2010. – 368 с.
2. Марков В.А., Девянин С.Н., Семенов В.Г., Шахов А.В., Багров В.В. *Использование рас-*

Из результатов, представленных в таблице, видно, что использование присадок как в рекомендуемой производителем концентрации, так и увеличенной в 10 раз не ведет к снижению T_{II} . Добавление присадок в рекомендуемой производителем концентрации также не оказывает влияния на T_3 , однако увеличение концентрации в 10 раз позволяет повысить эффективность действия присадок. Наибольшая эффективность наблюдается для присадок А и С, присадки снижают T_3 на $4,5^\circ\text{C}$ и $5,5^\circ\text{C}$, соответственно.

Таким образом, действие низкотемпературных присадок, применяемых для дизельных топлив, мало эффективно для БиодТ. Снижение T_3 наблюдается только при высоких концентрациях присадок, что неэффективно с экономической точки зрения.

тительных масел и топлив на их основе в дизельных двигателях: Монография. – М.: ООО НИЦ «Инженер» (Союз НИО), ООО «Онико-М», 2011. – 536 с.

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НЕФТИ НА ЕЁ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Я.И. Чайкина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.И. Кривцова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, yana.chaikina.99@mail.ru*

В настоящее время при добыче, транспорте и хранении нефти используют различные способы ее обработки. Всё чаще применяют физические способы, в частности ультразвуковую обработку, которая по сравнению с множеством других способов улучшения физико-химических свойств нефтей имеет ряд преимуществ. К ним относится высокий коэффициент полезного действия, энергозатратность, техническая и экологическая безопасность.

Целью данной работы является определение зависимости изменения физико-химических свойств нефти от длительности ультразвукового воздействия для Сибирских месторождений.

В качестве объекта исследования были взяты два образца с перспективных нефтедобывающих скважин. Анализ плотности и вязкости нефтяных образцов проводили с помощью вискозиметра Штабингера. Ультразвуковую обра-

ботку нефтей проводили в УЗ-машинке с частотой 5,8 кГц.

Предварительно подготовив пробу массой 40 г, определили первоначальные показатели плотности и вязкости, согласно которым образец №1 относится к особо лёгким по плотности нефтям, а образец №2 к лёгким в соответствии с ГОСТ Р 51858-2002. Затем вносили испытуемый образец в УЗ-машинку и подвергали воздействию в течение заданного времени. После ультразвуковой обработки измеряли плотность и вязкость образца. Проводили измерения при температуре 20°C .

На рисунке 1 представлены зависимости вязкости исследуемых образцов нефтей после обработки ультразвуком, полученные на вискозиметре Штабингера. Такие же зависимости получились и для плотности.

В полученных зависимостях с течением времени после ультразвуковой обработки вязкость увеличивается на всём интервале. Следовательно, увеличение времени обработки для данных нефтей приводит не к уменьшению вязкости как в случае работы [1], а к ее увеличению. По сравнению с исходными образцами увеличение вязкости произошло на 32% в случае первого образца и на 39% в случае второго.

Полученные результаты наблюдались и у автора [2]. Автор объясняет эту зависимость, во-первых, содержанием в нефти парафина и образованием в ней новых структур. Во-вторых, проявления кавитационного разложения. При обработке ультразвуком происходит окисление углеводов, вследствие разложения малой доли воды на кислород и пероксид водорода, что является причиной образования новых компонентов с высокой вязкостью.

Список литературы

1. *Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения вязкостно-температурных характеристик [Текст] / Г.И. Волкова, И.В. Прозорова, Р.В. Ануфриев, Н.В. Юдина, М.С. Муллакаев, В.О. Абрамов. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2012.– №2.– С.3–6.*
2. *Anufriev R.V. and Volkova G.I. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field. [Текст] / Anufriev R.V. and Volkova G.I. // Key Engineering Materials, 2016.– V.670.– P.55–61.*

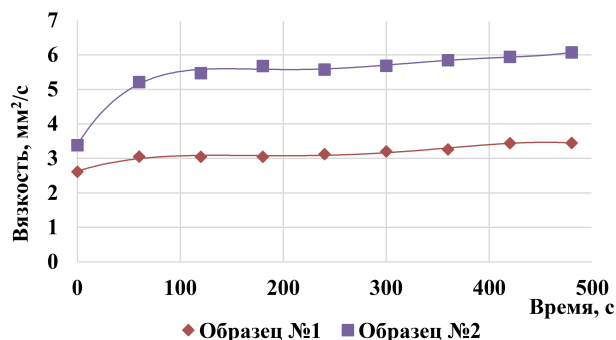


Рис. 1. Зависимости времени воздействия ультразвуковой обработки на вязкость нефтей

Полученные экспериментальные зависимости согласуются с результатами исследований [2] и вполне могут быть использованы для прогноза поведения нефтей после ультразвукового воздействия на данных Сибирских месторождениях.

ГИДРООЧИСТКА ЛЕГКОГО АТМОСФЕРНОГО ГАЗОЙЛЯ В СМЕСИ С БЕНЗИНОМ

Н.В. Чиблис

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru.

В современном мире при росте потребления нефтяных ресурсов наблюдается ухудшение качества сырой нефти. Добываемая сегодня нефть содержит большее количество гетероатомов и имеет увеличенную плотность.

Таким образом, перед исследователями стоит глобальная задача улучшения вторичных процессов переработки нефти, которым является процесс гидрообессеривания. Это возможно, с одной стороны, при улучшении свойств используемого катализатора, с другой стороны – при соответствующей подготовке сырья, дисперсность которого была бы максимально высока для контакта с активными центрами катализатора.

В последнее время все больше исследователей стали уделять внимание процессам гидроо-

чистки целевого сырья с различными углеводородными добавками. В качестве добавок могут быть использованы растительные масла, нефтяные фракции, продукты термических и термокаталитических процессов [1–3].

В лабораторных условиях было исследовано вовлечение бензина в состав сырья при гидроочистке легкого атмосферного газойля (ЛАГ). Процесс гидроочистки проводился на лабораторной каталитической установке, предназначенной для исследования каталитических процессов, протекающих в условиях повышенного давления в проточном режиме.

В качестве сырья была выбрана фракция ЛАГ с общим содержанием серы 0,699 % мас. А также, смесь атмосферного газойля (95, 85 и

75 % об.) с легкой бензиновой фракцией (БФ) (5, 15 и 25 % об.) соответственно; катализатор марки ГДК-202, который перед использованием проходил стадию сульфидирования сырьём, содержащим диметилдисульфид, в присутствии водорода под высоким давлением.

Гидроочистку проводили на лабораторной проточной установке при температурах 340 °С, 360 °С и 380 °С, давлении водорода 3,5 МПа, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, 3 ч⁻¹ и 5 ч⁻¹, отношении водорода к сырью 350/1.

Методы исследования сырья и продуктов процесса: жидкостно-адсорбционная хроматография на силикагеле, газовая хроматография селективным на серу детектором (прибор – Кристалл 2000М), хромато-масс-спектрометрия (прибор – GCMS Agilent 7890В (GC) – Agilent QTOF 7200(MS)) и методы соответствующие ГОСТ: ГОСТ ИСО 3405-2013, ГОСТ ИСО 3675-2007, ГОСТ ИСО 12156-1-2012, ГОСТ 5066-91, ГОСТ 32508-2013.

В результате было получено, что при повышении температуры процесса степень удаления серы из исходного сырья ЛАГ, изменяется незначительно от 91,3 до 93,2% (при 400 °С). Оптимальной в данном случае является темпе-

ратура T = 340 °С, т.к. дальнейшее ее увеличение не оказывает значительного влияния на состав гидрогенизата и степень удаления серы. При высокой скорости подачи сырья в пределах 5 ч⁻¹ степень гидроочистки легкого атмосферного газойля составила 91,7%. При снижении ОСПС до 3 ч⁻¹ степень гидроочистки увеличивается до 92,2% и не изменяется при ОСПС 2 ч⁻¹. Так за оптимальные параметры проведения процесса были выбраны: T = 340 °С и ОСПС = 2 ч⁻¹.

Глубина гидроочистки ЛАГ повышается при добавлении к нему 5% БФ. При гидроочистке атмосферного газойля в смеси с бензиновой фракцией, по сравнению с гидроочисткой атмосферного газойля, степень удаления серы увеличивается на 2%. Степень гидрирования ароматических углеводородов возрастает на 15,6 % мас.

Следовательно, добавки к сырью могут выполнять роль регулятора толщины пленки жидкой фазы на поверхности катализатора, способствуя увеличению доступа углеводородов к активным центрам. Таким образом, вовлечение бензиновой фракции в гидроочистку легкого атмосферного газойля приводит к снижению содержания серы и непредельных углеводородов.

Список литературы

1. Carmona De Paz H., Horacek J., Brito A., Macias J. // *Fuel*, 2018. – V.214. – P.165–173.
2. Vonortas A., Papayannakos N. // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014. – V.53. – P.9646–9652.
3. Сальников В.А., Минаев П.П., Можяев А.В., Еремина Ю.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. // *Нефтехимия*, 2016. – Т.56. – С.64–69.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОРФИРИНОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НЕФТЯНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ

Е.Н. Шатова, К.Б. Кривцова
Научный руководитель – инженер К.Б. Кривцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, shatova2000@mail.ru

На протяжении длительного времени черное золото привлекает к себе особое внимание исследователей всего мира. Известно, что запасы лёгкой нефти в несколько раз меньше тяжелой. Тяжёлое нефтяное сырьё – это перспективный источник легких углеводородов, но добыча и переработка тяжёлой нефти не оптимизированы. В связи с этим, особенно актуальным является вопрос извлечения и изучения в полной мере тяжёлого нефтяного сырья, а также взаимодействия его с другими веществами.

Нефть – это многокомпонентная система, содержащая различные группы соединений: основу составляет смесь парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов, а так же их гетеропроизводные. Так, основными представителями азотсодержащих соединений являются порфирины. Порфирины – это тетрапиррольные соединения, производные порфина. Они оказывают большое влияние на нефтяную дисперсную систему. Порфирины, обладают свойствами поверхностно-активных веществ, за счёт этого

они уменьшают поверхностное натяжение системы, тем самым повышая нефтеотдачу пласта.

Наиболее интересным и актуальным является вопрос выделения металлпорфириновых 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].

В качестве объекта исследования была выбрана нефть Поселковского, Ясного и Снежного месторождений. Для выделения порфиринов был выбран метод кислотного концентрирования (обработка сырья с помощью концентрированной серной кислоты). Полученный первичный бензольный экстракт порфиринов исследовали с помощью УФ – спектроскопии.

Видно, что на каждом из спектров присутствуют характерные для никелевых и ванадиевых порфиринов полосы поглощения (рис. 1). Затем, бензольные экстракты порфиринов разделяли на фракции при помощи тонкой колоночной хроматографии. Разделение порфиринов на фракции по колонке хорошо заметно благодаря

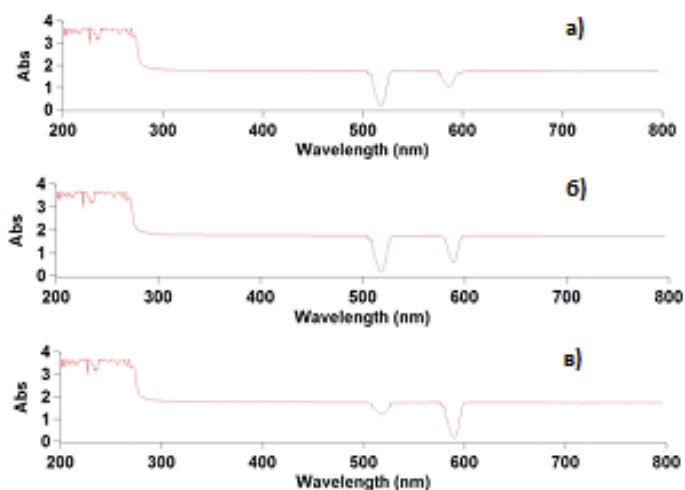


Рис. 1. УФ-спектры порфиринов а) Поселковского месторождения, б) Снежного месторождения, в) Ясного месторождения

их разной окраске. Далее полученные фракции анализировали на спектрофотометре «Sprecord UV-VIS».

По результатам спектрального анализа видно, что присутствуют полосы, которые характерны для свободных порфириновых оснований (рис. 2). Таким образом, метод кислотного концентрирования является весьма эффективным и позволяет достичь практически полной деме-таллизации сырья.

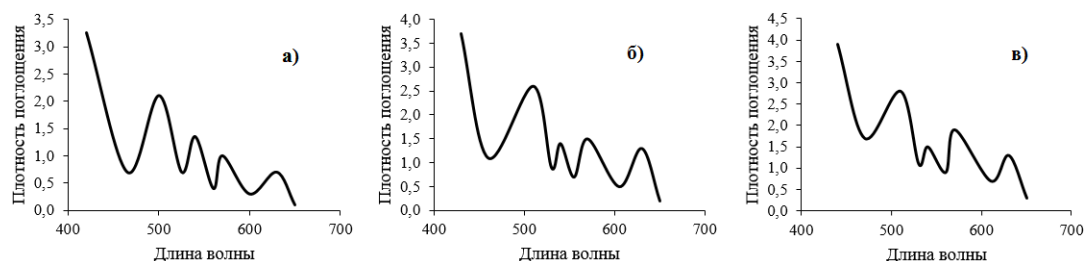


Рис. 2. Электронные спектры порфиринов а) Поселковского месторождения, б) Снежного месторождения, в) Ясного месторождения

Список литературы

1. Серебрянникова О.В. , Белоконь Т.В. Геохимия порфиринов.– Новосибирск: Наука, 1984.– 22–23 с.

Секция 5

Химическая технология редких элементов

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЛАВЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ $ZrO_2-Al_2O_3$

А.Д. Киселёв, Л.Н. Малютин

ООО «Институт Легких Материалов и Технологий»

119049, Россия, г. Москва, пр-т Ленинский 6 стр. 21, Aleksandr.Kiselev6@rusal.com

Цирконовый ($ZrSiO_4$) и бадделеитовый (ZrO_2) концентраты являются основным сырьем для производства цирконийсодержащей продукции, применяемой в атомной, литейной, керамической, огнеупорной и абразивной промышленности [1, 2]. Способы переработки концентратов зависят от их исходного состава, потребительских свойств целевой продукции и рентабельности производства.

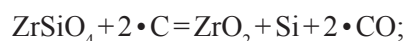
Известны способы совместного плавления глинозема и циркона в электродуговых печах для получения мулито-циркониевых огнеупоров (Al_2O_3 ~45%, ZrO_2 30–40%, SiO_2 15%) с повышенной стойкостью к тепловому удару и химической инертностью, широко востребованных в производстве стекла и стали. Тем не менее, повышенное содержание SiO_2 в плавленом продукте, источником которого является циркон (SiO_2 ~35%), снижает механические свойства и препятствует использованию материала в абразивной промышленности. Коммерческие циркониево-глиноземные абразивы, рядового состава Al_2O_3 ~75%, ZrO_2 <25%, SiO_2 <1%, изготавливают плавлением оксида алюминия и бадделеитового концентрата, отличающегося низким содержанием оксида кремния (<0,5%), но обладающий повышенной стоимостью (4267 \$/т 2018 г. [1]) по сравнению с цирконом (1395 \$/т 2018 г. [1]). Таким образом, перспективным направлением является расширение сырьевой базы и разработка рентабельных способов вовлечения циркона в производство абразивов.

Известен способ получения алюмо-циркониевого материала с низким содержанием кремния (SiO_2 <1%) восстановительным плавлением

циркона с высокоглиноземистым бокситом (Pat. CN1483701A), недостатком которого является повышенные энергетические затраты на проведение последующего окислительного рафинирования и накопления отхода – неликвидной алюмо-кремнийсодержащей пыли.

В настоящей работе предлагается осуществить процесс плавления циркона с глиноземом, отличающего: использованием в качестве восстановителя смеси антрацит-металлический алюминий; получением побочного коммерческого продукта ферросилиция за счет введения в процесс плавления «коллектора» кремния – железного лома.

Исследования проведены в лабораторной электродуговой печи в соответствии с методикой эксперимента: время выдержки расплава при достижении температуры ~2300 °С 15 мин., навеска глинозема металлургического – 100 гр., концентрат цирконовый – 50 гр., масса железной стружки – 15 гр., количество восстановителя устанавливается условиями эксперимента: антрацит 3–7 гр., где 7 гр. соответствует стехиометрически необходимому; металлический алюминий 0–5 гр., где 5 гр. соответствует 50% от стехиометрически необходимого для протекания соответствующих реакций:



В результате анализа состава фаз продуктов восстановительной плавки (Таблица 1) установлено, что 4% (2 гр. Al/50 гр. $ZrSiO_4$) добавка алюминия в смеси с 14% антрацита позволяет получить алюмо-циркониевый материал по своему химическому составу, соответствующий требо-

Таблица 1. Состав фаз восстановительной плавки

Фракция		Расход восстановителей, % масс. (восстановитель/ZrSiO ₄)			
		C – 14%, Al – 0%	C – 14%, Al – 4%	C – 10%, Al – 4%	C – 6%, Al – 10%
		Содержание, %			
Алюмо-циркониевая	Al ₂ O ₃	72,0	75,6	75,2	73,8
	ZrO ₂	23,4	23,7	23,5	21,9
	SiO ₂	4,7	0,8	1,3	4,2
Ферросилиций	Fe	74,4	66,1	67,1	74,1
	Si	25,6	33,9	32,9	25,9

ваниям, предъявляемых к абразивной циркониевой продукции. Побочный ферросплав, полученный за время исследований, с содержанием кремния 25,6–33,9%, может быть рекомендован в качестве раскислителя в черной металлургии.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение коэффициента распределения радиоактивных элементов, содержащихся в исходном цирконовом концентрате, при проведении процесса восстановительной плавки.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2018» / Министерство природных ресурсов. – М., 2019. – 426 с.
2. Ягодин Г.А. *Технология редких металлов в атомной технике: учебное пособие.* – М.: Атомиздат, 1974. – 344 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ТОНКОДИСПЕРСНОГО ЖЕЛЕЗОКОБАЛЬТОВОГО ПОРОШКА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИСКРОВОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Г.С. Багдасарян, С.П. Журавков

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, gsb5@tpu.ru

Первые исследования по применению явления электроэрозии для получения нанопорошков металлов относятся к 40-м годам прошлого столетия. Однако развитие производительной технологии происходит лишь последние несколько десятилетий [1].

В частности, железо-кобальтовые сплавы находят широкое применение для изготовления сталей. В процессе обработки материалов образуются отходы, которые могут использоваться в различных сферах, таких как производство катализаторов для органического синтеза, в 3D принтировании и пр.

В качестве исходного сырья для получения порошка были использованы отложения после электровзрыва железной и кобальтовой проволоки в соотношении 80% Fe, 20% Co по массе. Данные агрегаты были измельчены вручную до размеров не более 1,5 см.

Часть полученных агрегатов предварительно взвешивалась на аналитических весах с точностью до 4 знака и помещалась в планетарную мельницу Fritsch с 38 шарами (диаметр каждого 1,5 см) на 5 минут. Скорость вращения загрузочного стакана с шарами составляла 300 об/мин. После измельчения навеска повторно взвешивалась, далее её просеивали на сите с шириной отверстий около 1 мм.

Другая часть агрегатов измельчалась методом электроискрового диспергирования в водной среде в герметичном сухом боксе, с подачей в него инертного аргона для предотвращения окисления в ходе процесса.

Перед тем как аргон попадает в бокс, он очищается от влаги и других примесей за счёт применения системы фильтров. Первый из них заполнен медной стружкой, которая нагревается до 500 °С; второй – цеолитным катализатором.

В керамический реактор заливается 200 мл осмотической воды, в который помещаются железные электроды, и 50–70 г загрузки. Через частицы пропускается разряд, образуются искры. В результате процесса происходит измельчение материала. Через 3 минуты установка отключается, раствор, содержащий измельчённые частицы, отделяется от исходной загрузки, и собирается в приёмную ёмкость. Далее процесс повторяется. По мере необходимости добавляется свежая загрузка.

После проведения диспергирования, полученные взвеси фильтруются вакуум-фильтром и помещаются под слой спирта для предотвращения окисления в процессе хранения.

Исследование химического состава Fe–Co порошка, полученного механически, проводилось волюметрическим методом (содержание Me в 0 степени близка к 100%), определена удельная поверхность при помощи сорбтометра-М (0,534 м²/г). Определение металлов в 0 степени окисления необходимо, т.к. металли-



Рис. 1. Установка для электроискрового диспергирования

ческая поверхность, в отличие от оксидной поверхности, более каталитически активна.

В дальнейшем планируется определить свойства порошка, полученного электроискровым диспергированием, сравнить его свойства с порошком, полученным механически, а также провести синтез Фишера-Тропша с обоими образцами в качестве катализаторов и сравнить полноту протекания процесса.

Список литературы

1. *Строение и свойства порошков, полученных из отходов вольфрамсодержащих твердых сплавов методом ЭЭД: научно-образова-*

тельный курс / Юго-Зап. гос. ун-т.– Курск, 2012.– 92 с.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ БЕРИЛЛИЯ, ОБЛУЧЕННОГО В ЯДЕРНО- ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВКАХ

Ю.Ю. Бакланова

Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Ситников

Филиал «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия Национальный ядерный центр Республики Казахстан

Действующая атомная энергетика приводит к наработке радиоактивных отходов во всем мире в виде облученного бериллия. Количество бериллия, используемого в активных зонах мирового парка исследовательских реакторов, оценивается в 30-40 тонн. Вопрос очистки облученного бериллия и возможность его повторного использования в ядерно-физических установках актуален по причине того, что доступность бериллия ограничена из-за его низкого содержания в природе и, как следствие, его высокой стоимости [1].

В филиале ИАЭ РГП НЯЦ РК проводится анализ возможности использования техноло-

гии хлорирования для очистки облученного бериллия от основных радионуклидов, таких как кобальт-60 и тритий. Работы в данном направлении были инициированы компанией Japan Atomic Energy Agency (JAEA), которая представила для экспериментальных исследований бериллий, облученный в реакторе JMTR.

В связи с тем, что в литературных источниках отсутствовали данные по скорости взаимодействия бериллия с хлором, было разработано и испытано два варианта реакционной камеры – хлоратор циклического действия и прямоточного. Циклическая реакционная камера представляет собой замкнутый контур прямоуголь-

ной формы из трубы коррозионностойкой стали. В реакционную камеру загружался облученный бериллий, выполнялся разогрев его до рабочих температур и подавался хлор. В течение заданного времени осуществлялась выдержка хлора в циклической камере при температуре $\sim 550^\circ\text{C}$ в условиях конвективного массопереноса образующихся газообразных хлоридов. Затем выполнялся сброс смеси газов в систему установки, которая обеспечивает фракционирование его на составляющие: хлорид кобальта-60, хлорид трития и хлорид бериллия посредством системы теплообменников. Выделенный таким образом хлорид бериллия подвергался гамма-спектрометрическому анализу.

На основании полученных экспериментальных результатов была разработана установка с прямоточным хлоратором с усовершенствованной схемой газового тракта наличием дополнительных теплообменников. Новая схема газового тракта позволила улучшить характеристики по разделению газовой смеси на фракции и, соответственно, эффективность очистки хлорида бериллия от радионуклидов.

В результате выполненной работы:

- Экспериментально определены параметры технологического процесса хлорирования

облученного бериллия на установке с циклическим хлоратором;

- Определена скорость поверхностного взаимодействия хлора с облученным бериллием в диапазоне рабочих температур;
- Определены прогнозные режимы работы установки с прямоточным хлоратором (рабочая температура отдельных участков установки; скорость подвода рабочих газов – хлора, водорода, азота, хлороводорода);
- Подтверждена возможность выделения из смеси рабочего газа хлоридов ^{60}Co , ^{137}Cs , $^{118\text{m}}\text{Ag}$;
- Определен механизм детритизации облученного бериллия при высокотемпературном и низкотемпературном режиме [2].
- Получен хлорид бериллия с минимальным содержанием радионуклидов ^{60}Co , ^{137}Cs , $^{118\text{m}}\text{Ag}$;
- Получены предварительные данные по эффективности технологии хлорирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного учреждения «Комитет науки Министерства образования и науки Республики Казахстан» в рамках Договора №305 от 30.03.2018 года по теме «Совершенствование метода сухой очистки облученного бериллия».

Список литературы

1. Колбасов Б.Н., Хрипунов В.И., Бирюков А.Ю. // *Применение бериллия в термоядерных реакторах: ресурсы, примеси, детритизация после облучения. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Термоядерный синтез, 2013.– Т.36.– №4.– С.3–12.*
2. Котов В.М., Бакланова Ю.Ю., Сураев А.С., Баусадыков М.А., Супрунов В.И., Пахниц А.В. // *Отработка технологии очистки облученного бериллия. Избранные труды Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки.– М.: МСНТ, Итоги науки, 2014.– Т.4.– С.101–132.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСАЛАТОВ РЗЭ ПО ДАННЫМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Е.Ю. Греченок

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Н. Страшко

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Grechenokelena@mail.ru*

Оксалаты редкоземельных элементов (РЗЭ) представляют важный класс соединений, которые в последующем используются в промышленности. Поэтому изучение химических и фазовых превращений, температурного интервала разложения оксалатов и их кинетических параметров, вызывают большой интерес.

Целью работы являлось определение энергии активации процесса осаждения оксалатов РЗЭ по данным термогравиметрии.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Проведение осаждения отходов РЗЭ щавелевой кислотой и последующее прокалывание

Таблица 1. Значение энергии активации по разным моделям

Концентрация H ₂ SO ₄ в образцах	n = 1/2 (дифф. модель цилиндра)	n = 3/2 (дифф. модель сферы)
60 %	E _a = 14 331 Дж/моль	E _a = 14 330 Дж/моль
80 %	E _a = 14 035 Дж/моль	E _a = 14 033 Дж/моль

осажденных оксалатов при разной скорости нагрева;

2) Выбор метода расчета кинетических параметров по термогравиметрическим измерениям;

3) Определение энергии активации.

Для исследования использовали магнитные отходы, которые вскрывали серной кислотой разной концентрации, а именно 20, 40, 60, 80 %. Затем к полученным сульфатным осадкам прибавляли щавелевую кислоту в стехиометрическом соотношении. Осажденные оксалаты промывали и высушивали при температуре 50–60 °С. В результате были получены четыре образца, которые исследовали на термогравиметрическом приборе. Навеску в количестве 0,04–0,05 г помещали в платиновый тигель. Второй такой же тигель был в качестве эталона. Прокаливание проводили при температуре 700–800 °С в течении одного часа, скорость нагрева составляла 5, 10 и 20 °С/мин. По полученным кривым термогравиметрии, определили два этапа убыли массы образцов, сопровождающиеся различными эндотермическими эффектами. В результате проделанных экспериментов для магнитных отходов оксалатов РЗЭ, можем сказать, что с увеличением скорости нагрева образца область протекания реакций сдвигается в сторону высоких температур.

Более подробно рассмотрели разложение оксалатов РЗЭ при скорости нагрева 5 °С/мин для 4-х оксалатных образцов. По полученным данным были произведены необходимые расчеты.

Для расчета степени реагирования (α) использовали формулу:

$$\alpha = \frac{m_A^0 - m_A^\tau}{m_A^0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_A⁰ – масса навески в начальный момент времени; m_A^τ – масса навески в момент времени τ.

Список литературы

1. Фиалко М.Б. *Неизотермическая кинетика в термическом анализе.* – Томск: Изд-во ТГУ, 1981. – 13–29 с.

Резкий скачок изменения α при 40% предполагает о протекании сложного механизма реакции. Поэтому для дальнейших расчетов были исследованы образцы, которые вскрывались серной кислотой концентрации 60 и 80%. Методы расчета кинетических параметров по данным термогравиметрии основаны на использовании главного уравнения [1]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) (1 - \alpha), \quad (2)$$

где α – степень превращения; τ – время, с; T – температура, К; k₀ – константа скорости реакции; E – энергия активации, кДж/моль [1].

Для решения уравнения можно использовать разные пути. В нашем случае был выбран метод Фримена-Керолла [1]. При логарифмировании выражения (2) получили:

$$\Delta \lg\left(\frac{d\alpha}{d\tau}\right) = n \cdot \Delta \lg(1 - \alpha) - \frac{E}{2,3 \cdot R} \cdot \Delta \frac{1}{T}, \quad (3)$$

где n – порядок реакции.

Из уравнения (3), сделав необходимые преобразования, энергию активации определили по формуле:

$$E_a = n - \frac{C}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} \cdot 2,3 R, \quad (4)$$

где C – значение из графика при построении линии тренда.

Энергия активации процесса разложения образцов, рассчитанная по данному методу, составила примерно 14 кДж/моль. Процесс разложения лимитируется внешней диффузией. Результаты представлены в таблице 1.

Данные результаты показывают преимущество метода Фримена-Кэролла, заключающееся в том, что, для непрерывного изучения кинетики в широком температурном интервале требуется сравнительно немного данных.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ АММОНИЯ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ДРАГОЦЕННЫЕ МЕТАЛЛЫ

Д.В. Гусева

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dvg25@tpu.ru*

Для поддержания высоких позиций на мировом рынке металлов платиновой группы необходимым направлением развития является вовлечение в более детальную переработку шламов, содержащих драгоценные металлы (ДМ), так как с каждым годом растут отходы от извлечения платиноидов из руд.

При переработке сульфидных медно-никелевых руд проводят гравитационное, флотационное обогащение, подвергают пирометаллургической обработке и рафинированию с помощью гидрометаллургических методов. В результате переработки медного сырья получают медные аноды, в которых сконцентрированы от десятых долей до нескольких процентов ДМ.

На аффинажных предприятиях, чаще всего, переработку этих бедных продуктов не производят из-за значительного содержания цветных металлов, железа и серы. В связи с этим, анодные шламы предварительно обрабатывают различными пирометаллургическими методами (обжиг, спекание, восстановительная плавка), при этом, ДМ остаются в нерастворимом осадке, который в дальнейшем направляют на аффинаж, а получившиеся растворы цветных металлов направляют в основное производство. Но при использовании данных методов не происходит полного вскрытия шламов ДМ, расходуется большое количество электроэнергии, также при последующем извлечении накапливаются большие объемы растворов, содержащих ДМ и используется большое количество химических реагентов.

Для усовершенствования процесса вскрытия промсырья, содержащего ДМ, в настоящей работе было исследовано его взаимодействие с различными солями аммония при повышенных температурах.

Предварительно для вскрытия проб были предприняты попытки спекания и сплавления проб с различными химическими реагентами и их смесями (NH_4F , NH_4Cl , NH_4NO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 , FeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

В результате было определено, что наиболее оптимальным для вскрытия является использование твердой царской водки – смеси NH_4Cl и NH_4NO_3 .

Для проведения экспериментов была собрана установка, состоящая из трубчатой печи, стеклянного реактора и стеклянного конденсатора. На грамм пробы брали различные соотношения NH_4Cl и NH_4NO_3 . Перетирали смесь в ступке. Полученную шихту пересыпали в стеклянный реактор и помещали в трубчатую печь, температуру в печи поднимали в течение 1–2 часов от 170 до 240 °С. Было замечено, что в зависимости от скорости предварительного прогрева компоненты шихты взаимодействуют по-разному. Соотношение NH_4Cl и NH_4NO_3 для вскрытия были определены визуально по количеству выделяющегося «дыма» и в дальнейшем потребовали уточнения с помощью термогравиметрического анализа.

После охлаждения из реактора вынимали полученный спек, который представлял собой сухие хорошо истирающиеся агрегаты. Измельченные спеки имели окраску отличную от окраски исходной шихты. Цвет спека зависел от того, какой компонент был в пробе основным. При большом содержании Au – желтым, Pt или Pd – красно-коричневым, Cu – зеленым. В конденсаторе, как правило, наблюдали налет, характерный для серы, селена или теллура. С увеличением времени хлорирования количество налета в конденсаторе увеличивалось. Все это указывает на химическое взаимодействие между компонентами шихты.

Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе SDT Q600. На термограмме NH_4Cl на кривой ДСК в интервале 188–198 °С имеется пик фазового превращения со средним эндоэффектом при 193 °С. Выше 250 °С наблюдается глубокий эндотермический эффект с максимумом при ~300 °С, соответствующий началу возгонки NH_4Cl и постепенному уменьшению его массы (кривая ТГ).

На кривой ДСК NH_4NO_3 в интервале 167–172 °С имеется интенсивный пик эндотермического эффекта, соответствующий плавлению вещества. Выше 210 °С наблюдается глубокий эндоэффект с максимумом при 294 °С, соответствующий разложению NH_4NO_3 . Величина потери массы реагента в интервале 200–305 °С составляет 98 % (кривая ТГ).

Из результатов термогравиметрического анализа был сделан вывод, что увеличение количества NH_4Cl в смеси тормозит разложение

NH_4NO_3 , а значит и окисление шламов, содержащих ДМ.

Определено, что оптимальным массовым соотношением является шихта, содержащая ДМ : NH_4NO_3 : NH_4Cl = 1 : 3 : 3. Использование смеси NH_4Cl и NH_4NO_3 позволила доказать принципиальную возможность вскрытия проб, содержащих ДМ и цветные металлы, и выявила необходимость дальнейшего исследования этого процесса.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОСАЖДЕНИЯ УРАНА

А.С. Дюндик

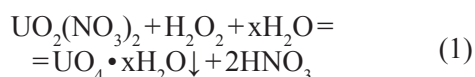
Научный руководитель – к.х.н., доцент В.В. Шагалов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ndyundik@ya.ru

В настоящее время уран имеет важнейшее значение для атомной промышленности, где применяется в качестве ядерного топлива. Природные запасы органического топлива постоянно сокращаются. Это значит, что в будущем роль ядерной энергетики, а следовательно, и урана, будет только увеличиваться.

Химическое осаждение урана в виде труднорастворимых соединений используется, как правило, на последних стадиях получения концентрата природного урана. Растворы, применяемые для осаждения, предварительно проходят стадии экстракции и/или ионного обмена. В качестве осадителей наиболее часто применяются щавелевая кислота, пероксид водорода, гидроксид натрия и гидроксид аммония [1]. В данной работе рассмотрены методы осаждения урана пероксидом водорода и гидроксидом аммония, а также экстракция трибутилфосфатом (ТБФ) совместно с твердофазной реэкстракцией раствором $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ с получением кристаллов карбонатного комплекса урана VI (АУТК).

Пероксидное осаждение проводилось в интервале рН=0,5–3,5 30%-ным раствором H_2O_2 по следующей реакции:



На этом этапе происходит отделение от примесей бора и РЗЭ, но помимо урана осаждаются железо, фосфор, алюминий и ванадий. Это препятствует осаждению урана и способствует разрушению пероксида водорода.

Для аммиачного осаждения применялся 25 %-ный раствор NH_4OH :



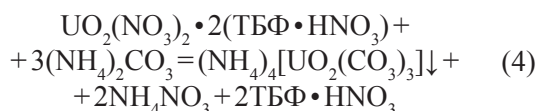
Количественно уран начинает осаждаться уже при рН=6–7, также осаждаются Р, V и частично РЗЭ.

При экстракционном осаждении сначала проводилась экстракция урана из азотнокислых растворов 30 %-ным раствором ТБФ в керосине.

При этом отделяется основное количество примесей, поскольку ТБФ избирательно экстрагирует нитраты, способные ассоциироваться в молекулы (нитраты урана (VI), плутония (VI) и отчасти циркония и гафния).



Далее была проведена твердофазная реэкстракция при охлаждении и насыщении раствора карбонатом аммония:



Таким образом, в процессе исследовательской работы было проведено химическое осаждение урана тремя различными способами. В целях последующего получения ядерного топлива пероксидный метод не является эффективным, поскольку оксиды урана, получаемые из пероксида не удовлетворяют требованиям ядерной

чистоты. Кроме того, пероксидному осаждению мешает ряд примесей, содержащихся в исходном растворе. Так, сульфат-ионы, фториды, фосфаты и ванадаты образуют комплексы с ураном, катионы меди (I), железа (II и III), марганца (IV), ванадила способствуют разложению перекиси водорода, а Ti, Th, Hf, Zr, Ce^{4+} , Cu^{2+} , Nb^{5+} , Mo^{6+} образуют труднорастворимые соединения с пероксидами. Добиться ядерной чистоты урана возможно при сочетании пероксидного и экстракционного аффинажа.

Экстракционное осаждение обладает рядом преимуществ [2]:

- Процесс проходит при низких рабочих температурах.
- Возможность получения высоких коэффициентов разделения.
- Рентабельность извлечения веществ из разбавленных растворов.
- Полученная закись-окись урана удовлетворяет требованиям ядерной чистоты.
- Возможность уменьшения количества стадий схемы переработки.

Осаждение гидроксидом аммония применяется в промышленности наиболее часто, но требует тщательного соблюдения рН.

Список литературы

1. Тураев Н.С. *Химия и технология урана* / Н.С. Тураев, И.И. Жерин. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2006. – 396 с.
2. Van der Ryst R.H. *Evaluation of the solvent extraction organic phase in a uranium extraction plant, North-West University, 2011.* – 138 p.

ГИДРОФТОРИРОВАНИЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ В АППАРАТЕ КИПЯЩЕГО СЛОЯ

Д.В. Евсеев

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dve9@tpu.ru

Не всегда процесс выщелачивания минерального сырья, в том числе титансодержащего сырья, известными химическими реагентами, такими как, соляная кислота, серная кислота и азотная кислота, имеет высокую эффективность. Но если вести процесс при помощи фторсодержащих реагентов, то эффективность выщелачивания минерального сырья увеличивается.

Одним из востребованных способов выщелачивания минерального сырья, в том числе и титансодержащего сырья, с использованием фторсодержащих реагентов является гидрофторирование. В результате гидрофторирования образуется промежуточный продукт (фтораммонийные комплексы), который в дальнейшем подвергается гидрометаллургическому переделу с получением в качестве продуктов индивидуальных оксидов Si, Fe, Ti [1].

На сегодняшний день известно два способа гидрофторирования титансодержащего сырья, а именно, гидрофторирование в водных средах с использованием плавиковой кислоты и гидрофторирование в баранных печах. Но данные методы имеют ряд существенных недостатков.

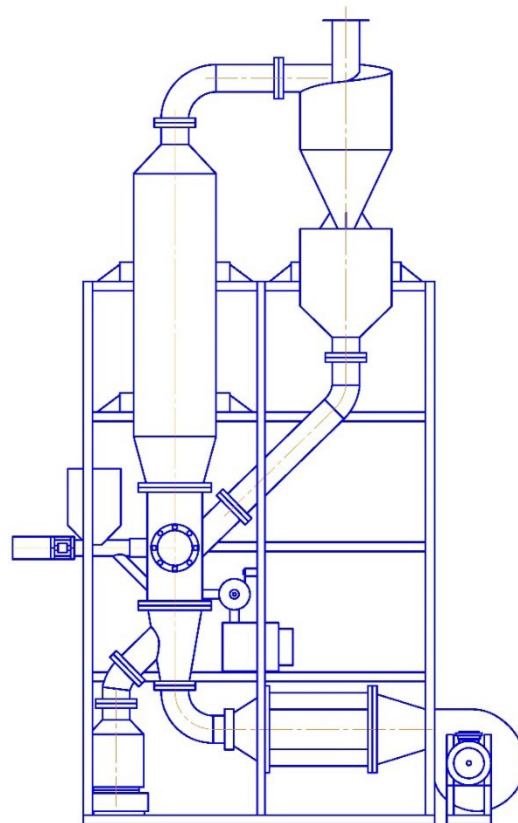


Рис. 1. Схема аппарата кипящего слоя

Так у процессов гидрофторирования в водных средах при помощи плавиковой кислоты в аппаратах с перемешиванием к основному недостатку относится наличие большого количества последовательных операций, связанных с отделением жидкости, сушкой продукта реакции и утилизацией жидкой фазы.

Применение барабанной печи позволяет осуществить процесс гидрофторирования без использования жидкости. Но если подходить к вопросу о более совершенном способе гидрофторирования, а именно, взаимодействие газовой среды с твердым материалом, то обеспечение такого способа в данных аппаратах проблематично. В связи с этим разработка нового подхода

к гидрофторированию титансодержащего сырья является актуальной.

Проведение процесса в аппаратах кипящего слоя позволяет создать условия для оптимального взаимодействия газовой среды и твердых частиц [2].

В рамках данной работы будут разрабатываться последовательные операции гидрофторирования титансодержащего сырья в аппарате кипящего слоя. Схема аппарата представлена на рисунке 1.

По итогам работы предлагается проведение процесса гидрофторирования титансодержащего сырья в аппарате кипящего слоя с использованием в качестве фторирующего агента газообразного гидрофторида аммония.

Список литературы

1. Пат. 2432410 RU, МПК С 22 В 34/12. Способ получения рутила из ильменита [Электронный ресурс] / А.С. Кантаев [и др.]; Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – №2010149926/02; заявл. 03.12.10; опубл. 27.10.11. – Свободный доступ из сети Интернет.
2. Гельперин Н.И., Айништейн В.Г., Кваша В.Б. Основы техники псевдооживления / Н.И. Гельперин, В.Г. Айништейн, В.Б. Кваша. – М.: Химия, 1967. – 664 с.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НИТРАТА АЛЮМИНИЯ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ

Н.А. Журавлев, В.А. Карелин, И.В. Распутин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nikolay_shuravlev@mail.ru

Процесс разделения U и Pu от продуктов деления – является одним из основных этапов при переработке ОЯТ. Данный процесс основан на различных свойствах U и Pu в разных степенях окисления.

Процесс разделения основан на селективной экстрагируемости UO_2^{2+} , PuO_2^{2+} и Pu^{4+} в 30%-ном органическом растворе трибутилфосфата (ТБФ) в Изопаре-М. При насыщении раствора ТБФ до 50–70% ураном и плутонием, и соотношении U:Pu 1:25–1:50, проводят рекстракцию PuO_2^{2+} в присутствии восстановителя урана (4+) в виде $U(NO_3)_4$ [1].

Был изучен процесс восстановления плутония с последующей рекстракцией его из трибутилфосфата в водную фазу (рис. 1). Также, было исследовано влияние азотнокислых солей в качестве восстановителей ($NaNO_2$, $Fe(NO_3)_2$, $U(NO_3)_4$). Исследовано влияние концентрации раствора азотнокислого урана (4+) на процесс

восстановления и выявлено, что при уменьшении концентрации азотной кислоты с 7 М до 2 М уменьшается время восстановления плутония в 4 раза. С увеличением концентрации азотно-

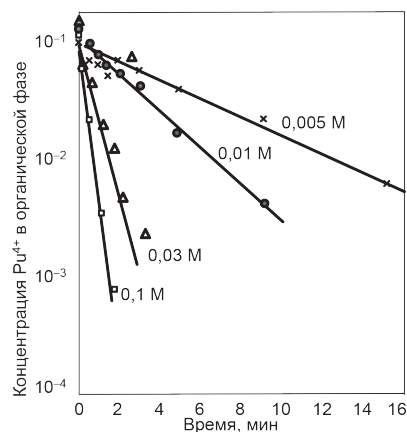


Рис. 1. Влияние концентрации азотнокислого раствора урана (4+) (цифры у кривых) на скорость протекания процесса восстановления плутония

кислого раствора U^{4+} в восстанавливающем растворе увеличивается эффективность процесса восстановления [2].

Таким образом, процесс восстановления плутония и его реэкстракция должна быть та-

ким, чтобы в зоне выделения плутония поддерживалась высокая концентрация азотной кислоты (4+), также требуется подача трибутилфосфата для обеспечения эффективного проведения процесса экстракции урана (6+).

Список литературы

1. Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А. *Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива*. – М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. – 576 с.
2. Мефодьева М.П., Крот Н.Н. *Соединения трансплутониевых элементов*. – М.: Наука, 1987. – 302 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР Ag_2S/Ag ФОТОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.Р. Итыгина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dri4@tpu.ru

Введение. В последнее время стал актуальным поиск способов получения гетероструктур полупроводник–металл в связи с их уникальными свойствами. Одной из структур, вызывающей интерес, является Ag_2S/Ag , которая может быть использована в качестве резистивных переключателей [1] и в качестве биомаркеров [2]. Но известные способы получения Ag_2S/Ag сложны, включают в себя длительные жесткие условия протекания реакции, а также использование токсичных исходных веществ [3, 4].

В данной работе мы исследовали свойства гетероструктуры Ag_2S/Ag , полученной при фотохимическом разложении комплексного тиосульфата серебра ($Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$) в водных растворах.

Экспериментальная часть. $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ был синтезирован согласно [5]. Для его очистки была дополнительно проведена перекристаллизация из водно-спиртовых растворов. Идентификацию соединения проводили с использованием ИК-спектроскопии [6]. Выход $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ составил 90%.

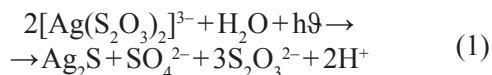
В работе были использованы водные растворы $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ с концентрацией 0,01 моль/л. Для облучения использовали различные источники УФ излучения – эксимерные лампы (KrBr ($\lambda_{max} = 282$ нм), KrCl ($\lambda_{max} = 222$ нм) и XeBr ($\lambda_{max} = 207$ нм)), ртутные лампы низкого (лампа

ДКБУ-9, $\lambda_{max} = 254$ нм) и высокого (лампа ДРТ-125, $\lambda_{max} = 240-410$ нм) давлений. Для осаждения Ag_2S/Ag из фотолизированных растворов использовали центрифугу Allegra 64R (262 000 об/мин). Полученный осадок промывали водой, затем этиловым спиртом и далее сушили в эксикаторе.

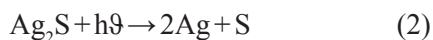
Результаты. Согласно РФА твердофазные фотопродукты не зависят от длины волны УФ-облучения $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ и содержат дифракционные отражения двух фаз – Ag_2S и Ag. Результаты РФА подтверждаются данными рентгенофлуоресцентного анализа, который показал наличие в полученных продуктах только Ag и S.

Были исследованы оптические свойства изучаемой гетероструктуры. В электронных спектрах растворов после УФ-облучения в области от 190 до 900 нм появляется бесструктурная полоса без характерных максимумов. С увеличением времени фотолиза наблюдается их агрегация и седиментация. Изучение люминесцентных свойств показало, что наиболее интенсивное свечение Ag_2S/Ag вызывает возбуждение с длиной волны 220 нм.

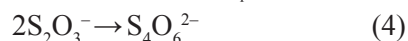
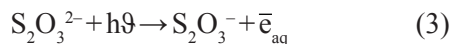
Исследование других фотопродуктов $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ показало, что в растворе накапливаются сульфат-ионы, тетраионат-ионы и ионы водорода. На основании полученных данных можно предположить следующую схему фотораспада $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$:



Образующийся при фотолизе Ag_2S далее разлагается по схеме:



Образование тетрагидрат-ионов ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) происходит следующим образом:



Как показали данные электронной спектроскопии, рост элементного серебра происходит на

поверхности Ag_2S . Образующиеся частицы имеют сферическую форму и размеры до 100 нм.

Заключение. В данной работе показано, что облучение водных растворов $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ приводит к образованию гетероструктуры состава $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$. В начальный период фотолиза в растворе формируются частицы $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$, имеющие наноразмеры. На основании найденных продуктов фотолиза предложены схемы образования гетероструктуры $\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag}$ и других продуктов фотолиза водных растворов $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$.

Список литературы

1. Bourret G.R., Lennox R.B. // *Nanoscale*, 2011. – №3. – P.1838.
2. Shen S., Zhang Y. // *Chem. Mater.*, 2012. – №12. – P.2407.
3. Садовников С.И., Ремпель А.А., Гусев А.И. // *Письма в ЖЭТФ.*, 2017. – Т.106. – №9. – С.569–574.
4. Yang W., Zhang L., Hu Y., Zhong Y., Wu H.B., Lou X.W. // *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2012. – №51. – P.11501–11504.
5. Сильниченко В.Г. // *Ученые записки*, 1959. – №84. – С.124–127.
6. Freedman A.N., Straughan B.P. // *Spectrochimica Acta.* – V.27A. – P.1456–1466.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ СМЕСИ КОМПОНЕНТОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, СИНТЕЗИРОВАННОГО ТВЕРДОФАЗНЫМ МЕТОДОМ

Йе Ко Ко Хтун, А.Ю. Демина

Научные руководители – к.х.н, доцент А.В Жуков; д.х.н., профессор С.В. Чижевская

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, yekokohtun54@gmail.com

Пентагитанат лития со структурой шпинели ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) применяется в качестве анодных материалов в твердотельных литий-ионных аккумуляторах (ЛИА), благодаря обратимости интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития, а также нулевой деформации во время циклов заряда и разряда. Электрохимические характеристики электродного материала в значительной степени зависят от метода его синтеза. Наиболее широко для получения порошков $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ применяют твердофазный метод: взаимодействие между TiO_2 и карбонатом или гидроксидом лития в течение 12–24 ч при $\geq 800^\circ\text{C}$. Полученные порошки зачастую являются неомогенными по фазовому составу, имеют широкое распределение частиц по размерам и обладают низкой удельной поверхностью. Механоактивация исходных компонентов позволяет снизить температуру их твердофазного взаимодействия и синтезировать наноразмерные порошки [1, 2].

Цель настоящей работы – изучение влияния механоактивации смеси микронных порошков исходных компонентов – рутила и карбоната лития и условий последующей термообработки активированной смеси на характеристики образцов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Механическую активацию смеси Li_2CO_3 и TiO_2 проводили в планетарной мельнице Pulverisette-5. Длительность механообработки варьировали от 1 до 120 мин. После механообработки проводили термообработку порошков при $650\text{--}800^\circ\text{C}$ в течение 5–120 мин. Характеристики синтезированных образцов исследовали методами электронной микроскопии (Vega 3 Tescan), рентгенофазового анализа (D2 PHASER, Bruker), лазерной гранулометрии (Analysette-22, Fritsch). Для контроля процесса механоактивации использовалась система измерения давления и температуры газа (GTM, Fritsch).

По данным РФА с увеличением длительности механоактивации наблюдалось уменьшение интенсивности рефлексов Li_2CO_3 и рутила и их уширение, что свидетельствует о разупорядочении их кристаллической решетки. Размер кристаллитов (D) фазы Li_2CO_3 уже спустя 5 мин уменьшается более чем в 5 раз (со 110 нм до 20 нм), а затем незначительно (до 14 нм) при увеличении продолжительности механообработки до 120 мин. Рутил активируется медленнее, чем карбонат лития. Основное уменьшение размеров кристаллитов фазы рутила (с 380 нм до 65 нм) происходит после 30 мин механообработки. После термообработки при 650°C основными фазами во всех образцах являются рутил и Li_2TiO_3 , фаза $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ практически отсутствует. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ становится доминирующей в образцах, механоактивированных от 1 до 30 мин после термообработки их при 800°C и в образцах, механоактивированных в течение от 60 до 120 мин, после термообработки при 750°C .

По данным электронной микроскопии основную часть порошка после 5 мин механообработки составляют частицы Li_2CO_3 и TiO_2 размером до 5 мкм и агрегаты субмикронных частиц.

Результаты лазерной гранулометрии и удельной поверхности механически активированных

смесей рутила и карбоната лития свидетельствуют о том, что измельчение смеси реагентов происходит в течение 15 мин (средний размер частиц агрегатов уменьшается до $\sim 0,65$ мкм, $S_{\text{ВЕТ}}$ увеличивается до $6,9 \text{ м}^2/\text{г}^{-1}$), после чего начинают преобладать процессы агрегации и уплотнения порошка.

Дополнительную информацию о процессе механоактивации позволило получить измерение температуры и давления газов внутри размольных барабанов (система GTM, Fritsch). После 120 мин механообработки температура газов внутри барабанов достигает 78°C , а давление в 1,5 раза превышает исходное. Механическая активация Li_2CO_3 сопровождается механолизом и выделением CO_2 (величина потери массы механоактивированных смесей коррелирует с давлением газа (приведенным к н.у.) в размольном барабане, что указывает на протекание механохимических процессов).

На основании полученных результатов можно заключить, что механоактивация смеси реагентов в выбранных режимах в течение 60 мин и последующая термообработка при температуре 800°C (2 ч) позволяют получить порошок $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, пригодный для изготовления анода ЛИА.

Список литературы

1. Veljković I., Poleti D., Karanović L., Zdujić M., Brankovićet G. // *Science of Sintering*, 2011.– V.43.– P.343–351.
2. Корнев П.В., Жуков А.В., Чижевская С.В. и др. // *Успехи в химии и химической технологии*, 2016.– Т.XXX.– №6.– С.28–30.

СЕРНОКИСЛОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОКСИДА МАГНИЯ ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

В.А. Казанцова, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В.Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vak74@tpu.ru

В настоящее время оксид магния является одним из веществ, которое используется в производстве керамики, цементов, технологиях огнеупоров, катализаторов. О качестве оксида магния можно судить по пористости и дисперсности, а также по его удельной поверхности и чистоте получения [1]. Возможность переработки хромсодержащего сырья обусловлена его большим скоплением в качестве отходов производства, а следовательно, огромное значение для развития

экономики имеют исследования различных методов обработки данного сырья [2].

В рамках учебно-исследовательской работы был исследован процесс сернокислового извлечения оксида магния из хромсодержащего сырья.

В данном исследовании проводилась переработка сырья: размер частиц исходной руды был взят до 25 мм. После проведения механоактивации максимальный размер частиц составил 0,5 мм. Далее руда была промыта водой и отфильтрована. Сушка, полученного осадка, про-



Рис. 1. Исходное сырье

водилась при температуре 200 °С. Следующей стадией являлось выщелачивание гидроксидом натрия (ГОСТ Р 55064-2012). После фильтрации твердая фаза была просушена при температуре 200 °С.

Осуществлялось перемешивание сырья с использованием механической мешалки с электроприводом с добавлением серной кислоты (ГОСТ 2184-2013).

Полученный после сульфатизации хром-содержащий раствор подвергался переработке. С использованием аммиачной воды (ГОСТ

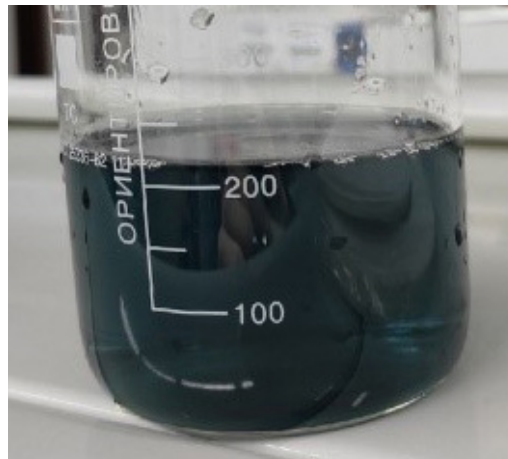


Рис. 2. Раствор после сульфатизации

24147-80) было проведено дробное осаждение. Затем смешивали с содой (ГОСТ 5100-85) до полного осаждения с целью получения карбоната магния. Реакционную массу фильтровали, осадок сушили при температуре 180 °С.

Полученный целевой продукт был отправлен на проведение анализа: по данным РФА был получен MgO с чистотой 95,1 %.

Следующим этапом исследования является получение высокочистого (>99,0 %) оксида магния.

Список литературы

1. Стрелец Х.Л. *Металлургия магния.* / Под ред. Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий. М.: Гос. научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1950.– 494 с.
2. Воскобойников В.Г. *Общая металлургия: учебник для вузов.* / Под ред. В.Г. Воскобойников, В.А. Кудрин, А.М. Якушев. 6 – изд., перераб. и доп.– М.: Академкнига, 2005.– 768 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФТОРИРОВАНИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ ШЛАКОВ

Н.В. Карелина, Шон Хай Ле, В.А. Карелин
 Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nvkarelina@yandex.ru

Обычно ильменитовые концентраты перерабатывают растворением их в серной кислоте или хлорированием элементарным хлором в солевом расплаве щелочных металлов. Оба процесса оказывают очень вредное воздействие на экологическую обстановку как вокруг производств, так и на флору и фауну окружающих рек и морей поскольку в сернокислотном процессе в качестве отхода образуются громадные количества

сульфата кальция (гипса). При использовании хлоридного процесса образуется значительно меньшее количество отходов, однако их опасность настолько велика, что требуется создание специальных систем их очистки от хлорсодержащих компонентов. Степень перехода титана в его тетрахлорид составляет примерно 89 % мас. В 2019 г. объем выпускаемого диоксида титана в виде пигмента приблизился к 3000 тонн.

Таблица 1. Состав ильменитовых шлаков после восстановительной плавки ильменитовых концентратов

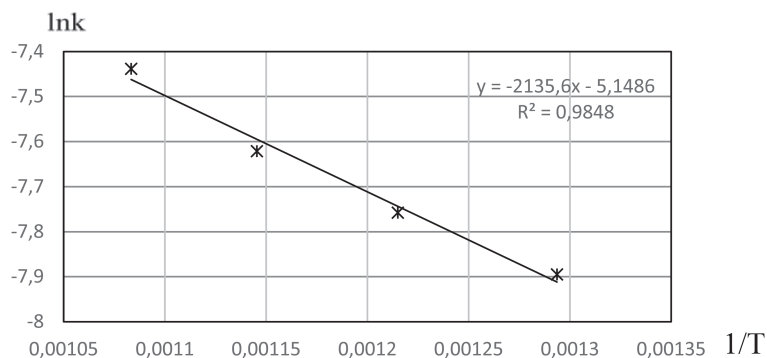
Состав ильменитовых шлаков, %									
TiO ₂	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Cr ₂ O ₃	V ₂ O ₅	Другие
82–82,5	2,7–2,9	2,8–2,9	2,0–2,2	2,0–2,1	1,0–1,1	0,3–0,4	0,2–0,3	0,15	6,85–5,45

При этом происходит образование примерно 1,5 тысяч тонн в год или примерно 5 000 тонн в сутки токсичных хлорсодержащих отходов [1, 2]. Таким образом для устранения воздействия вредных веществ на окружающую среду при переработке титаносодержащего сырья необходим принципиально новый способ, позволяющий устранить основные недостатки используемых в настоящее время процессов.

В составе ильменитовых концентратов в значительной степени представлена закись железа (~45%), которую удаляют осуществляя процесс восстановления углеродом или углеродсодержащими компонентами. В результате образуется продукт с повышенным содержанием титанового диоксида. Содержание примесей в ильменитовых шлаках показано в таблице.

Предлагаемый процесс синтеза титанового порошка высокой степени чистоты [3] основан на обработке ильменитовых концентратов элементарным фтором, десублимации полученного TiF₄ из газовой фазы и разложении тетрафторида титана в расплаве фторидных солей под действием электрического тока.

Один из основных процессов предлагаемой технологии – фторирование ильменитовых шла-

**Рис. 1.** Зависимость изменения предэкспоненциального множителя $\ln k$ от обратной температуры $1/T$

ков. Для изучения особенностей фторирования ильменитовых шлаков выполнены кинетические исследования этого процесса. С использованием нескольких кинетических уравнений определены значения энергии активации и предэкспоненциального множителя (см. рис. 1).

Показано, что полученная зависимость наиболее точно описывается уравнением сокращающегося цилиндра:

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} - 0,0047 \cdot e^{\frac{261,81}{RT}} \cdot \tau$$

Таким образом скорость процесса фторирования определяется диффузионными факторами, т.е. скоростью подвода газообразного фтора к частицам ильменитового шлака.

Список литературы

1. Lane D.A. Pollution caused by waste from the titanium dioxide industry: Directive 89/428 // *Boston College International and Comparative Law Review*, 1991. – V.14. – Iss.2. – Symposium on European Community. Article 16. *Environmental Law*. URL: lawdigitalcommons.bc.edu/cgi/viewcontent.cgi?referer=https://www.google.com/&httpsredir=1&article=1500&context=iclr.
2. Vondruska M., Bednarik V., Sild M. Stabilization/solidification of waste ferrous sulphate from titanium dioxide production by fluidized bed combustion product. // *Waste Management*, 2001. – V.21. – №1. – P.6–11.
3. Karelin V.A. et al. Research of fluorination process of rutile concentrate // *Procedia Chemistry*, 2014. – V.11. – P.49–55.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОГО ПОРОШКА

Д.О. Кравцов

Научный руководитель – к.т.н, доцент Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, daniil.kravtsov97@gmail.com.

Медь – это металл, который был освоен людьми одним из первых и получил широкое применение благодаря электропроводности, теплопроводности, пластичности и возможности получения ряда ценных сплавов с другими металлами. В природе медь встречается в виде самородков, что обеспечивает легкую добычу. На сегодняшний день медь – это широко распространенный металл, облегчающий задачу многих металлургических предприятий [1].

Медный порошок используют в электро-технической, химической промышленности, в автомобиле- и приборостроении. В связи с возрастающей ролью порошковой металлургии производство и потребление порошка в развитых странах непрерывно возрастает.

В современной промышленности производств медного порошка основано на проведении электролиза при высокой плотности тока и низком содержании меди в электролите, что обуславливает большую скорость разряда ионов меди на катоде по сравнению со скоростью их поступления в зону реакции [2].

При этом скорость роста дендритов перпендикулярно основе превышает скорость их роста в ширину, в результате чего осадок получается мелкозернистым.

Свойства порошка характеризуются формой частиц, крупностью, химическим составом, а также насыпной массой, удельной поверхностью, устойчивостью к окислению и зависят от режимов электролиза и условий последующей работы.

Исходя из этого целью данной работы является изучение влияния различных параметров электролиза на структуру и качество получаемого медного порошка.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач, а именно:

- Собрать электролизер необходимой конструкции для проведения процесса получения медного порошка;
- Исследовать гранулометрический состав получаемого порошка;
- Оценить влияние параметров электролиза на размеры частиц;

- Определить оптимальные технологические параметры для проектирования полупромышленной установки.

Конструкция собранного электролизера представляет собой ванну, в которую опущен цилиндрический катод из нержавеющей стали с внутренним диаметром 89 мм. Высота катода 56 мм. В центре катода находится анод из свинца. Расстояние между электродами составляет 20 мм. Для получения равномерного слоя меди на катоде необходимо поддержание концентрации меди в электролизере на постоянном уровне, поэтому установка снабжена дополнительной емкостью с раствором электролита и перистальтическим насосом.

Модельный раствор электролита готовился из медного купороса и серной кислоты. Начальное содержание ионов меди в растворе составляло 30 г/л., концентрация кислоты 100 г/л. Для определения влияния концентрации электролита на дисперсность получаемого порошка исходный состав раствора может быть изменен. Перед применением электролит фильтровался для отделения механических примесей.

Перед проведением процесса получения медного порошка электролизер необходимо было подготовить к работе. Внутренняя поверхность катода шлифовалась для дальнейшего упрощения процесса снятия порошка с катода.

Опыты проводили при плотности тока в диапазоне 200–500 А/м² и комнатной температуре электролита. Получено несколько партий медного порошка. В дальнейшем, значение плотности тока будет уточняться с целью исследований зависимости свойств порошка от плотности тока. Частота механического снятия порошка с катода щеткой также будет установлена в процессе эксперимента. Наименьший размер полученного порошка в партиях колеблется от 30 до 150 мкм, наибольший составляет от 200 до 500 мкм. Поскольку невозможно получить частицы строго одного размера, то необходимо согласовать частоту съема порошка с условиями электролиза. Тогда можно надеяться на узкий интервал гранулометрического состава.

Дальнейшая работа будет направлена на подбор оптимальных параметров электролиза таких

как плотность тока, частота удаления порошка с катода, температура электролита, концентрация меди в растворе, а также усовершенствование

конструкции электролизера для автоматизации процесса снятия порошка с катода.

Список литературы

1. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., и другие. *Металлургия меди, никеля и кобальта.* – М.: *Металлургия*, 1977. – 292 с.
2. Бледнов Б.П. *Рафинирование меди.* – Красноярск: *ИПК СФУ*, 2009. – 84 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ПРИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ЖЕЛЕЗА ИЗ БОКСИТОВОГО СЫРЬЯ

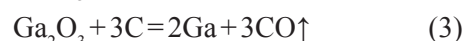
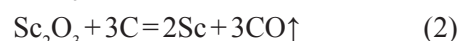
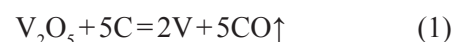
Л.Н. Малютин, А.Д. Киселев

ООО «Институт Легких Материалов и Технологий»

119049, Россия, г. Москва, пр-т. Ленинский 6 стр. 21, Lev.Malyutin@rusal.com

Бокситы используют как для получения глинозема – основного сырья для производства металлического алюминия, так и для получения неметаллургической продукции, отличающейся повышенной твердостью [1]. Бокситовая руда является также источником редких металлов: ванадия (до 630 г/т руды), скандия (до 120 г/т), галлия (100 г/т) и др. [2]. Бокситы подразделяют на низкожелезистые (массовая доля Fe_2O_3 до 10%) и высокожелезистые (массовая доля Fe_2O_3 свыше 10%) [3]. Использование высокожелезистых бокситов для получения плавного глинозема сопряжено с проведением процесса карботермического восстановления железа, необходимого для разделения металлической и оксидной фаз [1]. При реализации процесса имеют место побочные реакции восстановления других составляющих бокситовой руды: кремния, алюминия, титана и др. Для прогнозирования поведе-

ния редких металлов (ванадия, скандия и галлия) в результате проведения карботермического восстановления оксида железа был проведен расчет значений термодинамических функций реакций 1–3 в температурном диапазоне 1700–2300 °С с интервалом в 100 °С.



Нижняя точка диапазона (1700 °С) соответствует температуре плавления высокожелезистого боксита [1]. Высшая точка (2300 °С) соответствует рядовой температуре получения плавного глинозема [1]. В температурном диапазоне 1700–2300 °С происходит восстановление ванадия и галлия до металлических состояний, о чем свидетельствуют положительные значения логарифма констант равновесия реакций (рисунок 1). Восстановления оксида скандия не происходит. Необходимо также отметить, что термодинамический выход реакций с ростом температуры увеличивается.

Для подтверждения термодинамических расчетов были проведены лабораторные исследова-

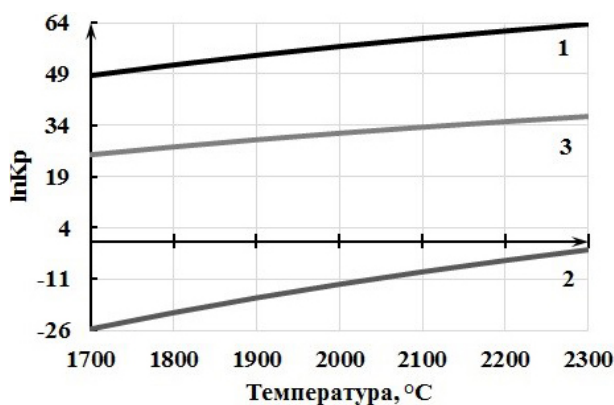


Рис. 1. Зависимость логарифма константы равновесия от температуры

Таблица 1. Распределение редких металлов по фазам, % масс.

Фаза	Ферросплав	Оксид алюминия	Пыль
Ванадий	51,5	9,5	39,0
Галлий	23,7	15,8	60,5
Скандий	1,9	74,0	24,1

дования с использованием электродуговой печи, в результате которых было установлено распределение редких металлов по фазам: металлической (ферросплав), оксидной и пылевидной, образующейся в процессе восстановления (таблица 1).

Список литературы

1. Полубелова А.С. Производство абразивных материалов. – Л.: Машиностроение, 1968. – 178 с.
2. Дубовиков О.А., Яскеляйнен Э.Э. Переработка низкокачественного бокситового сырья способом термохимия-Байер // Записки Горного института, 2016. – Т.221. – С.668–674.
3. Беляев В.В. Белоцветные бокситы Тимана – уникальное сырье для производства технически ценных материалов // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 2006. – №3. – С.2–7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЛАДИЯ С ТЕТРАФТОРБРОМАТОМ КАЛИЯ

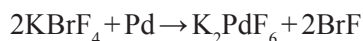
А.М. Маматова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, atm25@tpu.ru

В последние годы наблюдается повышение научного, а также промышленного интереса к переработке техногенных отходов. Это объясняется тем, что такие отходы содержат ценные компоненты, такие как благородные металлы и редкоземельные элементы. Одним из перспективных методов переработки вторичного сырья электронной промышленности является использование фторидов галогенов или их современных форм в виде координационных соединений с щелочными и щелочноземельными металлами – фторброматов щелочных и щелочноземельных металлов [1].

В настоящей работе было исследовано взаимодействие палладия с тетрафторброматом калия, продукты реакции были идентифицированы с помощью рентгенофазового анализа. Взаимодействие палладия с тетрафторброматом калия описывается следующей реакцией:



Подготовка образца проводилась в сухом герметичном боксе в

Таким образом, по результатам исследований можно констатировать, что пыль процесса карботермического восстановления бокситов является потенциальным источником редких металлов.

атмосфере аргона. Для анализа использовали стеклоглеродные стаканчики объемом 50 мл, устойчивые к окислительному воздействию из-

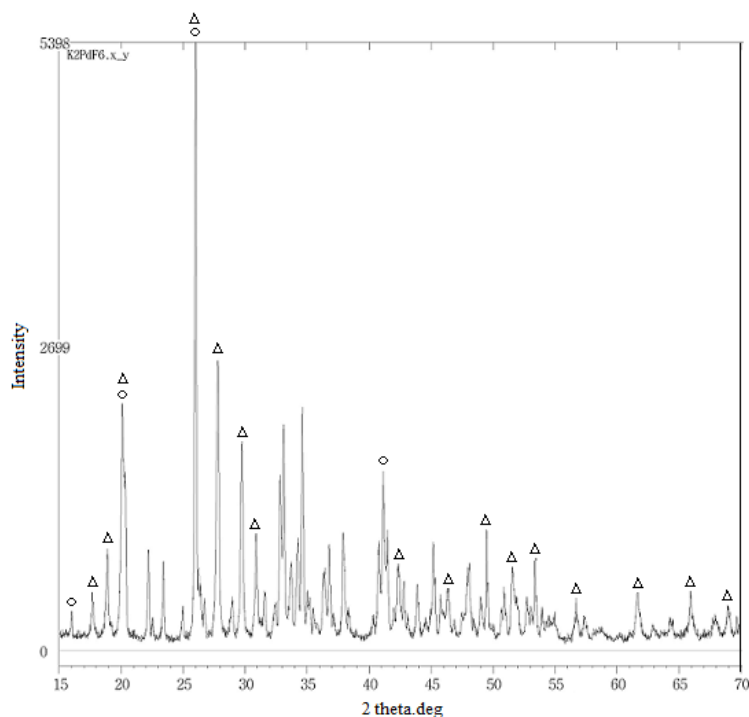


Рис. 1. Паттерн рентгеновского дифракционного рассеяния продукта реакции Pd с $KBrF_4$ (соотношение 1 : 12 M). Треугольниками отмечены пики, соответствующие K_2PdF_6 , кругами – $KBrF_4$

учаемых фторидных систем. Исходное количество реагентов выбирали с 6-ти кратным избытком от стехиометрии ($\text{Me} : 12\text{KBrF}_4$ мольн.), что составило 0,045 г и 1 г, соответственно. Стаканчик с образцом нагревали в муфельной печи до 400°C в течение 120 минут, выдерживали при этой температуре в течение 150 минут и затем медленно охлаждали до комнатной температуры в течение 240 минут. Продукты реакции измельчали и направляли на рентгенофазовый анализ для подтверждения образования K_2PdF_6 .

Результаты рентгенофазового анализа, полученные при количественном окислении палладия в открытой системе представлены на рисунке 1.

Список литературы

1. Шагалов В.В. Дисс. ... канд. хим. наук.– Томск: Национальный Исследовательский Томский политехнический университет, 2010.– 148 с.
2. Ivlev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V. and Kraus F. // *J. Fluor. Chem.*, 2019.– V.218.– P.11–20.

ПЕРЕРАБОТКА ШЛИФОТХОДОВ С СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

К.И. Меркель

Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Н. Страшко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Kseniya_2697@mail.ru

Наиболее перспективной отраслью производства редкоземельных металлов является изготовление постоянных магнитов на основе сплавов Nd–Fe–B и Sm–Co. Однако, производство самих магнитов – это процесс с большим количеством отходов. Стоит отметить, что до 40% магнитного материала отправляется в отвал вместе с отходами. На сегодняшний день актуальной задачей является их переработка.

Целью работы являлось изучение процессов вскрытия и осаждения отходов с содержанием редкоземельных металлов.

Для достижения цели необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать вскрывающий реагент;
2. Исследовать влияние на процесс вскрытия следующих факторов: концентраций кислот, температуры и времени процесса;

Дифрактограмма продукта реакции палладия с KBrF_4 была получена на дифрактометре XRD-7000 и расшифрована с помощью базы данных PDF-2. Для получения четких дифрактограмм образец предварительно был растерт в тонкий порошок и запрессован в таблетку. Анализ показал, что основным продуктом реакции является K_2PdF_6 . Также было выявлено содержание некоторого количества KBrF_4 . Нерасшифрованные пики могут быть отнесены к продуктам гидролиза KBrF_4 (KBrO_3 , KHF_2). Рентгенофазовым анализом подтверждена степень окисления палладия $4+$, что соответствует более ранним исследованиям авторов [2].

3. Выбрать подходящую концентрацию осадителя для процесса осаждения.

В настоящей работе были использованы отходы магнитов с предприятия ОАО «Уралредмет», состав которых был определен с помощью атомно-эмиссионного спектрометра iCAP 6300 Duo. Полученные данные представлены в таблице 1.

В качестве вскрывающих реагентов были использованы различные минеральные кислоты, а именно: «царская водка», соляная кислота, серная кислота.

Полученные растворы исследовали при помощи физико-химического анализа. Показана незначительная разница во вскрывающей способности выбранных кислот. Однако, вскрытие серной кислотой протекало при меньшем времени в результате чего целесообразно выбрать

Таблица 1. Содержание элементов в отходах по результатам атомно-эмиссионного анализа

Элемент	Fe	Co	Sm	Nd	Ce	Pr	Er	Dy	Zr	Gd	Tb	Al
Содержание, в %	29,38	25,66	22,21	8,23	6,51	2,71	1,75	1,59	1,33	0,41	0,27	0,28

именно серную кислоту в качестве вскрывающего реагента.

Для изучения влияния концентрации серной кислоты на вскрываемость отходов были выбраны 20, 40, 60 и 80 % кислоты. Для лучшего растворения осадка процесс проводился при повышенных температурах.

При концентрации серной кислоты 20 % процент вскрытия составил 62,65 %, при увеличении концентрации вскрывающего агента до 40 % приводит к вскрываемости 79,95 %. Стоит отметить, что дальнейшее увеличение концентрации не приводит к значительным изменениям вскрываемости. На основании вышесказанного, наиболее подходящей является серная кислота с концентрацией 40 %, что также позволяет избежать сульфатизации раствора с выпадением осадка.

Определение зависимости вскрытия отходов от температуры проходило в термостате, где выдерживались изотермические условия. Образец массой 2 г растворяли в 40 % серной кислоте, при различных температурах 20 °С, 30 °С, 40 °С, 60 °С, 70 °С в термостате. Время каждого эксперимента составляло 10 мин.

В результате данного опыта были получены осадки различной массы. Так, при 20 °С масса осадка составила 1,1 г, при 30 °С – 1,2 г, при 40 °С – 1 г, а при 60 °С и 70 °С – 0,6 г. Из данных видно, что при высоких температурах процесс вскрытия протекал наиболее полно (масса осадка составила 0,6 г). Поэтому для данного случая

90 °С является достаточно подходящей температурой.

Исследовано влияние времени взаимодействия кислоты с отходами на процесс вскрытия. Установили, что после 35 минут, при 500 °С в сернокислой среде, достигается 45 %-ное растворение твердой фазы. Стоит предположить, что неполное вскрытие обусловлено кинетическими аспектами процесса.

Процесс осаждения отходов проводили с использованием щавелевой кислоты, так как прокалывание оксалата позволяет получить чистый оксид без содержания примесей. Для приготовления насыщенного раствора использовалось 90 г сухой кислоты на 100 мл воды. Затем полученная щавелевая кислота разбавлялась до растворов с концентрациями 20 %, 40 %, 60 % и 80 %. Данные кислоты приливались к отходам после сернокислотного разложения. Продукты реакции отправлялись на фильтрование и исследовались с помощью рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ARL ThermoScientific QUANT'X. Из полученных спектров видно, что для процесса осаждения подходит 20 % щавелевая кислота.

Таким образом, процесс переработки условно разделяется на два этапа: вскрытие и осаждение. Вскрытие целесообразно проводить 40 % серной кислотой при температуре 90 °С и времени равном 35 минутам, а осаждение 20 % щавелевой кислотой.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ, СОДЕРЖАЩИХ СУЛЬФИДЫ РЕДКИХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю.С. Минина

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, julyminina@gmail.com*

В настоящее время в физике полупроводников привлекают внимание гетероструктуры на основе халькогенидов – оксидов, сульфидов, селенидов и теллуридов различных редких и цветных металлов. Значительное количество работ посвящено изучению систем, содержащих серу. Например, гетероструктуры, состоящие из CdS–Cu₂S являются полупроводниками р- и п-типа, что может быть использовано в создании фотоэлементов и солнечных батарей. Полупроводниковые гетероструктуры EuS–PbS явля-

ются перспективными источниками получения спин-поляризованного потока электронов, что может быть использовано в различных устройствах спинтроники. Гетероструктуры CdS–PbS перспективны в качестве фотоэлектрических устройств и солнцезащитных покрытий.

Еще больший интерес вызывает у исследователей получать такие гетероструктуры в нанометровом диапазоне, так как в этом случае изменяется время излучательной рекомбинации и

электрической релаксации, которые существенно зависят от размера частиц.

Для синтеза таких гетероструктур применяются различные методы – золь-гель метод, метод ионообменного замещения, методы напыления и осаждения (магнетронным, лазерным, плазмохимическим способами) и др.

В настоящей работе для синтеза наночастиц гетероструктур применяли фотохимический метод, в котором облучали УФ-излучением растворы тиосульфатных соединений редких и цветных металлов.

В данном методе возможно получать гетероструктуры по двум вариантам. В первом случае фотолизуемый раствор содержит тиосульфатные комплексы как редких, так и цветных металлов. Однако при этом фотолизу подвергается только один тиосульфатный комплекс с образованием наноразмерного сульфида. Вследствие разности произведения растворимостей на границе наноразмерный сульфид–раствор происходит ионообменное замещение с формированием гетероструктур. Во втором варианте оба тиосульфатных комплекса фотолизуются с образованием наноразмерных сульфидов, которые объединяясь формируют гетероструктуру.

В данной работе исследовали способ синтеза гетероструктуры CdS–Cu₂S с использованием первого варианта. Для этого синтезировали комплексные тиосульфаты кадмия и меди, как это указано в работах [1, 2]. Полученные комплексные соединения K₄[Cd(S₂O₃)₃] и K₃[Cu(S₂O₃)₂] предварительно исследовали на светочувствительность. Для УФ-облучения использовали ртутные лампы (ДКБУ-9, ДРТ-125) и эксимерные лампы (KrF и KrCl).

Список литературы

1. *Новаковский М.С., Рязанцева А.П. // Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии Харьковского государственного университета им. А.М. Горького, 1954. – Т.12. – С.277–281.*
2. *Сильниченко В.Г. // Ученые записки, 1959. – №84. – С.124–127.*
3. *Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.*

Как показали исследования раствор K₃[Cu(S₂O₃)₂] не подвергается фотолизу при УФ-облучении, а раствор K₄[Cd(S₂O₃)₃] фотолизуется с образованием желто-коричневого CdS (согласно данным рентгенофазового анализа), имеющих размер ~100 нм. Наиболее высокий выход CdS наблюдается при УФ-облучении лампой KrCl.

Произведения растворимости CdS составляет $1,6 \cdot 10^{-28}$, а для Cu₂S составляет $2,5 \cdot 10^{-48}$ [3]. При такой высокой разности в случае образования наночастиц CdS в растворе, содержащем ионы Cu⁺ должно произойти на поверхности частичное замещение ионов Cd²⁺ на ионы Cu⁺ (правило рядов Н.А. Тананаева).

Эксперименты показали, что в первые же минуты фотолиза происходит изменение цвета образующихся твердофазных продуктов фотолиза с желто-коричневого до черного. Это указывает, что скорость ионного обмена очень высокая, на которую значительное влияние оказывает концентрация в растворе K₃[Cu(S₂O₃)₂] и температура при которой осуществляется фотолиз. Полученный продукт фотолиза и ионного замещения отфильтровывали, промывали и сушили в вакуумном эксикаторе. Согласно данным рентгенофазового анализа получаемое соединение представляет собой совокупность двух фаз, первая из которых является CdS, а вторая Cu₂S.

Таким образом, впервые получены гетероструктуры CdS–Cu₂S в результате фотолиза водных растворов K₄[Cd(S₂O₃)₃] в присутствии K₃[Cu(S₂O₃)₂]. Установлено, что скорость ионного обмена протекает с высокой скоростью.

ВЫДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ИЗ ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

Н.К. Михайлов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nkt@tpu.ru

В настоящее время оксид магния применяется во многих отраслях промышленности. Например, для производства огнеупоров, цементов, очистки нефтепродуктов, а также как наполнитель при производстве резины, наполнитель в ТЭНах [1]. Оксид магния ценится своей чистотой (>99%). Для этого, при его получении, необходимо осадить все примесные вещества, содержащиеся в исходном сырье, одним из которых является оксид алюминия. Процесс осаждения оксида алюминия происходит при $\text{pH}=4-5$ [2].

В рамках учебно-исследовательской работы был исследован процесс осаждения оксида алюминия из продуктивного раствора при получении сульфата магния.

В данном исследовании используется раствор смеси различных сульфатов металлов, полученный после вскрытия хромосодержащего сырья, весовое содержание оксида алюминия в котором составляет 6,68%.

Процесс вскрытия осуществлялся при добавлении серной кислоты (ГОСТ 2184-2013)

при постоянном перемешивании на механической мешалке с электроприводом.

Полученный после сульфатизации раствор, представленный на рисунке 1, подвергался дробному осаждению. С использованием водного раствора аммиака (ГОСТ 3760-79), было проведено осаждение гидроксида алюминия (III), который обильно осаждался при кислотности раствора от 4 до 5. Процесс происходил при постоянном перемешивании на механической мешалке с электроприводом. При достижении значения $\text{pH}=5$, раствор отфильтровали и прокаливали в муфельной печи в течение 30 минут при 180° .

Полученный оксид алюминия представлен на рисунке 2.

Следующим этапом исследования является полное осаждение оксида алюминия из продуктивного раствора при получении сульфата магния.

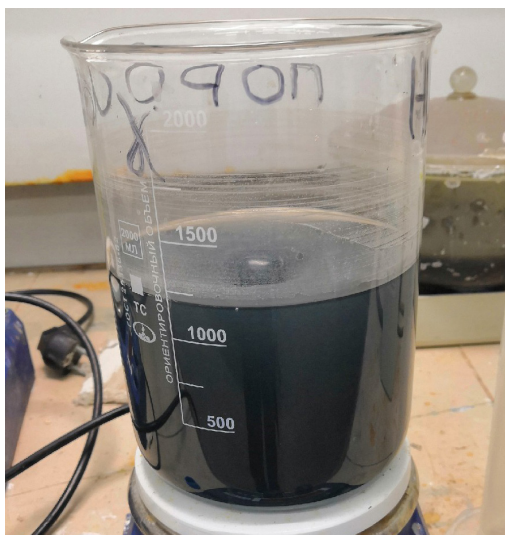


Рис. 1. Раствор после сульфатизации

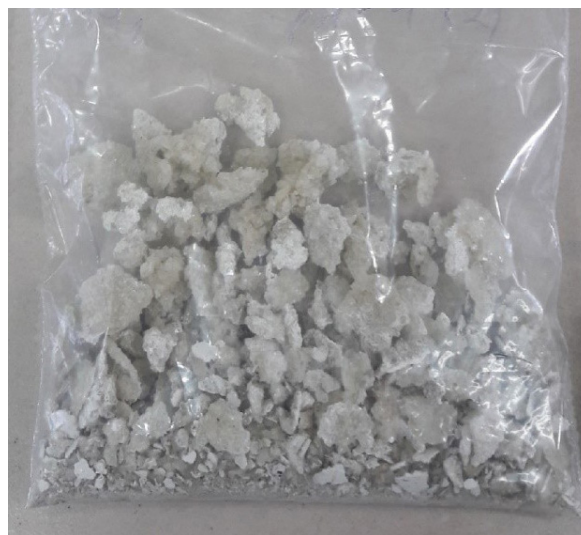


Рис. 2. Оксид алюминия после прокаливания

Список литературы

1. Стрелец Х.Л. *Металлургия магния* / Под ред. Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий. – М.: Гос. научно-техническое издательство

литературы по черной и цветной металлургии, 1950. – 494 с.

2. Борисоглебский Ю.В. *Металлургия алюминия / Под ред. Ю.В. Борисоглебский, Г.В. Галевский, Н.М. Кулагин, М.Я. Минцис, Г.А.*

Сиразутдинов.– Новосибирск: Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1999.– 438 с.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД АНАЛИЗА ТИТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ

А.С. Молчанова, Е.Л. Бойцова

Научный руководитель – старший преподаватель Е.Л. Бойцова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, molchanovarisha@gmail.ru

В настоящее время проблема биосовместимости материалов является ключевой в медицине. Один из основных путей решения этой проблемы заключается в нанесении биосовместимых покрытий на медицинские изделия. На практике используют покрытия из диоксида титана, так и оксида титана, допированного азотом (TiN_xO_y), такие покрытия защищают импланты от коррозии в среде биологических жидкостей и обладают низкой токсичностью [1].

Целью данной работы является исследование свойств азотсодержащих пленок на основе титана на примере гравиметрического метода анализа.

В качестве подложек для нанесения тонких пленок на основе Ti–O–N использовались пластины из нержавеющей стали медицинского назначения марки 12X18H10T.

Образцы подвергались предварительной электрохимической полировке в растворе 50 г Cr_2O_3 (ГОСТ 2912-79) + 200 г H_3PO_4 при напряжении $U=(20-30)$ В в течение (2–3) минут при температуре 300 К. Шероховатость поверхности пластин после полировки составила

$Ra=(32-40)$ нм (10 класс) [2]. После полировки проводилось обезжиривание пластин и двухступенчатое промывание в ультразвуковой ванне с использованием спирта и дистиллированной воды.

Для исследования процесса растворения и коррозионных свойств оксинитридных пленок использовались следующие приборы и методы анализа:

1. Весы электронные прецизионные Acculab ALC-210d4,

2. Лабораторная установка для исследования растворения покрытий [6].

В работе образцы с нанесенной пленкой выдерживались в модельных жидкостях, имитирующих условия организма.

Гравиметрическое исследование азотсодержащих пленок показало, что образцы в ходе анализа имеют минимальную потерю массы и выход соединений в раствор близок к пределу погрешности. Образцы имеют пониженную чувствительность к коррозионному воздействию, что соответствует 3 баллам по шкале коррозионной стойкости (весьма стойкости).

Список литературы

1. Пустовалова А.А. *Структурные особенности и свойства азотсодержащих тонких пленок диоксида титана, сформированных методом реактивного магнетронного распыления, для применения в биомедицине: диссертация к.ф.-м.н.: 01.04.07 / Алла Александровна Пустовалова.*– Томск, 2017.– 165 с.
2. Бойцова Е.Л., Леонова Л.А. // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2018.– №4.– С.443–447.
3. Diebold U. *The surface science of titanium dioxide / U. Diebold // Surf. Sci. Rep.*, 2003.– V.48.– №5.– P.53–229.
4. Di Valentin, C. *N-doped TiO_2 : Theory and experiment / C. Di Valentin [et al.] // Chem. Phys.*, 2007.– V.339.– №1.– P.44–56.
5. Valdesuso R. *The EXTREME registry: titanium-nitride-oxide coated stents in small coronary arteries / R. Valdesuso [et al.] // Catheter. Cardiovasc. Interv.*, 2010.– V.76.– №2.– P.281–287.
6. Huang, N. *Surface modification of coronary artery stent by Ti–O/Ti–N complex film coating prepared with plasma immersion ion implantation and deposition / N. Huang [et al.] // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. with Mater. Atoms.*, 2006.– V.242.– №1.– P.18–21.

ПОЛУЧЕНИЕ СЕРЕБРО-ЗАМЕЩЕННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА

Ю.А. Новиченко

Научный руководитель – к.т.н, доцент Л.А. Леонова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, novichenko_98@mail.ru.*

В настоящее время одна из быстро развивающихся областей современной нанотехнологии – создание и использование наноразмерных частиц различных материалов. Особое внимание в последнее время обращено на наночастицы серебра. Серебро в ионном виде обладает бактерицидным, выраженным противогрибковым и антисептическим действием и служит высокоэффективным обеззараживающим средством в отношении патогенных микроорганизмов, вызывающих острые инфекции [1].

Так как воспаление бывает не только в мягких тканях, но и костной ткани, возникла идея создать такой материал, который бы помогал не только скорейшему восстановлению, сращиванию костной ткани, но и ликвидировал бы очаги воспаления. Такой эффект возможен благодаря объединению биоактивных свойств гидроксиапатита и антисептических свойств серебра. В связи с этим целью данной работы является подбор литературных данных и методик для синтеза гидроксиапатита со специальными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Проанализировать литературные данные и методики получения серебро-замещенного гидроксиапатита;
- Провести теоретическое обоснование, с помощью термодинамических расчетов, возможности синтеза;
- Синтезировать серебро-замещенный гидроксиапатит.

Для дальнейшего апробирования были выбраны три технологии различного получения серебро-замещенного гидроксиапатита для возможности сравнения структуры и полноты протекания процесса.

Первым способом получения замещенного гидроксиапатита является механохимический метод. Гидроксиапатит и нитрат серебра тонко

измельчают в агатовой ступке при помощи пестика до образования однородного порошка [2].

Вторым способом получения гидроксиапатита выбран способ контролируемого осаждения в водной фазе. Согласно методике из оксид кальция необходимо смешать с водой до образования гидроксида. Полученный гидроксид кальция смешивается с фосфорной кислотой, для образования гидроксиапатита. Далее в гидроксиапатит с избытком добавляется нитрат серебра для замещения катионов кальция на катионы серебра [3].

Третий способ получения гидроксиапатита соответствует второй технологии, однако к полученной смеси добавляется цитрат натрия – компонент, играющий основную роль в формировании наночастиц гидроксиапатита в организме человека [4].

Для подготовки к проведению исследования все образцы были подвергнуты прокаливанию при 900 °С в течении 2 часов в керамическом тигле, в муфельной печи.

Для идентификации полученного порошка использовали метод дифференциально термического анализа. При проведении ДТА анализа термограммы синтезированных материалов, в сравнении с ДТА анализами природного гидроксиапатита, серебросодержащих материалов были определены характерные изменения в массе образца в ходе анализа. А именно в области 250 °С происходит начальный процесс потери массы, что связано с дегидратацией образцов. В области 300–500 °С происходит второй этап процесса потери массы, который практически полностью прекращается при $T \geq 600$ °С.

Дальнейшая работа в исследовании процесса получения серебро-замещенного гидроксиапатита будет связана с корректировкой технологии и, в последствии с применением образцов в качестве фильтрующих материалов для очистки воды.

Список литературы

1. Букина Ю.А. Получение антибактериальных текстильных материалов на основе наночастиц серебра посредством модификации поверхности текстиля неравновесной низкотемпературной плазмой / Ю.А. Букина, Е.А. Сергеева // Вестник Казанского технологического университета, 2012.– №7.– С.125–128.
2. Чайкина М.В. Природные фосфаты структурно-химическая классификация и безотходный механохимический метод переработки // Химия в интересах устойчивого развития, 1996.– Т.4.– №2.– С.71–95.
3. Д.Л. Голощапов, В.М. Кашкаров, и другие. Получение нанокристаллического гидроксипатита методом химического осаждения с использованием биогенного источника кальция // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011.– №4.– С.427–441.
4. Влияние цитрата натрия на синтез Ag-замещенного гидроксипатита / Е.В. Мищенко, Е.Ю. Каракатенко, М.Ю. Королева, Е.С. Бабусенко // Успехи в химии и химической технологии, 2017.– Т.31.– №13.– С.22–24.

СЕРНОКИСЛОТНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ОКСИДА ХРОМА ИЗ ХРОМСОДЕРЖАЩЕЙ РУДЫ

Ю.Л. Орешкина, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ylo1@tpu.ru

Исследован процесс получения оксида хрома (VI) [1] из хромошпинельного порошка (рисунок 1 а).

В данном исследовании была проведена переработка сырья: размер частиц исходной руды был взят до 20 мм, после проведения механоактивации максимальный размер частиц составил 0,5 мм. Далее руда была промыта водой и отфильтрована. Осадок сушили при 200 °С.

Следующей стадией являлось выщелачивание гидроксидом натрия (ГОСТ Р 55064-2012). Процесс проводился при интенсивном механическом перемешивании (5 об/сек) в течение 30 минут. Далее проводилась первичная фильтрация. Маточный раствор с помощью центри-

фуги был подвержен дополнительной очистке. Все полученные осадки были просушены при 200 °С.

Следующим этапом процесса являлась сульфатизация с использованием серной кислоты (ГОСТ 2184-2013), аналогично [2]. Полученный после фильтрации осадок (рисунок 1 б) был просушен при 150 °С.

Твердый осадок идентифицирован с использованием элементного анализа и рентгенофлуоресцентного анализа (РФА), как оксид хрома (VI) с чистотой 55,53%.

Дальнейшим направлением исследований является получение высокочистого (>99,0%) оксида хрома (VI).

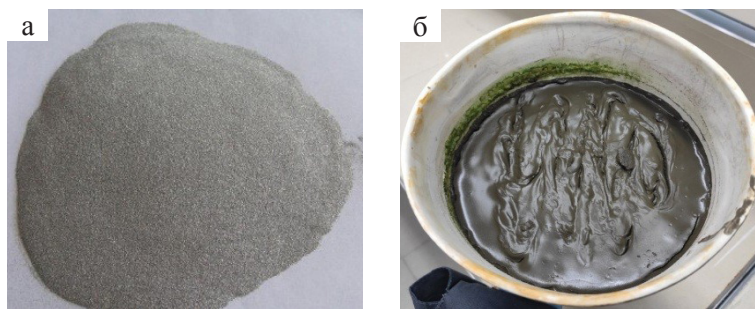


Рис. 1. Хромсодержащая руда:

а – хромошпинельный порошок до начала процесса исследования получения оксида хрома (VI); б – осадок после фильтрации (стадия сульфатизации)

Список литературы

1. Хромовая руда: состав, месторождения и применение. Особенности металла хрома [Электронный ресурс]: [офиц. сайт] – Режим доступа: Источник: <https://fb.ru/article/407284/hromovaya-ruda-sostav-mestorojdeniya-i-primenenie-osobennosti-metalla-hroma> свободный.
2. Коспанов М.М., Резниченко А.В., Кучеренко А.Я., Кушакова Л.Б., Зинченко А.М., Сулейменова Г.А. Способ обогащения хромитовых руд // Патент Республики Казахстана, 2011. – №23968.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДВОЙНОГО ФЕРРОЦИАНИДА КАЛИЯ-МЕДИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ Cs-137

И.А. Пивоваров

Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivan271294@gmail.com

Двойные ферроцианиды переходных металлов проявляют ионообменные свойства с исключительной селективностью к ионам Cs-137 [1]. На основании ранее проведенных исследований, двойной ферроцианид калия-меди выбран качестве основного материала для извлечения Cs-137 из водных растворов. Однако прямое использование двойного ферроцианида калия-меди затруднено, ввиду высокой насыпной плотности (1 г/см^3), низкой фильтрующей способности и, как следствие, увеличенного времени протекания процесса сорбции. Таким образом, целью данной работы является разработка методики иммобилизации частиц двойного ферроцианида калия-меди в полимерной матрице карбоксиметилцеллюлозы.

На аналитических весах подготавливали навеску натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в количестве 2 г и растворяли в 100 мл 2,5% тригидрата ферроцианида калия при постоянном перемешивании в течение 4 часов и комнатной температуре. Полученную смесь по каплям, используя насос, добавляли в 100 мл 2% раствора дигидрата хлорида меди с последующим перемешиванием в течение 6 часов для получения более мелких коагулированных частиц композитного сорбента. Полученные частицы сорбента трижды промывали дистиллированной водой с целью удаления избыточного количества ионов меди. Промытые частицы высушивали в муфельной печи при температуре 50°C в течение 8 часов и использовали для дальнейшего эксперимента.

Для выделения фракции с диаметром 2–3 мм использовали ситовый метод с размером сит 10 меш.

Используя электронный микроскоп, были проанализированы синтезированные частицы двойного ферроцианида калия-меди связанного карбоксиметилцеллюлозой. Полученные изображения представлены на рисунке 1.

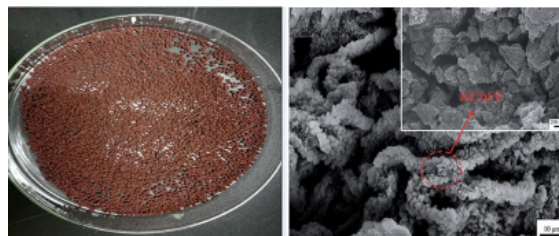


Рис. 1. Снимок электронным микроскопом двойного ферроцианида калия меди с карбоксиметилцеллюлозой

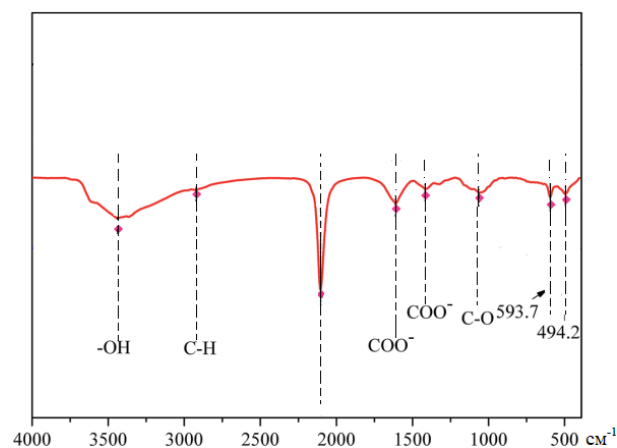


Рис. 2. ИК-спектр композитного сорбента

На рисунке 1 видно, что все частицы композитного сорбента имеют сферическую форму. Наружная поверхность сорбента содержит разветвленную сеть пористых каналов, частицы двойного ферроцианида калия-меди надежно вшиты в носитель – натриевую соль карбоксиметилцеллюлозы.

На рисунке 2 представлены ИК-спектры синтезированного сорбента. Полосы поглоще-

ния при 494 и 593,7 см⁻¹ относятся к колебаниям Fe²⁺-C≡N- и -C≡N-Cu²⁺.

Таким образом, ИК-спектроскопические исследования подтверждают получение композитного сорбента двойного ферроцианида калия-меди на основе полимера карбоксиметилцеллюлозы.

Список литературы

1. Тананаев И.В. Химия ферроцианидов / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов.– М.: Наука, 1971.– 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКА ОКСИДА ЛАНТАНА (+3)

А.А. Прач

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.В. Лыгина

Воронежский государственный университет инженерных технологий
394036, Россия, г. Воронеж, пр. Революции 19, post@vsuet.ru

Целью работы являлось получение нанопорошка оксида лантана (+3) различными химическими методами и исследование его свойств.

Многообещающим направлением в исследовании нанотехнологии является разработка и внедрение всевозможных методик для получения наноструктурных материалов. Полученные материалы должны обладать новыми качественными характеристиками, которые зависят, в том числе и от размеров. Оксиды редкоземельных металлов получили широкое распространение в производстве сверхпроводящей керамики благодаря различным полиморфным модификациям, что позволяет повысить устойчивость к высоким температурам.

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 1209	Peak 1: 99.3	100.0	20.76
PdI: 0.857	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 1.06	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

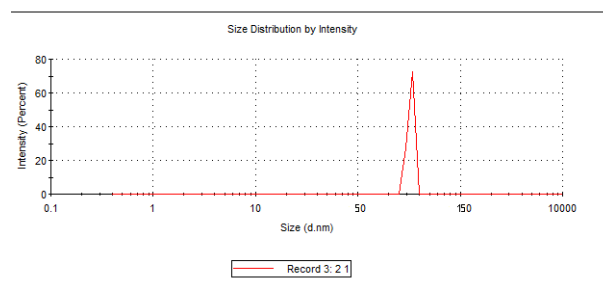


Рис. 1. Оксид лантана (III), полученного гель-золь методом, при 950 °С

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 2141	Peak 1: 100	100.0	18.00
PdI: 1.000	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 1.25	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

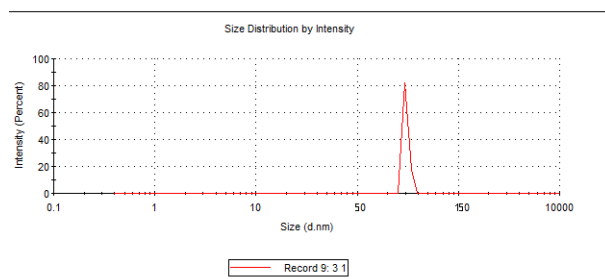


Рис. 2. Оксид лантана (III), полученного гель-золь методом, при 650 °С

	Size (d.nm):	% Intensity:	St Dev (d.nm):
Z-Average (d.nm): 596.8	Peak 1: 101.2	100.0	31.78
PdI: 0.649	Peak 2: 0.000	0.0	0.000
Intercept: 0.876	Peak 3: 0.000	0.0	0.000

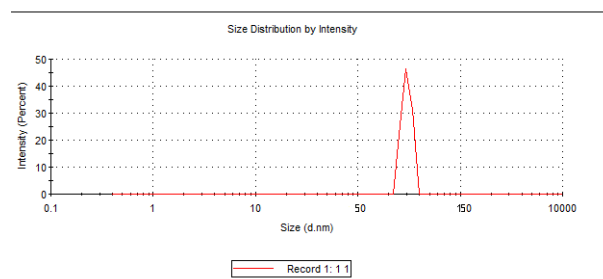


Рис. 3. Оксид лантана (III), полученного глицин-нитратным методом

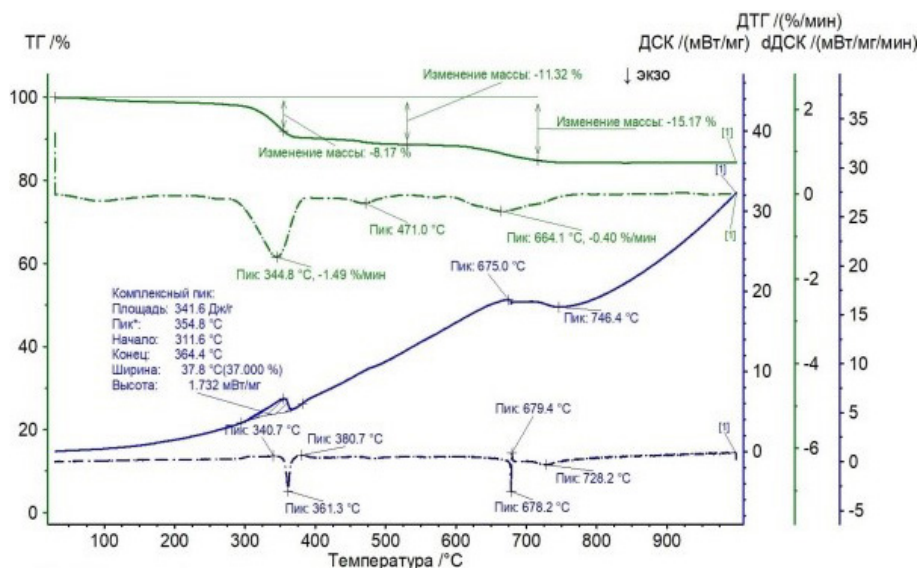


Рис. 4. Термограмма пробы порошка оксида лантана (III), полученного при прокаливании при 950°C

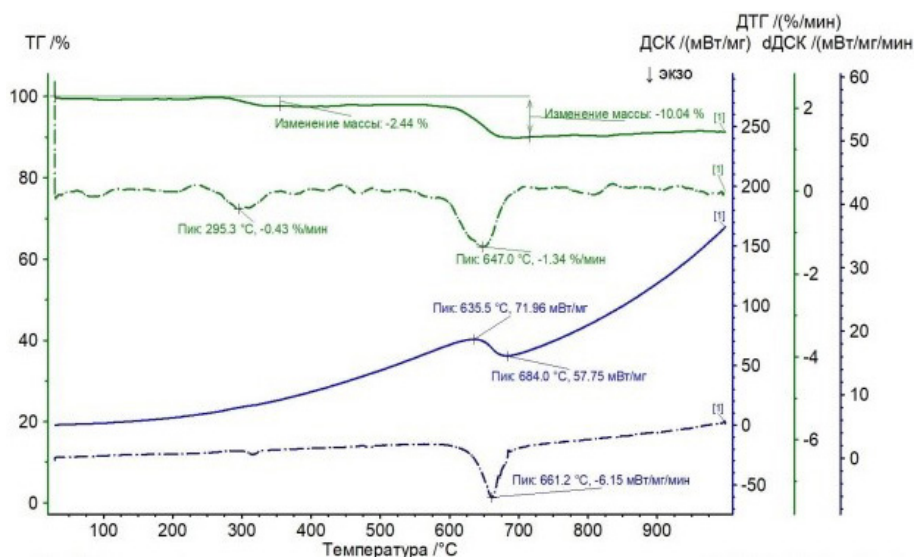
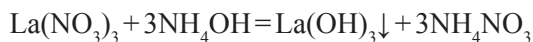


Рис. 5. Термограмма пробы порошка оксида лантана (III), полученного при прокаливании при 650°C

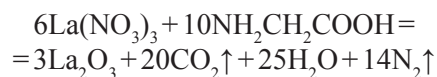
Образцы оксида лантана (+3) получали методом осаждения в кипящем водном растворе нитрата лантана (+3) [1]. В качестве осадителя использовался водный раствор аммиака. При осаждении образуется осадок с частичками геля. При этом происходит реакция:



В дальнейшем обезвоженный осадок прокаливали при температурах 650°C и 950°C в течение нескольких часов.

Для получения нанопорошка оксида лантана (+3) глицин-нитратным методом смешивали раствор нитрата лантана (III) с избыточным количеством глицина, смесь упаривают, после чего происходит самопроизвольное воспламенение

в температурном интервале 150–900°C. При этом происходит реакция:



Размер полученного порошка определяли на анализаторе размера частиц Zetasizer Nano ZSP (рис. 1, рис. 2, рис. 3). Размеры частиц, полученных золь-гель методом, входят в предел 100 нм. Размер частиц, полученных глицин-нитратным методом достигает 101,2 нм. Анализ фазового состава, хода кривых ДТА и ТГ (рис. 3, рис. 4) показывает, что при нагревании образцов в переломе температур 290–350°C происходит небольшая убыль массы [2], значительная убыль при нагревании до температуры 450°C и небольшим изменением при достижении темпера-

туры 640 °С. Общее изменение веса составило 12,46 % масс. и 34,66 % масс.

Исходя из убыли массы при различных температурах можно определить содержание

гидроксидов в диапазоне 300 °С, а содержание карбоната РЗЭ – по уменьшению массы в диапазоне от 450 °С до температур, соответствующих термическому разложению оксикарбоната РЗЭ.

Список литературы

1. Ю.С. Карабасов. *Новые материалы*. – М.: МИСИС, 2002. – С.12.
2. В.А. Кочедыков, И.Д. Закирьянова, И.В. Корзун // *Аналитика и контроль*, 2005. – Т.9. – №1. – С.58–63.

ПЕРЕРАБОТКА ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА С ПРИМЕНЕНИЕМ ФЛОКУЛЯНТОВ

И.В. Распутин, Н.А. Журавлев, В.А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н. В.А. Карелин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, raspustin.ilia@yandex.ru*

При растворении керамического ОЯТ образуется продукт, содержащий коллоидные осадки, состоящие из труднорастворимых компонентов, образующих осадки, количество которых может достигать нескольких килограммов на 1 т урана. При растворении керамического ОЯТ образуются растворы, содержащие 0,19–0,59 % коллоидных веществ от массы исходного топлива. После растворения концентрация взвесей в растворе составляет порядка 1–3 г/дм³ [1, 2].

Недостаток метода центрифугирования, применяемого для удаления взвесей – наличие в оборудовании движущихся частей из-за возможного заклинивания подшипников и перекашивания вала, что может привести к выходу из строя оборудования. Метод флокуляции флокулянтom BESFLOC устраняет указанный недостаток. Оборудование для флокуляции не имеет движущихся частей. Оборудование, обеспечивающее подачу и дозирование растворов ОЯТ и флокулянта, не соприкасается с растворами ОЯТ, имеющими высокую радиоактивность, поэтому при поломке оборудования обслуживающему персоналу можно быстро его отремонтировать не подвергаясь при этом воздействию радиоактивного излучения.

Флокулянты «BESFLOC» обладают свойствами, которые позволяют применять их для удаления коллоидных примесей из суспензий, образующихся в процессе растворения керамического ОЯТ: имеют повышенную вязкость, при смешивании с суспензиями и при удалении коллоидных частиц образуют крупные хлопья на поверхности раствора, не загрязняют водные

растворы продуктами разложения. Для исследований использованы 3 вида флокулянтов: неионогенные (высокомолекулярные флокулянты «К4000» и «К4020»), анионный («К4032» низкомолекулярный с низкой плотностью заряда) и катионный («К6651» средномолекулярный с высокой плотностью заряда) [3].

Принципиальная возможность применения BESFLOC для осветления азотнокислых растворов ОЯТ с $c_U = 400\text{--}1000$ г/л проведена на неионогенном BESFLOC K4000. С BESFLOC K4000 коллоиды в растворе осадились за ~15 мин. Для изучения возможности выделения платиновых металлов и определения возможности использования неионогенных BESFLOC K4000 и K4020, а также катионного BESFLOC K6651 и анионного BESFLOC K4032 исследовано разрушение коллоидных растворов, содержащих мелкодис-

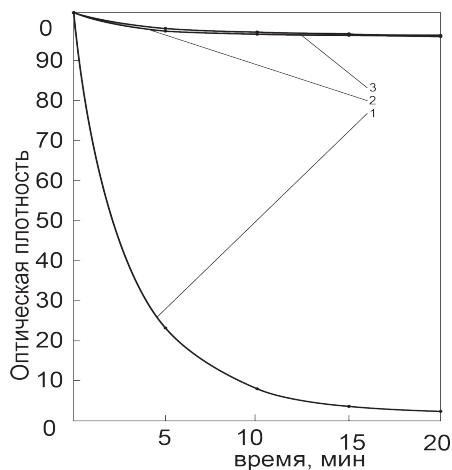


Рис. 1. Изменение оптической плотности растворов от времени проведения процесса

персный порошок Pt – платиновая «чернь». Исследовано воздействие излучения d 18,5 Рентген/ч на U-растворы с флокулянтom в течение 3-х суток. После опытов внешний вид раствора не изменяется, а образовавшиеся агрегаты частиц не разрушаются.

Зависимость изменения оптической плотности I/I_0 от времени для растворов $UO_2(NO_3)_2$ с концентрацией 1000 г/л по U с мелкодисперсным порошком графита, после взаимодействия с флокулянтами BESFLOC показана на рисунке 1 (1 – раствором BESFLOC K4000; 2 – раство-

ром BESFLOC K4032; 3 – раствором BESFLOC K6651).

Незначительное увеличение размеров коллоидных частиц заметно только при длительном контакте (> 1 часа) с раствором анионного флокулянта BESFLOC K4032 и катионного флокулянта BESFLOC K6651. Образовавшиеся частицы обладают рыхлой структурой и при перемешивании разрушаются.

Неионогенный BESFLOC K4000 за 10 мин уменьшили оптическую плотность раствора I/I_0 до 8 ед., а через 20 мин произошло практически полное осветление исходного раствора.

Список литературы

1. Choi E.Y. et al. *Progress in Natural Science: Materials International*, 2015.– 25(6).– 572–582.
2. Alekseev P.N. et al.: *Physics of Atomic Nuclei*, 2015.– 78(11, 1).– P.1264–1273.
3. Chen G.J. *International Conference on Nuclear Engineering, Proceedings, ICONE (Xi'an; China, 2010.– 1.– 4 p.*

ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКИСЛОРОДНЫХ ФТОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

И.И. Рудых

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, iir4@tpu.ru

Изготовление оптических материалов, способных работать в инфракрасном диапазоне, а также пригодных для использования в волоконной оптике на сегодняшний день является актуальной проблемой. Перспективным сырьем для изготовления кристаллов, обладающих уникальными пропускными способностями, являются фториды редкоземельных элементов с минимальным содержанием кислорода [1].

Для получения фторидов квалификации «ОСЧ» могут быть использованы оксиды, полученные в результате термической обработки оксалатов, карбонатов и гидроксидов соответствующих редкоземельных элементов. В качестве фторирующих агентов могут быть использованы: элементный фтор, газообразный фтороводород, фторид и бифторид аммония. Также широко известен способ получения фторидов с помощью раствора плавиковой кислоты [2]. Независимо от способа получения, в конечном продукте всегда присутствуют оксиды и оксофториды, снижающие качество кристалла. В том случае,

когда содержание остаточного кислорода превышает 100 ppm, сырье является непригодным для использования в волоконной оптике. В связи с вышесказанным, актуальной проблемой является снижение количества кислорода во фтористых соединениях редкоземельных элементов.

Выполнение работы

В предыдущей работе [3] было показана возможность получения фторида церия с содержанием кислорода порядка 90 ppm, что является пока лучшим достижением для нашей промышленности. В данной работе рассматриваются вопросы по дальнейшим шагам, ведущим к снижению содержания примесных компонентов.

Ранее для процесса фторирования использовался горизонтальный реактор. Сырье размещалось в тигли-лодочки из графита, реакция протекала в ламинарном режиме, в основном на границе раздела фаз газ-твердое. Во взаимодействии газообразного фтороводорода и оксида церия в нижних слоях навески лимитировалась

только диффузией. В связи с тем, что сырье не участвовало в реакции в полном объеме, возникла необходимость в дополнительном перемешивании и повторном фторировании, что в значительной степени увеличило время эксперимента. Чтобы исключить необходимость повторной обработки мы пересмотрели конструкцию реактора.

Для увеличения площади реакции и скорости обработки была разработана установка с вертикальным расположением тигля, в который помещается обрабатываемый продукт. Внутренний диаметр графитового тигля 20 мм, высота 180 мм. Объем засыпаемого порошка составляет до 55 см³. В нижней части тигля имеется отверстие, через которое реакционный газ может проходить сквозь слой оксида церия. Для предотвращения просыпания порошка отверстие в тигле прикрывается пористым фильтром из графитового полотна. Гидравлическое сопротивление насыпного слоя невелико и составляло

2–3 мм.рт.ст. По всей длине реакционной зоны установлен нагревательный элемент из нихрома, температура в печи регулируется при помощи ПИД-регулятора «Буанит». Как и в предыдущих опытах, исследовалось влияние температуры в диапазоне от 650 до 950 °С на содержание остаточного кислорода. Длительность процесса фторирования определялась продолжительностью рабочей смены и составляла от 6 до 8 часов. Содержание кислорода определяли на приборе LECO-836.

В ходе проведения данной работы приобретены практические навыки, позволяющие производить очистку фторидов РЗМ. При переработке фторида церия в установке с вертикальным реактором удалось получить продукт с содержанием кислорода менее 50 ppm. Полученные результаты опытов послужат основой для проектирования установки, позволяющей фторировать оксид церия в непрерывном режиме.

Список литературы

1. *Максаков Б.И. Исследования в области выращивания оптических кристаллов фтористых соединений // Известия академии наук СССР, 1967. – Т. XXXI. – №5. – С. 864–865.*
2. *Раков Э.Г. Химия и технология неорганических фторидов. – М.: МХТИ, 1990. – 162 с.*
3. *Рудых И.И., Ворошилов Ф.А. Получение особо чистых фторидов редкоземельных элементов // Сборник научных трудов Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, 2019. – С. 63.*

ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНОЙ ФОЛЬГИ

С.А. Свиридов

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ф.А. Ворошилов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, serega098565@gmail.com.*

Медь применяется людьми с древности. В природе медь встречается в виде самородков, что обеспечивает легкую добычу. Медь занимает ведущее место среди цветных металлов за счет своих свойств, таких как высокая электропроводность, теплопроводность, пластичность, высокая химическая стойкость и возможность получения ряда ценных сплавов с другими металлами [1].

Применение медной фольги можно заметить в разнообразных отраслях таких как приборостроение, пищевая промышленность, химическая промышленность. Из медной фольги изготавливают схемы, нагревательные пленки транспорта, кабели, антенны и многое другое.

В современной промышленности для производства медной фольги используют ванны специальной конструкции. Катодом в таких ваннах является вращающийся барабан из титана, аноды могут быть изготовлены из свинца или меди. Из-за ряда недостатков чаще применяют нерастворимые аноды, что позволяет повысить качество фольги улучшая структуру и снижая содержание примесей [2].

Исходя из этого, целью данной работы является изучение влияния различных параметров электролиза на структуру и качество получаемой медной фольги.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- Собрать электролизер необходимой конструкции для проведения процесса получения медной фольги;
- Изучить основные свойства получаемой фольги;
- Учесть недостатки и улучшить технологию.

Конструкция собранного электролизера представляет собой ванну, стенки которой изготовлены из ПВХ. Катодом является вращающийся барабан из нержавеющей стали. Диаметр барабана 95 мм, ширина катода 25 мм. Анодами являются свинцовые пластины.

Получения равномерного слоя меди на катоде обеспечивается за счет поддержания концентрации меди в электролизере на постоянном уровне. Циркуляция обеспечивает постоянную концентрацию меди у поверхности катода. Для этого используется емкость с раствором электролита и перистальтического насоса. В стенки электролизера установлены два штуцера для заполнения емкости ванны электролизера электролитом и слива электролита.

Раствор электролита готовится из медного купороса и серной кислоты. Содержание меди в растворе составляет 30 г/л. Возможно для оптимизации процесса концентрация меди в электролите будет увеличена до 45–60 г/л. Перед применением электролит фильтруется для отделения механических примесей.

Перед проведением процесса получения медной фольги электролизом, электролизер подготавливается к работе. Поверхность катода вы-

равнивается шлифовкой для дальнейшего упрощения процесса снятия фольги с катода. Зазор между катодом и щечками барабана покрывается смесью парафина и полиэтилена для защиты торцевых поверхностей от осаждения на них меди. Проверяются и меняются уплотнительные кольца, так как процесс ведется в агрессивной среде, а утечка электролита является нежелательной.

Процесс электролиза проводят при плотности тока 200 А/м² и комнатной температуре электролита. Скорость вращения барабана составляет 1 оборот/час. При таких параметрах толщина получаемой фольги составляет 40 мкм. Для достижения толщины товарной фольги более 50 мкм [3], необходимо увеличение плотности тока или уменьшение скорости вращения барабана за счет изменения передаточного числа редуктора. После получения фольгу просушивают.

При снятии фольги с барабана вручную, с помощью канцелярского ножа, фольга может рваться из-за неравномерности снятия. Получаемая фольга имеет гладкую поверхность с одной стороны и шероховатую с другой.

Дальнейшая работа направлена на определение оптимальных параметров электролиза таких как плотность тока, скорость вращения катода, температуру электролита, а также усовершенствование конструкции электролизера для автоматизации процесса снятия фольги с катода и скручивания ее в рулон.

Список литературы

1. Худяков И.Ф., Тихонов А.И., и другие. *Металлургия меди, никеля и кобальта.* – М.: *Металлургия*, 1977. – 292 с.
2. Бледнов Б.П. *Рафинирование меди.* – Красноярск: *ИПК СФУ*, 2009. – 84 с.
3. *ГОСТ 5638 – 2018. Фольга медная. Рулонная для технических целей.* – Взамен *ГОСТ 5638-75*; введ. 01.03.2019. – Москва: *Стандартинформ*, 2019. – 10 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА ИЗ ПРОДУКТИВНОГО РАСТВОРА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СУЛЬФАТА МАГНИЯ

С.А. Синчинов, Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю.В.Передерин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, sinchinov98@mail.ru*

В настоящее время оксид магния применяется в строительной промышленности («каустический магnezит»), изготовлении огнеупорных изделий, медицине, очистке нефтепродуктов

и как наполнитель в ТЭНах [1]. Оксид магния применяется в высокочистой форме, где его содержание превышает 99%. Исходное сырьё, из которого получают оксид магния содержит в



Рис. 1. Осадок после фильтрации при уровне кислотности 7

себе множество примесей, в том числе и железо, которое сильно затрудняет процесс получения чистого оксида магния [2].

В рамках учебно-исследовательской работы был исследован процесс выделения железа из продуктов раствора при получении сульфата магния

В данном исследовании использовался раствор смеси различных сульфатов металлов, полученный после вскрытия хромсодержащей руды серной кислотой (ГОСТ 2184-2013), в которой процентное содержание оксида железа (II) составляет 10,01%.

Исходный раствор был подвергнут переработке. При помощи аммиачной воды (ГОСТ

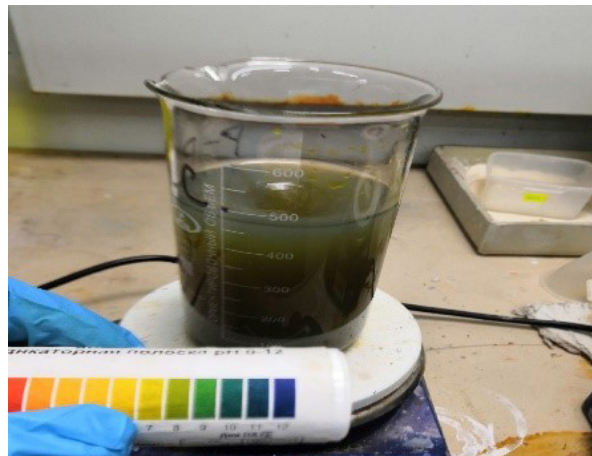


Рис. 2. Раствор при уровне кислотности 7

24147-80) было проведено осаждение гидроксида железа (II), который обильно осаждался при уровне кислотности от 5 до 7. Осаждение проводилось при непрерывном перемешивании с использованием механической мешалки с электроприводом. После каждого повышения кислотности на единицу, раствор фильтровали, а осадок в виде гидроксида железа (II) просушивали при температуре 180 °С в течении часа, затем взвешивали.

Следующим этапом исследования является более полное осаждение гидроксида железа (II) при наработке большего количества целевого компонента в виде оксида магния.

Список литературы

1. Стрелец Х.Л. *Металлургия магния.* / Под ред. Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий. – М.: Гос. научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1950. – 494 с.
2. Рипан Р. *Неорганическая химия: В 2-х т.* / Под ред. В.И. Спицына, И.Д. Колли. – М.: Издательство «Мир» 1972. – Т.2.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСИ ФТОРИДА И ГИДРОДИФТОРИДА АММОНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ ЛЕЙКОКСЕНОVOГО КОНЦЕНТРАТА ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

А.А. Смороков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, wolfraum@yandex.ru

Производство пигментного диоксида титана с 2014 г. сокращается в связи с многочисленными проблемами со снабжением сырьем и водой, а также экологическими проблемами

на единственном в стране заводе по производству пигментного диоксида титана в Республике Крым [1]. Данные проблемы связаны со специ-

фико́й серно́кислотной технологии получения пигментного TiO_2 .

Большинство титановых месторождений сосредоточены на всей территории РФ, при этом доля запасов TiO_2 в данных месторождениях, а также его содержание относительно невелики. Исключением является Ярегское месторождение лейкоксен-кварцевых нефтетитановых руд.

Согласно [1] в данном месторождении сконцентрированы 46,4% запасов диоксида титана страны. Проблема освоения данного месторождения заключается в специфике сырья, а именно – в высоком содержании диоксида кремния. Классические титансодержащие концентраты (рутиловый и ильменитовый), помимо TiO_2 ,

содержат примеси, позволяющие проводить экономически целесообразную переработку сырья серно́кислотным или хлорным способами. Наличие высокого содержания диоксида кремния делает такого рода переработку нерентабельной.

В качестве решения проблемы предлагается использование фтораммонийного способа, заключающегося в использовании смеси фторида (NH_4F) и гидродифторида (NH_4HF_2) аммония. В отличие от использования каждого из реагентов по отдельности, данная смесь образует эвтектику с температурой плавления ниже (109°C), чем у каждого из реагентов по отдельности (NH_4HF_2 – 126°C ; NH_4F – 167°C).

Список литературы

1. *О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов РФ в 2018 году.* – М: ВИМС, 2019. – 426 с.

МУЛЬТИФЕРРОИКИ НА ОСНОВЕ ВИСМУТА

Т.В. Токарева, К.Т. Врона, Р.А. Сурменев, Б.Т. Киеу
Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.А. Леонова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru*

Мультиферроики – это класс материалов, которые имеют два либо больше «ферро» свойств, таких как ферро-электричество (сегнето-электричество), (анти)ферро-магнетизм, ферро-эластичность (сегнето-эластичность), ферро-тороидичность и другие, что можно широко использовать в мультифункциональных устройствах. В работах различных исследователей прослеживается, чтобы такие материалы проявляли свои свойства при комнатной температуре. Однако в природе существует очень мало однофазовых соединений таких мультиферроиков, поэтому приходится их синтезировать. Поэтому целью данной работы является исследование самого известного представителя этой группы материалов – феррита висмута (химическая формула BiFeO_3 , в литературе используется ещё аббревиатура BFO) [5].

BiFeO_3 является единственным однофазовым мультиферроиком с сегнето-электричностью и антиферро-магнетизмом (типа G), присутствующими при комнатной температуре, что определяется высокими температурами: Кюри ($1\ 103\ \text{K}$) и Нееля ($643\ \text{K}$) [5]. Кроме того, феррит

висмута имеет структуру ABO_3 – структуру перовскита, что частично способствует существованию мульти-ферроичных свойств. При обработке BFO или добавке других металлов (либо их ионов), как например Zr [4], Sr^{2+} [9], La [2], Cd и Ti [8], Cr [1], Ni [10], можно получить определённые оптические [2, 3, 5, 6, 7], фотокаталитические [2, 4, 5, 6, 9], пьезоэлектрические [5], а также улучшить магнитные [1, 2, 8, 9] и электрические [1, 8, 10] свойства феррита висмута.

Смотря на эту совокупность разнообразных свойств BFO, нетрудно догадаться, что этот мультиферроик широко применяется в спинтронике, в сенсорах, детекторах и актуаторах, в ёмкостных электромагнитах, в СВЧ-технике (невзаимные сверхвысокочастотные фильтры), в электронике (устройства для записи, считывания и хранения информации новой генерации, сегнетоэлектрические полевые транзисторы), в фотовольтаике, а также в медицине для производства скаффолдов, хотя это может оказаться затруднительным из-за трудности вывода тяжёлых металлов из организма человека [5].

Так как феррита висмута нет в природе, его получение заключается в синтетическом получении, на основе нитратов висмута и железа. В конечном итоге получают феррит висмута в виде керамических порошков, тонких плёнок или наноструктур. В настоящее время известны некоторые методы получения BFO: обычная керамическая технология спекания порошков, технология быстрого спекания в жидкой фазе, технология спекания порошков комплексов металлов, метод Печини (также её модифицированная версия с использованием этиленгликоля

в реакции поликонденсации), метод с использованием гликоль-геля, гидротермальный метод, технология автоматического сгорания [7].

Феррит висмута – это несомненно интересное химическое соединение. Его характеризуют редко встречаемые свойства, применение в значимых областях науки и техники, а также многообразие способов получения. Учитывая вышеописанные факторы феррит висмута безусловно становится актуальной и важной темой для научных исследований.

Список литературы

1. A. Kumar, K.L. Yadav // *Materials Science and Engineering B.*, 2011.– V.176.– P.227–230.
2. B.P. Reddy, M.C. Sekhara, B.P. Prakasha, Y. Suha, S.H. Parka // *Ceramics International*, 2018.– V.44.– P.19512–19521.
3. D. Huang, H. Deng, P. Yang, J. Chu // *Materials Letters*, 2010.– V.64.– P.2233–2235.
4. F. Wang, D. Chen, N. Zhang, S. Wang, L. Qin, X. Sun, Y. Huang // *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017.– V.508.– P.237–247.
5. J. Wu, Z. Fan, D. Xiao, J. Zhu, J. Wang // *Progress in Materials Science*, 2016.– V.84.– P.335–402.
6. K.A. McDonnell, N. Wadnerkar, N.J. English, M. Rahman, D. Dowling // *Chemical Physics Letters*, 2013.– V.572.– P.78–84.
7. M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, S.N. Jaisankar // *Materials Research Bulletin*, 2013.– V.48.– P.2878–2885.
8. N. Kumar, A. Shukla, R.N.P. Choudhary // *Physics Letters A.*, 2017.– V.381.– P.2721–2730.
9. R. Yang, H. Sun, J. Li, Y. Li // *Ceramics International*, 2018.– V.44.– P.14032–14035.
10. Y.H. Wang, X. Qi // *Procedia Engineering*, 2012.– V.36.– P.455–461.

ПЕРЕРАБОТКА ШЛАКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ХРОМОВОГО КОНЦЕНТРАТА

А.А. Чеботарева, И.О. Усольцева, Ю.В. Передерин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, a.a.chebotareva@mail.ru

Хром и его соединения применяются в различных отраслях народного хозяйства. Наибольшая часть потребления хромовых соединений приходится на химическую, металлургическую, легкую промышленности, машиностроение и приборостроение, а также на предприятия лакокрасочной и строительной промышленности. Оксид хрома (III) широко используется для получения металлического хрома в металлургии, в качестве катализатора при синтезе органических и неорганических веществ, а также является одним из наиболее используемых пигментных материалов, который находит применение в оптической, лакокрасочной, керамической, строительной и других отраслях промышленно-

сти [1]. Добыча и производство хрома – процесс довольно затратный, поэтому конечный продукт имеет значительную стоимость. Однако спрос на него устойчив, поскольку хром – обязательный легирующий элемент при получении нержавеющей и жаростойких сталей. Образующийся при производстве хрома шлак, состав которого приведен в таблице 1, является перспективным материалом в технологии хрома, т.к. содержит до 30% оксида хрома в своем составе.

Таким образом, целью данного исследования является разработка технологии переработки хромосодержащего шлака с последующим получением концентрата хрома, для чего решались следующие задачи:

- проведение расчета материального баланса процесса выщелачивания для определения расхода выщелачивающего агента;
- определение оптимальных условий для проведения процесса;
- исследование составов, полученных после выщелачивания образцов.

В качестве выщелачивающего агента была выбрана серная кислота, что было обусловлено химическими свойствами извлекаемого элемента [2]. При проведении расчета материального баланса был определен коэффициент расхода кислоты относительно перерабатываемого сырья.

Процесс выщелачивания проводили в агитаторе при различных условиях: изменением pH в интервале 0–12, различной скорости перемешивания и температуре. Стоит отметить, что независимо от подобранных условий, в системе оставалась непрореагировавшая часть шлама в виде осадка, которая отделялась от раствора фильтрованием, просушивалась и идентифици-

ровалась проведением рентгенофазового анализа.

Полученные рентгенограммы указывали на наличие в осадке кремния и хрома, соотношение которых в пересчете на оксиды составило 2 : 3 соответственно. Однако, наличие у раствора зеленого цвета указывало на наличие ионов Cr^{3+} в жидкой части.

На данный момент исследование в данной области не завершено. Однако, в ходе выполнения работы, были получены следующие промежуточные результаты:

- проведен расчет материального баланса процесса выщелачивания для определения расхода выщелачивающего агента;
- определены оптимальные условия для проведения процесса;
- исследованы составы полученных после выщелачивания образцов.

Дальнейшее исследование будет направлено на получение концентрата с повышенным содержанием хрома.

Список литературы

1. *Неорганические соединения хрома: Справочник / Сост.: Рябин В.А., Киреева М.В., Берг М.А. и др. – Л.: Химия, 1981. – 208 с.*
2. *Неорганическая химия: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – Т.3: Химия переходных элемен-*

тов. – Кн.2: учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спиридонов]. – М.: Издательский центр «Академия», 2007. – 400 с.

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЛАДИЯ С ТЕТРАФТОРБРОМАТОМ КАЛИЯ

А.М. Шакимова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Р.В. Оствальд

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ats29@tpu.ru*

В последнее время во всем в мире и в России, в частности, быстрыми темпами растет производство электроники различного назначения, следовательно, растет и объем выработанной электроники [1]. Подобные отходы пригодны для переработки с целью извлечения не только железа и меди, но и благородных и редкоземельных металлов.

Традиционные методы извлечения благородных металлов имеют ряд недостатков. В качестве альтернативы можно использовать фториды галогенов или их соединения с щелочными и щелочноземельными металлами, обеспечивающие минимальное количество стадий

и полноту окисления. Наиболее широкое распространение получил тетрафторбромат калия.

В данной работе было исследовано окисление палладия тетрафторброматом калия в открытой системе термогравиметрическим методом с совмещенной калориметрией на анализаторе SDT Q600 (TA Instruments, США).

Подготовка образца проводилась в сухом герметичном боксе в атмосфере осушенного аргона. Соотношение реагентов выбиралось согласно стехиометрии реакции ($\text{Me}:2\text{KBrF}_4 \text{ M}$), что составило 0,007 г и 0,026 г, соответственно. Смесь нагревалась от 20 до 500 °С со скоростью нагрева 10 градусов в минуту в потоке аргона.

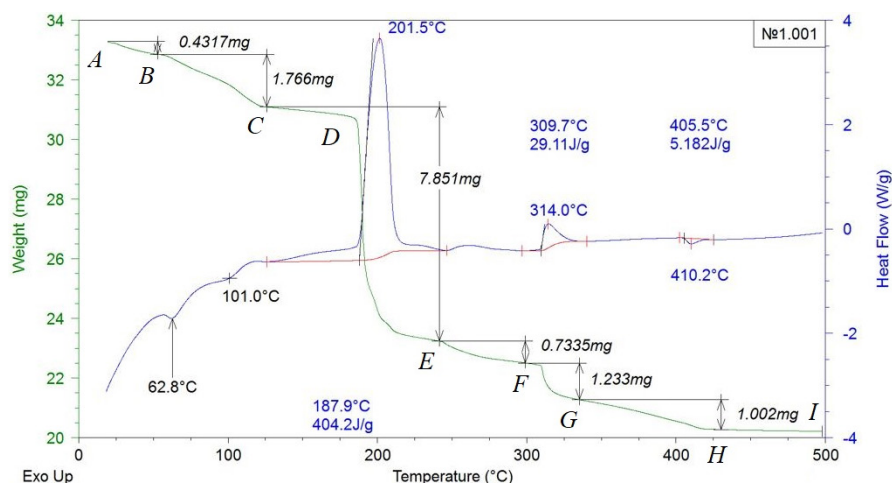
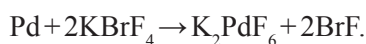


Рис. 1. Термограмма взаимодействия Pd с $KBrF_4$ (соотношение 1 : 2 M)

При данной температуре палладий должен переходить в гексафторопалладат калия по реакции [2]:



Результаты термогравиметрического анализа смеси палладия и тетрафторбромата калия представлены на рисунке 1.

На кривой изменения теплового потока (синяя кривая) отражены три эндотермических и два экзотермических эффекта. Первые два эндотермических эффекта, наблюдаемые при температурах 62,8 и 101 °С, можно отнести к процессу удаления газообразных продуктов из пор фторбромата, в том числе брома и трифторида брома.

Экзотермические эффекты, наблюдаемые при 201,5 и 314 °С, указывают на многостадийность процесса фторирования и образование соединений палладия с промежуточными степенями окисления (участок DE на кривой изменения массы соответствует образованию $KPdF_3$, участок EF – K_2PdF_5 , участок FG – $KPdF_6$).

Основной экзотермический эффект наблюдается при температуре 201,5 °С (максимум пика), он соответствует началу процесса

фторирования палладия, что подтверждается уменьшением массы образца. Последний эндотермический эффект с температурой 410,2 °С предположительно относится к разложению остаточных количеств тетрафторбромата калия.

Масса полученного продукта по термограмме составляет 0,02011 г, что соответствует стехиометрически рассчитанной массе K_2PdF_6 (0,02021 г).

В ходе проведенных исследований было определено, что процесс фторирования палладия в открытой системе при 500 °С является многостадийным и в промежуточных продуктах палладий проявляет степень окисления 2+ и 3+. Процесс фторирования начинается при температуре 187,9 °С, заканчивается при 335 °С. Суммарный тепловой эффект многостадийной реакции составил 433,31 Дж/г.

Также было доказано, что тетрафторбромат калия обладает достаточной окислительной способностью для перевода металлического палладия в четырехвалентное состояние при температуре ниже температуры разложения и образования трифторида брома.

Список литературы

1. Baldé C.P., Forti V., Gray V., Kuehr R., Stegmann P. *The Global E-waste Monitor 2017.*– Tokyo: UNU Press, 2017.– 116 p.
2. Ivlev S.I., Malin A.V., Karttunen A.J., Ostvald R.V., Kraus F. // *Journal of Fluorine Chemistry*, 2019.– V.218.– P.11–20.

ОСОБЕННОСТИ ОБОГАЩЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ ИЗ ВЬЕТНАМА

Шон Хай Ле, Н.В. Карелина, В.А. Карелин
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.А. Карелин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, son.hut2006@gmail.com

Вьетнам является одной из стран с громадными запасами титансодержащих руд в мире. Основной титансодержащий минерал – ильменит. Ильменитовые руды, содержащие в качестве примесей марганец, кремний и алюминий, распределены с севера на юг Вьетнама. Обогащение ильменитовых руд такого состава – многостадийный процесс, в котором в основном происходит удаление железа. В тоже время увеличивается количество титана, необходимое для обеспечения требований технических стандартов и для дальнейшей переработки.

Ильменитовые руды во Вьетнаме представлены в 3-х формах:

- в исходной форме ильменита с содержанием диоксида титана в исходной руде > 10%,
- в форме ильменита в прибрежных песчаных титан-циркононовых россыпях, из которых около 1,1% составляют тяжелые минералы, имеющие экономическую ценность, остальное – песчаная матрица. В прибрежных месторождениях ильменитовая руда составляет около 0,6% части прибрежной россыпи. Прибрежная россыпь имеет две формы: черный песок и красный песок. Согласно статистике, содержание ильменита в этих формах составляет около 0,6%.
- ильменит в форме титановой руды – элювий, делювий.

Особенности Вьетнамской ильменитовой руды:

- плотность 4,3–5,2 г/см³,
- размер частиц 0,047–0,25 мм, в которых распределение в основном составляет 0,1–0,25 мм,
- основные компоненты: TiO₂ 48,5–53%, FeO 40–45%, MnO 3,4–8,6%, SiO₂ 0,32–2,68%.
- средняя и слабая проводимость и магнетизм,
- обладает отличным поверхностным натяжением.

Характеристики процесса обогащения и технические требования. Сортировка руды делится на несколько этапов, включая:

- разделение исходной руды на тяжелую и легкую фракции. В процессе обогащения титан из ильменита переходит в тяжелую фракцию. Обогащение проводят гравитационным методом в тяжелых суспензиях. В результате содержание TiO₂ возрастает до 30–40% от его концентрации в исходном ильмените,
- разделение ильменитового концентрата методом электростатической и электромагнитной сепарации, который основан на различной намагничиваемости ильменита и пустой породы. В процессе электромагнитной сепарации магнитные и электропроводящие фракции будут содержать Ti и Fe, входящие в состав ильменита. Немагнитная фракция будет обогащаться цирконием. Процесс электромагнитной сепарации можно проводить многократно для обеспечения максимального выделения ильменита с высоким содержанием TiO₂,
- ильменитовую руду можно обогащать используя флотационный метод. Использование таких агентов, как Na₂SiF₆, H₂SO₄, ... при выбранном значении pH для минералов, содержащих титан, составляет от 3,5 до 4,2. Обогащение ильменитовых руд также можно проводить, комбинируя различные методы для достижения более высоких уровней и производительности, например комбинируя флотацию с электромагнитной сепарацией и электрическим просеиванием и т.д. В таблице приведен состав ильменитовых концентратов после обогащения.

Перспективные работы по обогащению Вьетнамских ильменитовых руд:

- углубленные исследования общих характеристик и свойств руд,

Таблица 1. Состав ильменитовых концентратов после обогащения Вьетнамских ильменитовых руд

TiO ₂	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	(Mg, Ca, V, P, Cr, ...)O _x
51,74	23,31	16,73	3,35	2.48	1,02	1,34

- исследования для разработки технологической схемы обогащения и оценки суммар-

ного качества ильменитовых руд во Вьетнаме.

Список литературы

1. С.И. Полькин; *Обогащение руд и россыпей редких и благородных металлов.* – М., Недра, 1987. – С.187–244.
2. Нгуен Динь Лан, Ха Тинь Минерал и Трейдинг Корпорейшн, 1997. *Разведка ильменита в прибрежных районах Ха Тинь.* Геологический архив, Ханой.
3. Нгуен Ван Хуйен (редактор), Геологическая федерация 4, *Отчет за 1992 год Поиск и оценка месторождений минерального песка титана вдоль Камсюен – Ки Ань, Ха Тинь.* Геологический архив, Ханой.

Секция 6 | Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ВОЛОС В КРИМИНАЛИСТИКЕ, МЕДИЦИНЕ И ЭКОЛОГИИ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ БИОГЕОХИМИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЙ

А.Т. Абдырахманова, А.В. Обухова, И.С. Кускова
Научный руководитель – д.т.н., профессор В.И. Отмахов

*Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, aigul_95_13@mail.ru*

Большой интерес представляет мультиэлементный анализ волос для выявления состояния обмена микроэлементов в организме, так как обмен неорганических соединений связан с ферментативными реакциями организма. В настоящее время содержание химических элементов в волосах используется для своевременной диагностики ряда болезней и для контроля за эффективностью предпринятого лечения. Значительную актуальность приобретают исследования в связи с необходимостью оценки экологической ситуации. Волосы признаны хорошим индикатором воздействия на человека факторов окружающей среды. Среди всех биосубстратов они обладают рядом преимуществ: волосы накапливают и сохраняют информацию на протяжении всего периода роста, отражая переизбыток или дефицит веществ, содержат более высокую концентрацию микроэлементов. Цель работы проведение спектрального анализа волос для решения задач в области медицины, экологии, биологии и криминалистики. Для проведения спектрального анализа волос был использован спектрометра «Гранд» с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ВМК «Оптоэлектроника», Россия). Пробоподготовку предпочтительнее проводить методом сухого озоления, так как этот способ без дополнительного использования реактивов позволяет в едином цикле совместить минерализацию органической основы и получение аналитического концентрата. Для определения химического состава образец волос подвергали обжигу в му-

фельной печи при температуре 500 °С в течение 2–3 часов до постоянной массы. Далее зольный остаток разбавляется графитовым порошком в 20 и 200 раз. Порошкообразную пробу гомогенизировали до однородного состояния в агатовой ступке. Навеску разбавленной пробы массой 15 мг помещали в кратер угольного электрода. В исследовании приняли участие по 20 жителей из каждого исследуемого населенного пункта. Обследование проводили в городах Усть-Каменогорск, Томск, Кызыл и селе Парабель (Томской области). Регион, которого мало коснулись проблемы, связанные с антропогенными факторами загрязнения окружающей среды, является село Парабель [1]. Для оценки элементного статуса населения различных административных центров использовался интерквартильный размах. Данный метод обработки дает возможность наиболее строго и объективно отразить результаты измерений, если распределение величин отличается от нормального. Для оценки избытка либо недостатка элементов входящих в состав волос в качестве референтных значений использовали данные (профессора А.В. Скального г. Москва). По полученным данным для каждого региона можно заметить тенденцию повышенного содержания таких элементов как Mn, Al и Ba. По содержанию Al в исследуемых регионах, можно выявить существенную разницу. В Усть-Каменогорске содержание Al по сравнению с референтным значением повышено в 3 раза. Это связано с предприятиями цветной металлургии. У населения села Парабель и города Томск содержание

алюминия приближено к референтному значению. Самое большое превышение Са наблюдается в городе Кызыл. Избыточное содержание кальция в волосах обычно свидетельствует не об избытке его, а об усиленном перераспределении в организме, а следовательно, указывает на риск развития дефицита этого элемента. Единственным регионом, в котором содержание входит в пределы референтного значения является село Парабель, в котором влияние антропогенных факторов минимально. Уровень содержания Zn повышен в образцах волос жителей города Кызыл, что может быть связано с предприятиями по добыче угля. В городах Усть-Каменогорске и Томске наблюдается нормальное содержание цинка. Запредельно высокое содержание желе-

за наблюдается в селе Парабель. Это связано с качеством питьевой воды. Большинство домов Парабели обеспечены водой из скважин. В городах Усть-Каменогорске и Томске содержание железа близко к референтному. Подобного рода исследования проведены по 30 элементам, входящим в область применяемой методики. Кроме того, в работе исследованы периодические зависимости распространения химических элементов в волосах и шерсти животных позволяющие не только устанавливать новые закономерности, но и прогнозировать возможные пути управления их содержанием в объектах биологической природы. В области криминалистики сделана попытка добавить химический анализ волос в группу биометрических данных.

Список литературы

1. Отмахов В.И., Обухова А.В., Ондар С.А. // Вестник Томского государственного университета. Химия, 2018.– №12.– С.25–36.

СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЕШЛАМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИКОМПЛЕКСОНОВ

Е.С. Бурыхина

Научный руководитель – д.т.н., профессор Б.П. Туманян

Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина
119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65, com@gubkin.ru

Такие нефтесодержащие отходы как нефтешламы оказывают загрязняющее воздействие на почвенно-растительный покров, воздух и воды – подземные и поверхностные [1–2]. Ежегодно на НПЗ России и стран СНГ образуется около 400–450 тыс. тонн нефтешлама и при переработке на одну тысячу тонн нефти приходится 1–5 тонн нефтешлама. Заводы вынуждены постоянно увеличивать объемы шламонакопителей и продолжать хранить непереработанный шлам, нанося ущерб экологии, поскольку современные технологии переработки не являются достаточно эффективными и экономически выгодными. В данной работе предлагается метод переработки нефтешлама с использованием поликомплексонов - натриевых солей иминодиацетатных производных триглицеридов жирных кислот и мукосахаридов вместо традиционных ПАВ.

Поликомплексоны доступны, поскольку их производят из возобновляемых белоксодержащих отходов. Они используются в рецептурах безопасных товаров бытовой химии и техни-

ческих моющих средств для отмычки жиров, масел, нефти, мазута. Отработанные растворы поликомплексонов нетоксичны и биологически разлагаемы [3].

Лабораторная установка состоит из цилиндрического сосуда с крышкой, выполненных из термостойкого пластика. В крышку вмонтирована трубка для подачи пара и труба из железа, заполненная железной стружкой. Предполагается, что стружка будет использована для гашения пены, а так же как катализатор возможного декарбоксилирования нефтяных кислот, возгоняемых в составе ассоциатов. Труба соединена со стеклянным холодильником. В качестве источника пара будет использован парогенератор фирмы Kercher. Смесь 100 г нефтешлама, 75 г поликомплексонов и 100 г нитрилтриуксусной кислоты (далее НТА) поместили в сосуд и прорабатывали паром в течение 30 минут, таким образом, чтобы жидкость из холодильника возвращалась в реакционный сосуд. Далее добавлением НТА добились уровня pH=4 и раз-

деления эмульсии на две фазы. Затем отобрали водную фазу и оставшуюся нефтяную фазу повторно пропарили в течение 20–30 минут до прекращения выделения CO_2 и H_2S . После обработки повторно отобрали водную фазу и для удаления большего количества воды из смеси нагревали оставшуюся фракцию при температуре 85–105 °С до прекращения отгонки.

Содержание металлов и серы в исходной эмульсии и конечном продукте определяли методом рентгеноспектрального анализа на рентгенофлуоресцентном волновом спектрометре ARL Perform'X, плотность определяли пикнометрическим методом, вязкость определяли на визкозиметре Rheotest RN 4.1 .

Выход полученного продукта составил 64 %. В результате опыта содержание серы снизилось с 4,5 % масс. до 0,3 % масс., содержание ванадия снизилось с 0,029 до 0,0025 % масс., никеля – с 0,0036 до 0,0026 % масс., плотность снизилась с

0,96 г/см³ до 0,857 г/см³, вязкость с 6,68 Па•с до 2,17 Па•с.

Значительное снижение содержания серы можно объяснить разложением серосодержащих соединений и декарбонизацией кислот на первой стадии опыта. Вероятно, большая часть продуктов этих реакций (Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , NaSR) попадают в водную дисперсионную фазу, а остальные остаются в диспергированных частицах. Разделение эмульсии с помощью НТА сопровождается выделением CO_2 , SO_2 , H_2S и других летучих серосодержащих соединений – продуктов превращения Na_2CO_3 , Na_2SO_3 , Na_2S , NaSR в водной фазе. В результате их отгонки происходит обессеривание нефтешлама. Разложение серосодержащих радикалов и декарбонизация приводит к частичной деструкции высокомолекулярных смол и асфальтенов с образованием микрочастиц, чем можно объяснить снижение вязкости.

Список литературы

1. Ахметов А.Ф. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // *Нефтегазовое дело*, 2011. – №3. – С.98–101.
2. Соколов Л.И. Переработка и утилизация нефтесодержащих отходов // *Инфра-Инженерия*, 2017. – С.137.
3. Цивадзе А.Ю. Композиция поликомплексонов – реагент нового поколения для переработки тяжелой высоковязкой нефти // *Universum: Химия и биология*, 2019. – Т.65. – №11. – С.45–50.

ОЦЕНКА УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ НЕФТЕПРОДУКТАМИ ТЕРРИТОРИЙ РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ ОБЪЕКТОВ И СПОСОБ ИХ ОЧИСТКИ

М.В. Быкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор М.А. Пашкевич

Санкт-Петербургский горный университет

199106, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, marina-bykova-1993@mail.ru

Антропогенная нагрузка на компоненты окружающей среды возникает на всех этапах жизненного цикла углеводородного сырья, начиная с добычи, и, заканчивая, использованием готовой продукции целевым потребителем. Производственные объекты по добыче значительно воздействуют как непосредственно в процессе бурения, так и в периоды ремонтных работ оборудования [1, 2]. Повышается вероятность возникновения аварийных разливов и утечек в связи с несвоевременным обслуживанием и проявлению коррозионных процессов при транспортировке нефтепродуктов. Значительному загрязнению подвергаются террито-

рии, на которых расположены предприятия по переработке нефтепродуктов. При резервуарном хранении нефтепродуктов происходят систематические утечки и разливы. Обширная группа очагов загрязнения почв представлена в современном мире предприятиями, эксплуатирующими нефтепродукты [3].

При возникновении масштабных аварийных ситуаций на любом производственном объекте существует регламентированный порядок действий по ликвидации, заключающийся в основном в снятии верхнего слоя, его захоронении и отсыпке песком или техническим грунтом. Однако, особую опасность представляют

именно локальные разливы и утечки, в первую очередь из-за несвоевременного обнаружения. Следует отметить, что многолетние точечные воздействия могут привести к формированию литохимических ореолов и, как следствие, потоков загрязнения. Миграция нефтепродуктов в таких случаях может привести к катастрофическим последствиям.

В период с 2015 по 2018 год в полевой сезон была проведена инженерно-экологическая съемка территорий различных производственных объектов. Для оценки степени загрязненности территорий использовался комплексный подход, включающий в себя визуальную и органолептическую оценку, отбор проб и лабораторные исследования. Всего было исследовано три производственных объекта: буровая площадка законсервированной скважины газоконденсатного месторождения (тундровая почвенно-климатическая зона); резервуарный парк (таежная и таёжно-лесная почвенно-климатическая зона); автопарк карьерной техники (лесостепная почвенно-климатическая зона). Согласно стандартным методикам были установлены уровни загрязнения почв, которые варьировались в следующих диапазонах соответственно: 0,65–372,0 г/кг; 0,01–25,0 г/кг; 0,35–8,0 г/кг. Следует отметить, что согласно пороговым уровням концентрации нефтепродуктов, допустимое содержание не должно превышать значения 1 г/кг. К тому же, при содержании более данного значения процессы самоочищения почвы затрудня-

ются, а при превышении в десятки и сотни раз прекращаются вовсе.

Полученные результаты свидетельствуют об актуальности проблемы и необходимости разработки способа очистки. При этом, в случае локальных разливов и утечках возможно создание метода, максимально щадящего почву и обеспечивающему необходимую степень очистки.

При помощи термогравиметрического анализатора была проведена серия экспериментов по термоадсорбционной очистке. Исследования проводились для почв, отобранных на территории резервуарного парка. Был установлен оптимальный температурный режим с максимальной температурой нагрева 250 °С, что составляет 55% от температуры выжигания всех гуматов, при этом остаточное содержание нефтепродуктов в обработанных почвах не превышало 0,41 г/кг. Установленный температурный режим был также использован для загрязненных почв с территории автопарка карьерной техники, остаточное содержание нефтепродуктов не превышало 0,67 г/кг.

Анализируя полученные результаты, можно говорить о перспективности данного исследования для реализации при возникновении локальных аварийных разливов и утечек, с целью предотвращения накопления и миграции нефтепродуктов. При этом, щадящий режим очистки позволяет максимально сохранить свойства почвы и использовать обработанный грунт для возврата в экосистему.

Список литературы

1. Шувалов Ю.В. Паишевич М.А., Юрлова Н.А., Синькова Е.А. Рациональные способы санирования техногенного загрязнения углеводородными соединениями. – СПб: Х-принт, 2008. – 256 с.
2. Clancy S.A., Worrall F., Davies R.J., Gluyas J.G. *The potential for spills and leaks of contaminated liquids from shale gas developments* // *Science of The Total Environment*, 2018. – V.626. – P.1463–1473.
3. Gorawski M., Gorawska A., Pasterak K. *The TUBE algorithm: Discovering trends in time series for the early detection of fuel leaks from underground storage tanks* // *Expert Systems with Applications*, 2018. – V.90. – P.356–373.

РАСТИТЕЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПОДТОВАРНОЙ ВОДЫ ОТ ИОНОВ ХРОМА

Д.А. Ваняшин

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

Для обработки буровых растворов с целью направленного изменения их технологических свойств используются хроматные реагенты.

Кроме того, при обработке емкостей, используемых для хранения нефти, от смолистых веществ и хлор органики используется бихромат (хромпик). Растворы хроматов при гидролизе дают кислую среду и образуют хромат-ионы. В связи с этим для очистки подтоварной воды необходим поиск сорбентов, способных одновременно выступать в качестве нефтесорбентов, хлорорганических соединений и ионов хрома.

Существует несколько методов удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов: осаждение, ионный обмен, электрокоагуляция, обратный осмос и электродиализ.

Известно, что для ликвидации нефтяных разливов используются растительные природные волокнистые материалы, солома, шелуха злаков, опилки, торф. Перспективным материалом является природный сорбент торфяной мох (*Sphagnum Dill.*). В качестве сорбентов были использованы мох, торф, опилки, скорлупа кедрового ореха. Определение сорбционной емкости проводилось по стандартным методикам методом фотоколориметрии.

Метод основан на измерении оптической плотности раствора вещества, полученного после контакта с навеской образца в течение точно заданного времени.

Предварительно был снят УФ-спектр раствора бихромата калия на спектрофотометре Evolution – 201.

Характерной областью для ионов хрома является области поглощения при $\lambda=278$ и 375 нм. При различных концентрациях хромат ионов были сняты спектры и построен калибровочный график зависимости «концентрация соли – оптическая плотность». Определение адсорбционной способности проводилось в статических и динамических условиях.

Навеска сорбента помещалась в пробирки, выдерживалась определенное время, затем отфильтровывали сорбент и определяли остаточную концентрацию хромат ионов. Результаты приведены в табл. 1. По данным таблицы видно, что наибольшей адсорбционной способностью к ионам хрома по сравнению с другими сорбентами обладают торф и мох.

В табл. 2 приведен химический состав растительных сорбентов, который позволяет сделать некоторые выводы по полученным результатам.

В природных условиях сфагнум имеет $pH \approx 4,5$. Его кислотность связана с наличием в его клетках гумусовой кислоты, являющейся естественным побочным продуктом жизнедеятельности растения. Именно эта кислота действует как природный катализатор процесса образования хелатных комплексов.

Таблица 1. Адсорбционная способность различных сорбентов ионов хрома

№ п/п	Сорбент	Начальная концентрация ионов Cr в растворе, мг/мл	Остаточная концентрация в растворе, мг/мл	Поглощение, %
1	Опилки	2,0	0,64	67,7
2	Торф	2,0	0,044	97,8
3	Мох	2,0	0,15	92,5
4	Скорлупа кедрового ореха	2,0	0,26	36,9

Таблица 2. Состав растительных сорбентов

Мох сфагнум		Торф	
	%		%
Целлюлоза	17–20	Целлюлоза	4–10
Карболовая кислота	50	Гуминовые кислоты	10–50
Полисахариды, гемицеллюлоза	10–26	Лигнин	3–20
Лигнин	9,0	Фенольные соединения	10–40

Полученный результат можно объяснить тем, что торф и мох содержат минеральные компоненты, адсорбционные образования минералов с гуминовыми кислотами и другими продуктами распада, ионообменными гетерополярными органоминеральными соединениями, которые образуют замкнутые циклы с централь-

ным комплексообразователем, роль которого выполняют ионы хрома.

Таким образом, использование отходов деревообрабатывающей промышленности, воспроизводимых природных ресурсов дает социально-экономический эффект, т.к. способствует с одной стороны-утилизации отходов, а с другой – решению экологических проблем.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОЧВ НА ТЕРРИТОРИИ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

Н.А. Волкова^{1,2}, И.В. Русских², И.С. Король¹

Научный руководитель – д.х.н., профессор О.В. Серебренникова

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН Томский филиал
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, natalyav95@mail.ru

²Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, rus@ipc.tsc.ru

Увеличение роста добычи нефти, масштабов ее транспортировки, переработки и потребления приводят к глобальному ухудшению экологической ситуации, следовательно, становится актуальным вопрос о защите окружающей среды. Нефть и продукты её переработки, а также тяжелые металлы пагубно действуют и вызывают серьезные нарушения деятельности основных жизненных экосистем, поэтому концентрация таких соединений и разработка способов оценки степени загрязнений объектов окружающей среды должна контролироваться и проводиться на ранних этап.

С целью выявления возможного загрязнения окружающей среды продуктами предприятия «Томскнефтепереработка» (ТНП), распо-

ложенного в 25 км от города Томска и в 1,5 км от поселка Семилужки Томской области, в непосредственной близости от нефтепровода «Транснефть», была проанализирована почва с территории, прилегающей к ТНП.

Пробы почвы отбирали после стаивания снега в середине мая с глубин 0–10 и 10–20 см (табл. 1).

Компонентный состав органических соединений почв исследован методом хромато-масс-спектрометрии. Состав микро- и макроэлементов почв проанализирован методом рентгено-флуоресцентного анализа.

В составе органических соединений идентифицированы н-алканы (Алк), ароматические углеводороды (АУВ), карбоновые кислоты (КК)

Таблица 1. Состав органических компонентов в почвенном покрове территории вокруг ТНП, мкг/кг

Соединение	Глубина отбора, см									
	0–10	10–20	0–10	10–20	0–10	10–20	0–10	10–20	0–10	10–20
	200 м на восток		100 м на юг		300 м на запад		1,5 км на северо-запад		1,5 км на север, п. Семилужки	
Алк	3453	4590	2503	3400	4897	3619	4287	2746	3783	5609
АУВ	453	525	305	303	251	270	164	338	533	565
КК	867	871	857	514	616	1033	399	692	1223	925
МЭ	85	88	79	61	79	98	54	56	82	81
ИПЭ	13	10	10	15	8	19	9	13	12	12
Кет	436	343	176	100	430	500	175	199	1101	598
ТФ	5	4	1	0,4	16	15	3	10	11	4
НГ	64	38	6	9	4	12	15	16	6	3
ТФФ	9	3	6	5	2	8	4	4	3	6

и их метиловые (МЭ) и изопропиловые (ИПЭ) эфиры, кетоны (Кет), токоферолы (ТФ), нефтяные гопаны (НГ), трифенилфосфаты (ТФФ) (табл. 1). Коэффициент СРІ ($C_{20}-C_{32}$) характеризует соотношение вкладов алканов техногенного и природного происхождения. Значения СРІ, близкие к единице, характерны для нефтяных n-алканов – на юге и северо-западе (1,1–1,4), максимальные – на востоке и западе от ТНП (1,9–2,2).

В почве обнаружены максимальные концентрации Алк, КК, АУВ, Кет на участках, расположенных на севере, а МЭ, НГ и ТФФ преобладали

на востоке от ТНП. К техногенным загрязнениям относятся большинство АУВ, частично Алк, а также НГ [1]. Канцерогенные тетра- и пентациклические АУВ [2] составили от 2% на северо-западе до 10% на востоке от ТНП. Высокая концентрация этих соединений на востоке связана с расположением терминала на котором осуществляется отгрузка нефтепродуктов.

Состав микроэлементов представлен Ni, Co, Zn, Sn, Cu, As, Cd, Se, Te, Rb, Ag, Hg, Pb, Sb, Cs. К макроэлементам относятся элементы, которые в земной коре превышают 0,1%, в их состав входят Si, Al, Fe, K, Ca, Na, Mg, Ti, Mn, P, S, Zr.

Список литературы

1. Peters K.E., Walters C.C., Moldowan J.M. *The Biomarker Guide: Biomarkers in the Environment and Human History.* – Cambridge University Press, 2005. – V.1. – 492 p.
2. Ильницкий А.П., Королев А.А., Худолей В.В. *Канцерогенные вещества в водной среде.* – М.: Наука, 1993. – 220 с.
3. Якуцени С.П. *Распространенность углеводородного сырья, обогащенного тяжелыми элементами-примесями. Оценка экологических рисков.* – СПб.: Недра, 2005. – 372 с.

СНИЖЕНИЕ ВЫБРОСОВ ПАРНИКОВОГО ГАЗА ЗА СЧЁТ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМИ ГЛИНАМИ

Е.А. Дмитриева

Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.Н. Потапова

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
125047, Россия, г. Москва, пл. Миусская 9, ekaterina.dmitriewa2010@yandex.ru

Снижение антропогенного воздействия на окружающую среду – одна из приоритетных задач во всем мире. Каждый день в атмосферу, в результате жизнедеятельности человека, выбрасывается колоссальное количество углекислого газа (CO_2), который может стать причиной образования парникового эффекта. Задача ученых – снизить выделение парниковых газов различными методами [1].

Так, при производстве портландцементного клинкера, во время разложения карбонатного компонента – известняка, выделяется большое количество CO_2 . Вследствие чего, процесс производства цемента оказывает значительное влияние на суммарные антропогенные выбросы на землю.

Чтобы снизить эти выбросы, ученые предлагают частичную замену портландцементного

Таблица 1. Химический состав алюмосиликатных компонентов

Обозначение	Содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	R ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂
Глина 1	57,79	13,50	5,42	6,32	1,93	–	2,33	–	–
Глина 2	42,28	13,25	7,40	12,72	3,22	1,00	2,27	–	0,66
Глина 3	60,59	17,89	7,53	1,08	1,73	–	2,30	–	–
Цеолиты	68,31	12,06	0,86	2,88	1,03	–	2,67	–	–
Суглинки	72,26	12,13	4,84	1,92	1,80	0,18	2,87	–	–

клинкера – основного компонента цемента, на добавки различной природы [2]. К ним можно отнести, например, термоактивированные глины – природные алюмосиликаты, при термообработке которых образуются аморфные оксиды кремния и алюминия [3], способные уплотнить и упрочнить структуру цементного камня, и значительно уменьшить выбросы CO_2 .

Были изучены алюмосиликаты с разными химико-минералогическим составом (табл. 1). Разное соотношение основных оксидов глин ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$), а также наличие примесных оксидов влияют на свойства алюмосиликатов, поэтому, прежде, чем приступить к изучению термоактивации глин, необходимо тщательно рассмотреть их структуру и состав.

С помощью рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии установлено, что исходные глины содержат основные глинистые минералы, такие как каолинит, монтмориллонит, иллит, галлузит и примеси хлоритов [4].

При обжиге в интервале температур 750–900 °С исходные минералы разрушаются, образуются аморфные фазы, которые обеспечивают повышенную пуццолановую активность получаемых термоактивированных глин (табл. 2).

Дальнейшие исследования проводились с цементом. Тонкоизмельченная термоактиви-

Таблица 2. Пуццолановая активность алюмосиликатных компонентов

Обозначение	T, °C ($\tau_{\text{обжига}} = 60$ мин)	Количество СаО поглощенного 1 г добавки, мг
Глина 1	800	420
Глина 2	850	435
Глина 3	750	388
Цеолиты	900	315
Суглинки	800	341

рованная глина использовалась в качестве активной минеральной добавки к цементу. Было установлено, что прочность цементного камня увеличивается в 1,5–2 раза по сравнению с бездобавочными образцами, что подтверждает актуальность применения обожженных глин в качестве частичной замены портландцементного клинкера.

Таким образом, необходимость дальнейшего изучения термоактивации глин – одно из перспективных направлений в технологии производства вяжущих веществ. Глины разного минералогического состава обладают высокой активностью, и способны повышать прочность, а также другие свойства цементного камня.

Список литературы

1. Potapova E., Dmitrieva E. // *Materials Today: Proceedings*, 2019.– V.19.– №5.– P.2193–2196.
2. Almenares R., Vizcano L., Damas S., Mathieu A., Alujas A., Martirena F. // *Case Studies in Construction Materials*, 2017.– №6.– P.225–232.
3. Hollanders S., Adriaens R., Skibsted J., Cizer O., Elsen J. // *Applied Clay Science*, 2016.– P.552–560.
4. Дмитриева Е.А., Потапова Е.Н. // *Проблемы геологии и освоения недр: труды XXIII Международного симпозиума им. академика М.А. Усова*, 2019.– Т.2.– С.383–385.

АДСОРБЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ РАСТИТЕЛЬНЫМИ СОРБЕНТАМИ

Я.С. Драморецкая

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

В современном мире, в связи с резким и существенным ухудшением экологической обстановки, все более остро встает вопрос о проблеме защиты окружающей среды от техногенного воздействия. Стремительное расширение мас-

штабов влияния человека на природу и рост промышленного производства привели к тому, что экономическое и социальное развитие общества на современном этапе пришло в противоречие с ограниченными возможностями окружающей

среды. Данные промышленные объекты выбрасывают в биосферу такие продукты технологического производства, как сточные воды, твердые отходы, отработанные газы, а также нефть и продукты ее переработки.

Целью работы является исследование процесса адсорбции углеводородов с водных поверхностей природными сорбентами растительного происхождения.

Для достижения поставленной цели было необходимо исследовать свойства сорбента и определить его основные характеристики, а также провести модификацию с целью изучения и получения сорбента с более выгодными для адсорбции свойствами и высокими показателями.

Результаты опытов и их обобщение

В состав всех известных природных сорбентов входит целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин в разных соотношениях. От их процентного содержания зависят такие качественные и количественные характеристики, как плавучесть, нефтеемкость и водопоглощение. Кукушкин Лен имеет в составе целлюлозу (19%), полисахариды (18%), гликозиды (25%), карбоновые кислоты (30%), лигнин (8%).

Перед началом исследования была проведена модификация Кукушкина льна обыкновенного с целью введения карбонильной группы в состав сорбента.

Нефтепоглощение – это величина, которая показывает степень насыщения поглотителя нефтепродуктами по массе.

Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы в жидкости или газе под действием гравитационного поля или центробежных сил. Скорость седиментации – это скорость, с которой оседают твердые частицы в жидкости под воздействием на них силы тяжести (1):

$$V_c = h_t/h_0, \quad (1)$$

Список литературы

1. Лизунов А.Б. Деструкция тяжелых нефтепродуктов в почве иммобилизованными углеводородокисляющими микроорганизмами: автореф. канд. биол. наук: 03.00.23.– Санкт-Петербург, 2002.– 26 с.

Таблица 1. Зависимость нефтепоглощения (нефтеемкости) исходного мха от размера частиц

Сито, мм	0,5	1,0	1,4
НЕ, г/г	9,41	7,91	6,51

Таблица 2. Зависимость водопоглощения исследуемого сорбента от размера частиц

Сито, мм	0,5	1,0	1,4
W, %	296	525	412

Таблица 3. Зависимость скорости седиментации исследуемого сорбента от размера сита

Сито, мм	0,5	1,0	1,4
V_c , мм/мм	1	3	5

где h_0 – исходный слой сорбента, h_t – слой утонувшего сорбента

Водопоглощение – это способность материала или изделия впитывать и удерживать в порах и капиллярах воду (2):

$$W = (M_{\text{мок}} - M_{\text{исх}}) / M_{\text{исх}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $M_{\text{мок}}$ – масса мокрого сорбента, $M_{\text{исх}}$ – исходного сорбента.

Выводы

1. По мере увеличения дисперсности мха нефтепоглотительная способность пропорционально уменьшается. Самый высокий показатель нефтепоглощения $НЕ=9,41$ г/г наблюдается при самой маленькой дисперсности – 0,5 мм.

2. Самой высокой способностью к водопоглощению $W=525\%$ обладает образец с дисперсностью 1,0 мм.

3. По мере возрастания дисперсности мха, происходит и возрастание скорости его седиментации. Самой высокой скоростью седиментации $V_c=5$ мм/мм обладает Кукушкин лен с дисперсностью 1,4 мм.

2. William M.W. Indirect bioremediation biodegradation of hydrocarbons on commercial sorbent // *Biodegradation*, 1997.– №8.– P.15–19.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПЭТФ МЕТОДОМ ЭКСТРУЗИИ

А.А. Елисеев

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Троян

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyosha1997super@mail.ru*

В настоящее время темпы роста производства, переработки и потребления полимерных материалов в России ежегодно увеличиваются. По мере того как спрос на полиэтилентерефталат (ПЭТФ) растет, увеличивается количество отходов (более 30% от всех отходов пластмассы). Поэтому формирование рынка вторичного ПЭТФ и изделий на его основе, тесно связано как с экологическими, так и с экономическими аспектами [1].

Процесс переработки отходов ПЭТФ является довольно сложным с технологической точки зрения, и включает различные способы (химический, энергетический, механический). Переработка предварительно очищенных отходов ПЭТФ термомеханическим способом является наиболее предпочтительным способом, так как позволяет перерабатывать значительное количество отходов, с получением гранулята, а использование различных добавок, повышает его качество и увеличивает область применения. Данный способ представляет собой технологическую цепочку, в соответствии с которой измельченные отходы ПЭТФ последовательно расплавляются, гомогенизируются и фильтруются в экструдере.

Вторичный ПЭТФ уступает по своим свойствам первичному полимеру, он обладает меньшей худшими термическими свойствами, менее устойчив к растяжению и изгибу. Но, тем не менее, к преимуществам, которыми обладает гранулят вторичного ПЭТФ, можно отнести достаточно высокую стойкость материала к износу, воздействиям химического и механического характера. Поэтому изучение возможности использования ПЭТФ-тары для получения композиционных материалов имеет актуальное значение [2].

Целью работы является изучение возможности получения новых наполненных композици-

онных материалов на основе вторичного ПЭТФ термомеханическим способом.

В качестве отходов ПЭТФ использовали флексы полученные из пластиковых бутылок, а в качестве наполнителя использовали рубленое стекловолокно, обработанное аппретирующими добавками, зольные материалы и измельченное стекло.

Для того чтобы выбрать оптимальную температуру для переработки ПЭТФ определяли показатель текучести расплава (ПТР) на приборе ИИРТ в интервале температур 250–260 °С.

Перед проведением основного этапа переработки ПЭТФ осуществляли измельчение очищенных флексов ПЭТФ с помощью ножевой мельницы. Чтобы исключить возможность гидролитической деструкции полимера, перед переработкой ПЭТФ проводили сушку при 110 °С в течение 5–6 часов. Термомеханическую переработку осуществляли на двухшнековом лабораторном экструдере, включающем плоскощелевую фильеру на выходе (диаметр 2 мм), охлаждающую ванну и гранулятор. Композиционная добавка вносилась в ПЭТФ на этапе грануляции и равномерно распределялась в экструдате. Оптимальными значениями температур по четырем зонам экструдера является диапазон 230–260 °С и скорость вращения шнека – 60 об/мин. При данных условиях время пребывания расплава в экструдере не превышает времени термической устойчивости композита. Далее полученный гранулят прессовали под давлением с получением пластинок, для которых определяли прочностные характеристики.

Таким образом, механо-термический способ переработки ПЭТФ-отходов позволит получать гранулят для изготовления различных строительных материалов с высокими прочностными характеристиками.

Список литературы

1. Н.Т. Арламова, М.В. Бурмистр, Т.В. Хохлова и др. // *Экологические аспекты переработки отходов полиэтилентерефталата, 2012.*– С.146.
2. А.Н. Давыдов. *Переработка композиций на основе вторичного ПЭТФ экструзионным способом, 2006.*– С.65–68.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВИТАМИНОВ В КОРНЯХ *Xanthium strumarium* ПО МЕТОДУ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

М.С. Әбдікерім, Г.Е. Азимбаева, А.А. Бакибаев

Научные руководители – к.х.н., и.о. профессора Г.Е. Азимбаева; д.х.н., профессор А.А. Бакибаев

Казахский национальный женский педагогический университет

050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Айтеке би 99, teruyertsalimkyzy@gmail.com

Введение

Одной из актуальных задач фармацевтической науки является поиск отечественных растительных сырьевых источников биологических активных веществ для создания на их основе препаратов различной фармакологической направленности. К таким растениям относятся представители родов *Xanthium strumarium*.

Данные о лекарственной ценности очага еще не изучены. Однако работа в этом направлении ведется в Беларуси. Поэтому необходимо более детально изучить химический состав этого растения и научно определить его ценность для фармакологии [1]. Ведь все лекарственные средства, используемые в нашей стране, перевозятся из-за рубежа. Из них наша Родина производит только 20–30%. В своей стране актуально выделение лекарственных препаратов, необходимых населению.

Экспериментальная часть

Объекта исследования: получено корень *Xanthium strumarium*, собранное в сентябре 2019 года из Медеуского района, г. Алматы.

При необходимости представить результаты измерений в пересчете на формы витаминов, отличные от приведенных в таблице, используют коэффициенты пересчета [2, 3, 4]. Масса

навески составляет 0,1–1,0 г (в зависимости от объекта анализа). Система капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ®-105/105М/205»; кассета с капилляром (внутренний диаметр 50 мкм, общая длина 75 см);

Обсуждение результатов

Согласно Таблице 1, содержание витамина С в корнях *Xanthium strumarium* имеет следующие закономерности роста: В₃ (пантеновая кислота) → В₁ (гидрохлорид тиамин) → В₂ (рибофлавин) → В₃ (пантотеновая кислота) → В₅ (никотиновая кислота) → В_с (фолиевая кислота) → В₆ (пиридоксин). Согласно результатам исследований, корень содержит высокое содержание витамина В₃ (пантотеновая кислота), которое составляет 0,042±0,008 мг.

Заключение

Был разработан метод последовательного анализа водорастворимых витаминов. Метод основывался на капиллярном электрофорезе. Исследовано содержание витаминов В в корнях *Xanthium strumarium*. В результате эксперимента показывает, обладающие повышенным содержанием витамина В₁, В₂, В₃, В₅, В₆ и В_с – в корнях. Указанный вид растений *Xanthium strumarium* могут быть рекомендованы как перспективные источники витаминов В.

Таблица 1.

№	Компонент	Высота	Начало	Конец	Площадь	Конц., мг/л	Конц., г/кг	Конц., мг/100 г
1	В ₁ (тиаминхлорид)	0,121	4,843	5,245	15,37	0,0059	0,00014±0,000027	0,014±0,0027
2	В ₂ (рибофлавин)	0,148	6,287	6,985	32,88	0,01	0,00023±0,0001	0,023±0,01
3	В _с (пиридоксин)	0,628	7,395	7,885	48,52	0,011	0,00026±0,00005	0,026±0,005
4	В ₃ (пантотеновая кислота)	0,111	10,115	10,942	23,82	0,018	0,00042±0,00008	0,042±0,008
5	В ₅ (никотиновая кислота)	0,291	12,932	14,200	80,93	0,016	0,00037±0,00007	0,037±0,007
6	В _с (фолиевая кислота)	0,359	15,177	15,485	22,56	0,0025	0,000058±0,000011	0,0058±0,0011

Список литературы

1. Бушueva Г.Р. Дурнишник обыкновенный (*Xanthium Strumarium*) – перспективный источник биологически активных соединений (обзор). // Вопросы обеспечения качества лекарственных средств, 2017.– №2(16).– 36–46 с.
2. Межгосударственный стандарт. Премиксы. ГОСТ 31483-2012.– Москва. СтандартИнформ, 2012.
3. Аскарлов К.А., Юсупова С.С., Аскарлова Ф.К., Бегматова Д.А., Джалолов Д.А., Бахронов Х.Н., Тиллаев С.А., Маматкулов Б.А. Методика получения фитола, витаминов группы е и к из выделений тутового шелкопряда (ВТШ) // International Scientific and Practical Conference “WORLD SCIENCE”.– №6(22).– V.5.– June 2017.
4. Черняк Д.М., Титова М.С. Содержание каротина и витаминов Е и С в дальневосточных растениях. // Тихоокеанский медицинский журнал, 2015.– №2.– 92 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭКЗОМЕТАБОЛИТОВ ЦИАНОБАКТЕРИИ *Fischerella muscicola* ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ КОНТАМИНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ ТОКСИНАМИ МИКРОМИЦЕТОВ *Fusarium*

М.А. Загоскин, Я.Ю. Благодатских
Научный руководитель – к.б.н., доцент А.И.Фокина

Вятский государственный университет
610000, Россия, г. Киров, ул. Московская 36, zagoskin.19.99@gmail.com

Грибы рода *Fusarium* широко распространены среди основных зерносеющих регионов России [1]. В процессе жизнедеятельности они выделяют опасные для здоровья животных и человека токсины: сесквитерпеноиды и биалины, которые приводят к ингибированию синтеза белка, активации JNK/p38 киназы и апоптозу за счет боковых заместителей в положениях С7 и С8 трихотеценового ядра (рис. 1) [2]. Развивающийся при поражении человека микромицетом фузариотоксикоз вызывает рвоту, кровотечения, нервные расстройства, нарушения в функционировании сердечно-сосудистой системы, подавление иммунной системы, снижение репродуктивной способности и повреждение костного мозга.

Большим потенциалом в борьбе с грибами рода *Fusarium* обладают почвенные цианобактерии (ЦБ) [3]. За счет выделения нерибосомальных пептидов они способны подавлять активность микромицетов, атакуя их клеточные мембраны. При этом нарушается липидный слой, образуются поры и вздутия. Через них пептиды проникают внутрь клетки и нарушают ее целостность. Чтобы подобрать наиболее подходящие для подавления микотоксикоза виды цианобактерий, необходимо определить химический состав жидкостей, содержащих продук-

ты метаболизма одновременного присутствия микромицетов и цианобактерий.

Целью данной работы было выявление содержания трихотеценовых микотоксинов *Fusarium culmorum*.

Для исследований использована 4-х месячная культура ЦБ, выращенная на среде Громова №6 без азота, и 2-х месячная культура микромицета, выращенная на жидкой среде Чапека. На средах, приготовленных из культуральной жидкости (КЖ) ЦБ и КЖ с разведениями питьевой водой 1 : 10 и 1 : 100, а также с добавлением к каждому варианту культуры микромицетов (Титр микромицетов в смесях с добавлением микромицета = 800 тыс. пропагул/см³), в течение 7 суток выращивали ячмень сорта Изумруд. Через неделю методом ВЭЖХ на хроматографе Shimadzu LC-20, серия Prominence с диодноматричным детектором и газовой хроматографии на хроматографе GC-2014 Shimadzu с детектором TCD-2014 (Япония) в жидких средах произрастания растений были определены концентрации фузариотоксинов: ликомаразмин, фузариевая кислота, Т-2 токсин, ниваленон, дезоксиниваленон, зараленон.

В результате было установлено, что в контрольной жидкости, содержащей толь-

ко *Fusarium culmorum*, концентрация ликомаразмина 0,29 мкг/см³, фузариевой кислоты 0,06 мкг/см³, риброфузарина 0,1 мкг/см³, Т-2 токсина 0,08 мкг/см³, ниваленола 0,08 мкг/см³, дезоксиниваленола 0,05 мкг/см³, зараленона 0,02 мкг/см³.

В жидкости, содержащей КЖ ЦБ и *Fusarium culmorum* без разведения, концентрации всех компонентов изменились незначительно.

При разведении родниковой водой в 10 раз концентрация зеараленона, по сравнению с контрольной пробой, уменьшилась в 2,7 раза, а концентрация ниваленола в 1,6 раза.

При разведении питьевой водой в 100 раз концентрация руброфузарина по сравнению с контрольной пробой, увеличилась в 2,8 раза, концентрация Т-2 токсина уменьшилась в 19,3 раза, ликомаразмина – в 3,3 раза. Фузариевой кислоты и зеараленона не обнаружено.

Аномальное уменьшение содержания ликомаразмина может быть связано с усилением его гидролиза при разведении. Заметно, что с увеличением разбавления культуральной жидкости ЦБ закономерно уменьшается содержание Т-2 токсина и зеаралинона. Таким образом подтверждается возможность подавления активности микромицетов цианобактериями.

Список литературы

1. Гагкаева Т.Ю., Гаврилова О.П., Левитин М.М. Биоразнообразие и ареалы основных токсинопродуцирующих грибов рода *Fusarium* // Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера», 2014.– Т.6.– №1.– С.36–45.
2. Shifrin V.I., Anderson P. Trichothecene mycotoxins trigger a ribotoxic stress response that activates c-Jun N-terminal kinase and p38 mitogen-activated protein kinase and induces apoptosis. // *J. Biol. Chem.*, 1999.– V.274.– №20.– P.13985–13992.
3. Домрачева Л.И., Широких И.Г., Фокина А.И. Антифузарионное действие цианобактерий и актиномицетов в почве и ризосфере // *Микология и фитопатология*, 2009.– Т.43.– Вып.2.– С.157–165.

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ, ПОБЕГАХ И ДРЕВЕСНОЙ ЗЕЛЕНИ В РАЗНЫХ РАЙОНАХ КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ ЗА 2010–2017 ГГ.

Е.Е. Змановская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.И. Сухова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31,
elenkazmanovskaya@gmail.com

Введение. Экологическая обстановка в Красноярском крае достаточно сложная, что обусловлено, прежде всего, обширностью его территории и многообразием ландшафтных условий.

Цель работы. Провести сравнительную оценку физико-химических свойств почв, побегов и древесной зелени в разных районах Красноярского края за период 2010–2017 годы с целью разработки экологической карты края на основе студенческих работ.

Методическая и экспериментальная часть. Пробы почв, побегов и древесной зелени в разных районах края отбирались студентами

согласно существующим руководствам [1, 2]. Для исследования проб использовались комплексонометрический, потенциометрический, фотоколориметрический и спектральный методы анализа. В дальнейшем экспериментальные данные обобщались, и проводилась их статистическая обработка.

Результаты и их обсуждение. Данные представлены на рисунках 1–4.

Кислотность экстрактов почв, (рис. 1) Анализ экспериментальных данных водных солевых вытяжек почв за исследуемый период показал, что кислотность (рН) экстрактов изменилась от 7,30 в 2010 году до 5,60 в 2017 году

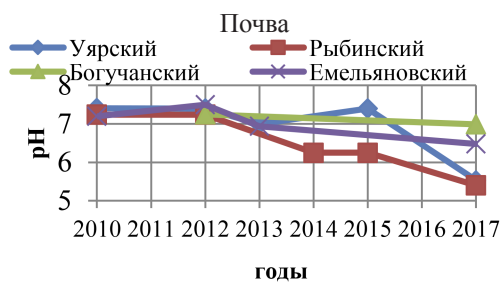


Рис. 1. Кислотность экстрактов

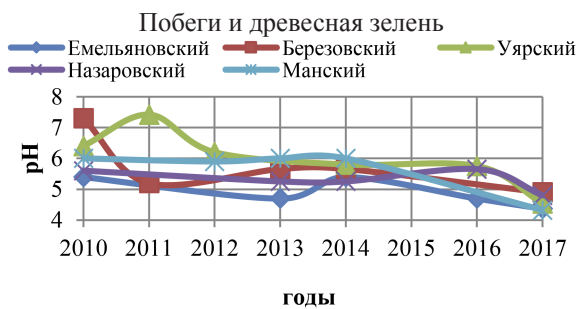


Рис. 2. Кислотность экстрактов

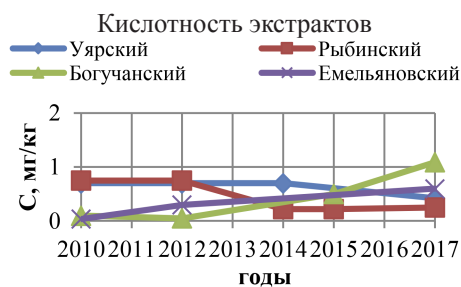


Рис. 3. Содержание нитритов

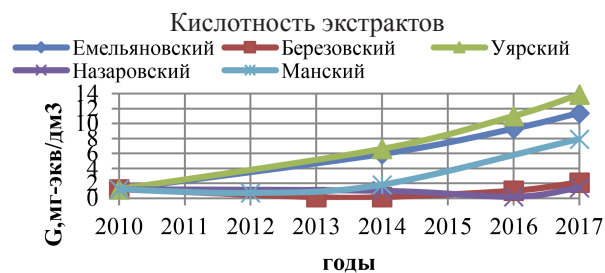


Рис. 4. Содержание нитритов

(меньше в Богучанском и Емельяновском районах, несколько больше – Рыбинском и Уярском районах). То есть видно, что происходит постепенное закисление почв. Аналогичная зависимость наблюдается при определении кислотности экстрактов побегов и древесной зелени (рис. 2.). Показатель pH изменился от 7,50 в 2010 году до 4,3 в 2017 году (например, в Назаровском и Березовском районах).

Содержание нитритов. В экстрактах почв нитритный азот (рис. 3.), определенный фотокolorиметрией с реактивом Грисса, практически не изменяется и не превышает 0,75 мг/кг. Определение содержания нитритов в побегах и древесной зелени (рис. 4.) показало, что значения практически не изменяются и составляют 1–2 мг-экв/дм³ в Назаровском и Березовском районах, тогда как в Емельяновском, Уярском и Манском районах находятся в пределах от 8 до 14 мг-экв/дм³ в 2017 г. Содержание нитратов подчиняется аналогичной зависимости. Она объясняется применением удобрений для сельскохозяйственных работ в этих районах. Анали-

зируемые данные показали, что все значения не превышают предельно допустимые концентрации (ПДК).

Минеральный состав образцов почв, побегов и древесной зелени, определенный эмиссионным спектральным анализом, показал, что в почвах, побегах и древесной зелени обнаружены такие металлы как железо, алюминий, медь, никель, цинк, натрий, кальций, калий, магний, свинец и другие. Судя по интенсивностям спектральных линий содержание тяжелых металлов за последние годы удвоилось.

Вывод: Таким образом, из полученных и проанализированных по районам данных можно сделать вывод, что практически во всех образцах почв, побегов и древесной зелени, отобранных в разных районах Красноярского края, идет постепенное накопление тяжелых металлов. Также идет медленное закисление почв, побегов и листья, вследствие, очевидно, изменения природно-климатических условий, а также антропогенного влияния.

Список литературы

1. *Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши* // Под ред. А.Д. Семёнова. – Л.: Гидрометеоиздат, 1997. – 542 с.
2. Фёдоров А.А., *Методы химического анализа объектов природной среды* / А.А. Фёдоров, Г.З. Казиев, Г.Д. Казакова. – М.: КолосС, 2008. – 118 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА ИЗ ИНУЛИНСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

А.К. Камысбаева, Г.Е. Азимбаева

Научный руководитель – к. х.н., и.о. профессора Г.Е. Азимбаева

Казахский национальный женский педагогический университет

050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Айтеке би 99, aliya.kenesbekovna@gmail.com

Введение. В последние годы во всем мире уделяется серьезное внимание вопросам химической и биотехнологической переработки биомассы легковозобновляемого растительного сырья. Разные направления биохимических производств предъявляют специфические требования к сырью, но одно и в первую очередь необходимое требование для всех производств – высокое содержание полисахаридов, т.е. целлюлозы, крахмала, гемицеллюлоз. Этому требованию, согласно данным химического состава, удовлетворяют инулинсодержащие растения [1].

Методика эксперимента

Целью настоящей работы являлась исследование возможности получения этилового спирта из инулинсодержащего сырья. В качестве исходного сырья использовали клубни георгина и корни цикория собранные в 2018–2019 гг. Химический состав растений исследовали в определенной последовательности по методикам, принятым в химии растительного сырья [2, 3].

Подготовка сырья и брожения. Методы получения спирта: биохимический, химический или синтетический. Биохимический метод – брожение сахаром, синтетический метод – взаимодействие этилена с водой в присутствии катализатора. Технология получения спирта включает следующие стадии: 1) разваривание сырья с водой 2) охлаждение разваренной массы, затем осахаривание крахмала ферментами 3) сбраживание сахаров дрожжами в биоспирт 4) отгонка спирта, его ректификация [4, 5].

Список литературы

1. Чупрова А.И., Рязанова Т.В. Получение биоэтанола из вегетативной части топинамбура // *Химия растительного сырья*, 2010. – №2. – С.49–52.
2. Государственная фармакопея Республики Казахстан. – Т.1. – Алматы: издательский дом «Жибек жолы», 2008. – С.598.
3. Ермаков А.И. Методы биохимического исследования растений. 3-е изд. перераб. и доп. – Л.: Агропромиздат. Ленинград отд-е, 1987. – 170–177 с.

Результаты и их обсуждение

Химический состав полученного спирта определяли с помощью газохроматографического анализа. Результаты исследований представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1. Состав этилового спирта, полученного из клубней георгина

Компоненты	Время удерживания	Содержание, %
Этанол	3,233	97,57
Пропанол-1	3,495	2,43

Таблица 2. Состав этилового спирта, полученного из корней цикория

Компоненты	Время удерживания	Содержание, %
Этанол	3,041	59,32
Этанол	3,214	35,53
Этанол	3,488	5,15

Полученный спирт из вегетативной части растений по физико-химическим показателям соответствует ГОСТу 5964-93 «Спирт этиловый».

Выводы

Изучен химический состав инулинсодержащих растений и полученного спирта. Полученный спирт из вегетативной части растений, соответствует ГОСТу 5964-93 «Спирт этиловый».

4. Яровенко В.Л., Маринченко В.А., Смирнов В.А. *Технология спирта*. – М.: «Колос», «Колос-пресс», 2002. – 3–5 с.
5. ГОСТ 5964-93. Межгосударственный стандарт. Спирт этиловый. Правила приемки и методы анализа. Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – Минск, 2005. – 2–6 с.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА ПО ОЧИСТКЕ ВОДЫ ОТ ИОНОВ МЕДИ

Р.Е. Кожамкулов, В.Е. Тарасов

Научный руководитель – к.т.н., доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tarasovv111@gmail.com

Сточные воды предприятий химической и металлургической отрасли – это преобладающие источники загрязнения природных вод тяжелыми металлами. Медь относится к тяжелым металлам, поэтому ее концентрацию в воде необходимо контролировать. При взаимодействии с живым организмом ионы меди взаимодействуют со свободными сульфгидрильными группами белков, тем самым вызывая негативное воздействие на человека.

В настоящее время существуют различные методы очистки воды, такие как, физические, химические и биологические, но в связи с их высокой экономической затратностью, предпочтение отдается физико-химическому методу – сорбции. Промышленные сорбенты характеризуются высокой эффективностью и дороговизной.

Целью работы является оценка эффективности очистки сточных вод от ионов меди скорлупой кедрового ореха, при различных динамических условиях, и модификациях

Благодаря высокой эффективности, сорбция является предпочтительным промышленным методом очистки сточных вод. Особое внимание стоит уделить сорбентам из отходов растительного происхождения.

Сорбционная способность природных сорбентов обусловлена пористой структурой, представленной полостными образованиями в сорбенте – каналами пор.

Применение природных растительных сорбентов является экономически и экологически выгодным, так как позволяет использовать отходы лесопереработки и сельского хозяйства. В качестве исследуемого природного сорбента

используется скорлупа кедрового ореха, состав которой представлен в табл. 1.

Экспериментальным путем была установлена сорбционная способность скорлупы кедрового ореха к ионам меди (II), эффективность процесса оценивалась при помощи Уф-спектроскопии.

Для этого были приготовлены модельные растворы, содержащие ионы Cu^{2+} (сульфат меди) с точно заданными концентрациями. Далее был построен калибровочный график зависимости оптическая плотность – концентрация, по которому рассчитывалась остаточное содержание ионов меди в растворе, которое определяли при длине волны $\lambda=610$ нм на спектрофотометре Evolution – 201.

Экспериментальным путем была определена зависимость поглощения ионов меди скорлупой кедрового ореха в статических и динамических условиях, в табл. 2 приведена зависимость остаточной концентрации от времени и режима сорбции. Начальная концентрация ионов меди в растворе – 2 мг/мл.

Как видно из табл. 2 максимальная очистка воды от ионов меди достигает 75%. Для увеличения сорбционной емкости сорбента была проведена модификация скорлупы кедрового ореха

Таблица 1. Состав скорлупы кедрового ореха

Скорлупа кедрового ореха	Содержание в %
1. Целлюлоза	39,0
2. Гемицеллюлоза	8,0
3. Пентозаны	23,0
4. Лигнин	23,8
5. Прочие вещ-ва	6,2

Таблица 2. Зависимость остаточной концентрации от времени и режима сорбции

Время, мин	20	40	60	80	100	120
	Остаточная концентрация ионов меди (II), мг/мл					
Статика	1,75	0,71	0,69	0,60	0,50	0,50
150 об/мин	0,87	0,90	0,89	0,88	0,89	0,89
550 об/мин	1,70	1,50	1,40	1,25	1,10	1,10

воздействием низких температур. При этом происходит увеличение размеров пор в сорбенте, приводящее к увеличению его поглотительной способности.

В табл. 3 представлены характеристики исходной и модифицированной СКО.

Таблица 3. Характеристики исходного и модифицированного сорбента

СКО	Поглощение Cu^{2+} , %
Исходная	92,5
Модифицированная	94,8

ОБРАБОТКА ВОЛЬФРАМОВОГО КОНЦЕНТРАТА РУДЫ В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА

А.И. Кокорина, А.Я. Пак

Научный руководитель – к.т.н., н.с. А.Я. Пак

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aik48@tpu.ru, ayarak@tpu.ru*

Вольфрам важен для различных областей науки и техники, в частности, в качестве катализатора различных реакций, компонента твердосплавных элементов для режущего и бурового инструмента. Физико-механические и электрохимические свойства карбида вольфрама делают его востребованным на протяжении многих десятилетий: высокая прочность, термостойкость, твердость, низкий коэффициент трения, химическое сопротивление против коррозии и окисления [1–2]. Высокие цены на сырье и ограниченность ресурсов, а также стремление к оптимизации технологических цепочек, как и забота об экологической обстановке заставляют развивать область переработки твердых сплавов и руд, содержащих вольфрам и карбид вольфрама. Разработка простых способов извлечения вольфрама или карбида вольфрама (наиболее дорогих компонентов) из вольфрамовой руды является весьма актуальной задачей [2]. В настоящее время популярно получение карбида вольфрама в плазме дугового разряда постоянного тока [3], в то же время развивается направление прямого получения карбида вольфрама из вольфрам-содержащих руд [5].

В данной работе был проведен электродуговой синтез карбида вольфрама из вольфрамового концентрата руды (Джидинского месторождения). Фазовый состав концентрата руды представлен в Таблице 1:

Серия экспериментов по переработке рудного концентрата проводилась на электродуговом лабораторном стенде. При соприкосновении

графитовых электродов (анод – в форме цилиндрического стержня, катод – в форме тигля, в который был насыпан исходный порошок рудного концентрата) инициировался дуговой разряд, в плазме которого и происходил синтез. По осциллограммам тока и напряжения определялась зависимость электрической мощности разряда от времени, которая позволила определить количество подведенной энергии для каждого эксперимента путем интегрирования функции мощности по времени. Высокие температуры, достигаемые в плазменном факеле, позволяют согласно диаграмме состояний обеспечивать условия, пригодные для синтеза кристаллических фаз карбидов вольфрама и других структур. В ходе анализа полученных образцов методом рентгеновской дифрактометрии (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 7000s, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) было установлено, что в порошковом продукте синтеза содержатся карбиды вольфрама WC и W_2C . Наличие одновременно двух фаз карбида вольфрама WC и W_2C говорит о незавершенности процесса синтеза карбида вольфрама WC, что требует в дальнейшем повышения энергетических параметров системы и необходимости добавления в исходный рудный концентрат порошка углерода (например, графита или сажи). Данная работа показывает возможность реализации прямой переработки рудного концентрата в порошковый материал, содержащий карбид вольфрама. На данном этапе не ясны пути выделения синтезируемых фаз карбида вольфрама из продукта синтеза, содер-

Таблица 1. Фазовый состав вольфрамового концентрата руды

MnWO_4	CaWO_4	CaF_2	FeWO_4	FeS_2	Fe_3O_4	SiO_2	TiO_2	Прочие
48,3	5,4	4,4	15,3	1,8	17,3	1,9	1,5	

жащего множество кристаллических структур в своем составе, в частности, графит.

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект №19-79-00086.

Список литературы

1. Zaitsev A.A., Vershinnikov V.I., Konyashin I., Levashov E.A., Borovinsraya I.P., Ries B. // *International Journal of Self-Propagating High-Temperature*, 2015.– 24.– №3.– P.152–160.
2. Kovalenko V., Kotok V. // *Materials Science*, 2017.– 1/5.– №85.– P.53–58.
3. Pak A.Ya., Mamontov G.Ya. // *Technical Physics Letters*, 2018.– V.44.– №7.– P.615–617.
4. Kuz'michev E.N. *Preparation of Tungsten Carbide from Scheelite Concentrate using Concentrated Energy Fluxes* // E.N. Kuz'michev, S.V. Nikolenko, D.I. Balakhonov / *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2018.– T.52.– №4.– С.619–623.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТРАНСФОРМАЦИИ НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЯ В ПОЧВЕ В ПРОЦЕССЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ

В.А. Легантьева, Н.И. Попова
Научный руководитель – к.х.н. Ю.С. Глязнецова

Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
Институт естественных наук

677000, Россия, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Белинского 58, veralegatyeva@mail.ru

В работе представлены экспериментальные данные по изучению особенностей распространения нефтезагрязнения в мерзлотных почвах и его трансформации в процессе биологической очистки на территории нефтебазы, расположенной в Алданском районе Республики Саха (Якутия).

Материалом для исследования послужили пробы почв, отобранные в 2017 и 2018 гг. с участка нефтебазы, на котором в 2017 г. проводились экспериментальные исследования по биологической очистке почв с применением биопрепарата на основе микроорганизмов-нефтедеструкторов. Пробы отбирались с разных глубин (Н, см) от 0 до 30 см до (в начале июня) и после обработки почв биопрепаратом (в конце августа).

Все исходные пробы почв по химическому составу характеризуются как нефтезагрязненные, максимальная концентрация НП установлена на глубине 30 см. После очистки по всем горизонтам наблюдается тенденция снижения концентрации нефтепродуктов ($C_{НП}$) (табл. 1). Степень деструкции нефтезагрязнения ($K_{дестр.}$) составила от 52 до 76% (табл. 1).

Снижение концентрации НП сопровождалось изменением химического состава почвенных экстрактов. В структурно-групповом составе почвенных экстрактов после очистки значительно увеличилось содержание кислородсодержащих соединений, на что указывают относительные спектральные коэффициенты поглощения эфирных связей D'_{1170} и карбонильных групп D'_{1700} и D'_{1740} (табл. 2).

В групповом компонентном составе также произошли изменения: уменьшилось содержание углеводородных (УВ) компонентов и увеличилось содержание смол и асфальтенов (табл. 1). Установленные изменения свидетельствуют о биохимическом окислении НП в результате очистки. На глубине 30 см изменений в составе почвенных экстрактов не наблюдается, пробы характеризуются как нефтезагрязненные (табл. 1, 2).

В июне 2018 г. были отобраны контрольные пробы почв с экспериментального участка. Было установлено, что содержание НП в почвах по всем горизонтам значительно увеличилось по сравнению с августом 2017 г., максимальная концентрация НП была установлена на глубине 10–20 см (табл. 1).

Таблица 1. Содержание НП в почвах экспериментального участка

Н, см	Время отбора	С _{НП} в 2017 г. мг/кг	Групповой состав почвенных экстрактов, %			К _{дестр.} , %	С _{НП} в 2018 г. июнь, мг/кг
			УВ	Сумма смол	Асф-ны		
0–10	июнь	23 887	92,88	6,29	0,83	76	33 568
	август	5 699	53,02	29,7	17,25		
10–20	июнь	31 947	93,67	5,57	0,76	52	55 596
	август	15 390	67,99	23,25	8,76		
20–30	июнь	81 676	92,35	4,48	2,87	75	40 035
	август	20 646	90,84	7,65	1,51		

Таблица 2. Относительные коэффициенты поглощения кислородсодержащих групп и связей

Н, см	Спектральные коэффициенты					
	До очистки			После очистки		
	D' ₁₁₇₀	D' ₁₇₀₀	D' ₁₇₄₀	D' ₁₁₇₀	D' ₁₇₀₀	D' ₁₇₄₀
0–10	0,073	0	0,043	0,593	0,697	0,727
10–20	0,091	0,058	0	0,279	0,350	0,348
20–30	0,086	0	0,044	0,090	0,069	0

Полученные данные показали, что НП проникли в более глубокие почвенные горизонты, где их исходная концентрация превышала в 3,5 раза концентрацию в поверхностном слое. Таким образом, при сезонном оттаивании грунта НП начинают мигрировать из более глубоких горизонтов к поверхности, являясь вторичным

источником загрязнения, при этом снижая эффект очистных мероприятий.

Работа выполнена в рамках проекта ААА-А-А17-117040710036-4 «Научные основы разработки методологии экологического мониторинга и реабилитации нарушенных экосистем криолитозоны на объектах нефтегазодобывающих комплексов».

ОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ЯНАО

М.В. Лим

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Н. Лебедева

*Тюменский государственный университет
625003, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского 6, inchim@utmn.ru*

В данной работе изучена комплексообразующая способность природных вод Пуровского района Ямало-Ненецкого автономного округа. Комплексообразующая способность является важной экологической характеристикой, поскольку связанные формы металлов с органическим веществом, менее токсичны, нежели металлы, находящиеся в «свободной» ионной форме [1].

Для исследования были отобраны 7 образцов озерной воды: 4 образца вблизи нефтяного месторождения, а остальные условно фоновые. Были определены рН, а на анализаторе элементного состава vario Totalorganiccarbon Elementar

содержание органического углерода. Для разделения свободных и связанных форм металлов пробы фильтровали через катионит в Na⁺-форме. После проведения фильтрации определяли концентрации металлов до и после пропускания через колонку: Zn, Cd, Pb и Cu методами инверсионной вольтамперометрии; Al, Fe и Mn методом атомно-эмиссионной спектроскопии с детектором ICP.

На основании данных по содержанию органического углерода в пробах до и после пропускания через катионит в работе установлено, что органические формы металлов полностью проходят через ионит, поэтому концентрация

металлов, определённая до пропускания через колонку, соответствует их общему содержанию, а после пропускания, содержанию связанных в комплексы с растворённым органическим веществом металлов.

Определение концентрации металлов показало, что их содержание не превышает ПДК, однако исследованные пробы воды отличаются по соотношению свободных и связанных форм металлов. В образцах вод, отобранных вблизи месторождений, преобладают связанные формы Zn, Cd, Al, Fe, тогда как Pb, Cu находятся в основном в свободных формах, Mn отсутствует.

Для фоновых озёр обнаружено преобладание связанных формы Zn, Cd, Fe, Cu, и свободных форм Pb, Al.

Для оценки буферной емкости образцов вод по отношению к ионам металлов к исследованным пробам воды были сделаны пятикратные добавки нитрата меди. Пробы выдерживали в течение 10 дней при периодическом встряхивании. После пропускания через катионит было определено содержание свободных и связанных форм металлов. В результате установлено, что при увеличении концентраций ионов меди происходит дополнительное комплексообразование, содержание связанных форм меди возрастает в большинстве образцов.

Содержание связанных форм цинка и кадмия при добавлении ионов меди, мало изменяется, а связанных форм свинца в основном уменьшается и слабо зависят от добавления комплексообразующего металла.

В работе рассчитана суммарная комплексообразующая способность исследуемых проб в мкг-экв металлов/мг органического вещества. В природных водах она варьируется от 0,6 до 5. Если эта величина составляет ≈ 1 , то комплексообразование идет по типу хемосорбции, а если > 1 , то помимо хемосорбции возможна электростатическая адсорбция на заряженной поверхности полианиона [2].

Исследуемые нами воды обладают низкой минерализацией, комплексообразующая способность изменяется в пределах от 0,3 до 3 мкг-экв/мг С. Нами установлено, что в образцах воды, отобранных вблизи месторождений комплексообразование протекает, преимущественно, по типу хемосорбции, а в фоновых образцах помимо хемосорбции протекает электростатическая адсорбция на заряженной поверхности полианиона.

В работе были исследовано молекулярно-массовое распределение (ММР) гуминовых веществ методом гель-хроматографии с использованием хроматографической системы серии Agilent 1100.

Согласно полученным данным, для исследованных проб характерно димодальное распределение, свидетельствующее о наличии двух фракций гуминовых веществ, одна из которых является преобладающей. Молекулярные массы органических веществ составляют 0,3 и 1,3 кДа. Согласно [3] полученные значения соответствуют водным фульвокислотам, а также водным гуминовым и гумусовым кислотам.

Список литературы

1. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. // *Методы и объекты химического анализа*, 2006. – Т.1. – №1. – С.4–26.
2. Кремлёва Т.А. *Дисс. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам*, д.х.н. – Тюмень: Тюменский госуниверситет, 2015. – 42 с.
3. Perminova I.V., Frimmel F., Kudryavtsev A., Kulikova N., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V.S. // *Environmental and Science Technology*, 2003. – V.37. – №11. – P.2477–2485.

СОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ ЦЕОЛИТОВ

И.А. Ляшко

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, letalof@gmail.com*

В настоящее время нефтегазодобывающая промышленность являются крупнейшим потребителем ингибиторов коррозии. В зависимости от условий эксплуатации ингибиторы условно делятся на следующие группы:

1. ингибиторы атмосферной коррозии;
2. ингибиторы коррозии нейтральных и водно-солевых систем;
3. ингибиторы для двухфазных систем (углеводород – вода);
4. ингибиторы коррозии нефтепродуктов;
5. ингибиторы кислотной коррозии.

Защитное действие ингибиторов связано с их адсорбцией на поверхности металла и последующим торможением анодных либо катодных процессов. Анодные ингибиторы замедляют коррозионный процесс за счет снижения скорости анодной реакции ионизации металлов [1]. В этом случае используют сильные окислители: кислород, нитриты, хроматы, перманганаты. Добавка хроматов, или бихроматов, перманганатов в количестве до 1% предотвращает коррозию нефтепромыслового оборудования. При более высоких концентрациях добавка вызывает обратный процесс, способствуя окислительной коррозии. При очистке и промывки нефтеналивных емкостей тяжелые металлы (ТМ) поступают в бессточные водоемы, где они накапливаются и становятся источником вторичного загрязнения.

В связи с этим необходимо контролировать концентрацию металлов. Способ очистки промывных вод от ионов Mn (VI, II) проводился с использованием сорбента, имеющего состав: состав: SiO_2 (48–56%), Al_2O_3 (11–22%), Fe (0,9–1,5%), поликремневые кислоты.

Сорбент при внесении его в воду частично гидролизует, образуя кремневую кислоту, характеристику раствора контролировали рН-метром. Зависимость адсорбционной способности от времени контакта представлена в таблице 1.

Исходный раствор готовили растворением в воде химически чистой соли KMnO_4 : Для определения области поглощения был снят УФ – спектр на спектрофотометре Evolution-201 при

длине волн от 400 до 800 нм. На спектре присутствуют области поглощения при $\lambda = 540$ нм.

Предварительно были приготовлены модельные растворы соли и сняты УФ-спектры при различной их концентрации. На основании полученных данных был построен калибровочный график зависимости оптической плотности от концентрации ионов MnO_4^- при длине волны. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре при ширине кювет 1,075 мм. По результатам измерений строили зависимость в координатах «оптическая плотность-концентрация» в мг/дм^3 .

Метод основан на измерении оптической плотности раствора KMnO_4 полученного после контакта с навеской сорбента в течение определенного времени.

Определение сорбционной способности по отношению к ионам MnO_4^- проводилось с использованием комплексной схемы.

Навеску сорбента массой 0,1 г помещали в раствор соли и перемешивали в течение времени. Начальная концентрация ионов в растворе равна мг/л . По истечении времени сорбент отфильтровывали и измеряли оптическую плотность. По калибровочному графику рассчитывали остаточную концентрацию MnO_4^- .

В ходе исследовательской работы получили результаты адсорбционной способности для исследуемого сорбента, который можно использо-

Таблица 1. Зависимость адсорбционной способности от времени контакта

Время, мин	рН	Поглощение, %
10	7	36,70
20	6	60,13
40	4	66,25
60	2	70,5

Таблица 2. Зависимость оптической плотности от количества сорбента

Количество сорбента, мг	A	C, мг/л
20	0,80	0,0091
40	0,72	0,0083
60	0,58	0,0069

вать для очистки промывных вод в нефтедобыче. Из результатов таблицы 2 видно, что с увеличением количества сорбента от 20 мг до 60 мг, сни-

жается соответственно оптическая плотность раствора и концентрация перманганат ионов.

Список литературы

1. *Ингибиторы коррозии и механизм их защитного действия.* – [Электронный ресурс]. –

URL: <https://chem21.info/info/1479098/> (дата обращения 20.02.2020).

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ С ВЫДЕЛЕНИЕМ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

К.Р. Марупова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karima_marupova@mail.ru

Полиэтилентерефталат представляет собой полимер, образующийся в результате поликонденсации терефталевой кислоты и этиленгликоля. Благодаря своим свойствам он нашел широкое применение в различных отраслях промышленности. В настоящее время мощности его производства увеличиваются, наряду с этим повышаются и отходы, которые долгое время могут храниться в окружающей среде. В связи с этим, является актуальной тема, затрагивающая его переработку.

Существует несколько способов переработки ПЭТ, среди которых имеются термические, механические и химические [1].

Целью данной работы являлось проведение процесса переработки полиэтилентерефталата химическим способом с выделением терефталев-

вой кислоты, которая в дальнейшем использовалась в качестве реагента для получения соединений поливалентного йода.

Данный метод переработки был выбран в связи с тем, что он по сравнению с другими методами является наиболее безопасным для окружающей среды, а также с помощью него получают продукты, которые применяются в синтезе низкомолекулярного ПЭТ, используемого в лакокрасочной промышленности.

Экспериментальная часть заключалась в проведении реакции гидролиза в присутствии щелочи, которая указана на рисунке 1.

Данный процесс представляет собой обработку ПЭТ водным раствором щелочи, в нашем случае, взят гидроксид натрия. В результате реакции был получен раствор терефталата натрия,

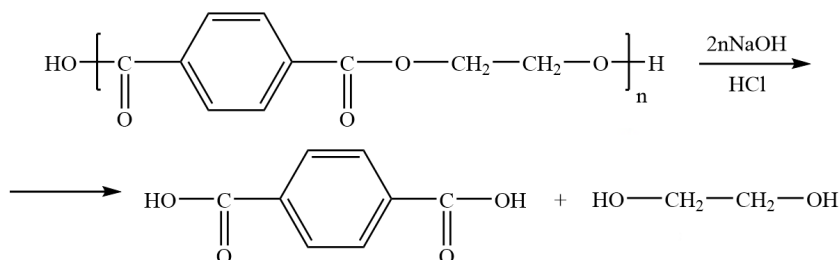


Рис. 1. Схема реакции щелочного гидролиза с выделением этиленгликоля и терефталевой кислоты

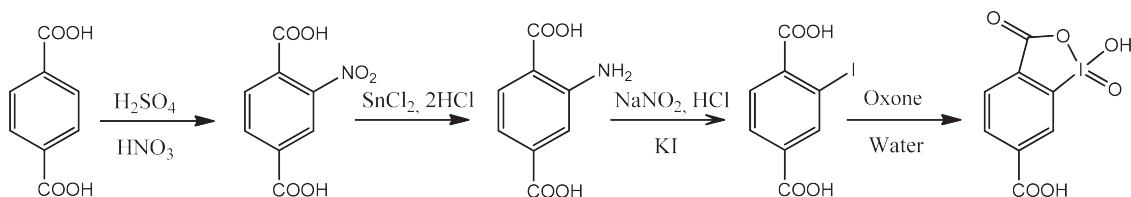


Рис. 2. Схема реакций получения 4-карбоксии-2-йодозилбензойной кислоты

из которого осадок терефталевой кислоты выделяли с помощью соляной и серной кислот. В конечном счете, извлеченный осадок подвергался промывке, сушке и анализу.

Полученная терефталевая кислота, которая представляет собой белый порошок, послужила реагентом для получения соединений поливалентного йода (СПИ), способных участвовать в различных реакциях благодаря своим уникальным свойствам [2]. На основе СПИ получают металлорганические каркасы (MOFs), являющиеся кристаллическими полимерами, обладающими подвижностью и высокой пористостью [3].

В ходе эксперимента была проведена цепочка превращений, указанных на рисунке 2. Первым этапом являлось получение 2-йодтерефталевой кислоты, выход которой составил 73%,

а температура плавления около 298 °С, данное значение соответствует справочным данным.

Заключительная часть состояла в окислении 2-йодтерефталевой кислоты веществом Охоне, являющимся экологически безопасным. В результате работы была получена 4-карбокси-2-йодзилбензойная кислота с температурой плавления около 261 °С. Выход продукта равен 68%.

Таким образом, в данной работе была проведена химическая переработка полиэтилентерефталата с выделением терефталевой кислоты, из которой в дальнейшем было получено соединение поливалентного йода, являющееся реагентом для синтеза металлорганических каркасов. Проведенные процессы помогают избавиться от отходов ПЭТ наиболее экологичным способом.

Список литературы

1. Митрофанов Р.Ю., Чистякова Ю.С., Севодин В.П. // *Твердые бытовые отходы*, 2006. – №6. – С.12–13.
2. Yusubov M.S., Zhdankin V.V. *Curr. Org. Synth.*, 2012. – V.9. – P.247–272.
3. Ferey G. *Hybrid porous solids: past, present, future* // *Chem. Soc. Rev.*, 2008. – V.37. – P.191–214.

ОТДЕЛЕНИЕ ОСАДКА ПОСЛЕ ТРЕТИЧНОГО ОСАЖДЕНИЯ ФОСФОРА МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИЕЙ

Л. Микликова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Й. Ваннэр

Химико-технологический университет

16500, Чешская Республика, Прага, Техничка 5, miklikova16@gmail.com

В связи с предстоящей поправкой в постановление правительства Чешской Республики №401/2015 Coll., которая ужесточает требования к предельно допустимой концентрации фосфора в сливах с городских очистных сооружений, возникает необходимость в разработке новой экологической технологии для станций по очистке сточных вод, это поможет снизить экологическое загрязнение фосфором из точечных источников, что приведет к использованию водных ресурсов при одновременном снижении риска негативного воздействия фосфора на здоровье животных и человека.

Данная работа посвящена разработке новой методики удаления фосфора из сливов городских очистных сооружений через третичные осадки фосфора. Основным предметом исследования является разделение осажденного фосфора

с помощью мембранного фильтра из наноматериала. В Чешской Республике на данный момент нет разработанного метода третичной очистки от фосфора с использованием наноматериалов, который способен достигать концентраций фосфора в стоках порядка микрограммов, поэтому работа до сих пор актуальна.

Существуют различные методы удаления осадка после осаднения третичного фосфора, такие как седиментация, фильтрация (песок, мембрана) или флотация [1]. Посредством седиментации могут быть достигнуты концентрации фосфора в оттоке около 0,1 мг/л (при 1 мг/л в притоке). Если после осаднения использовать песочную фильтрацию, то можно достичь общей концентрации фосфора 0,05 мг/л [2]. Технологии ActiFlo, DensaDeg или Claricone являются наиболее часто используемыми для отделения

осадка после третичного осаждения фосфора седиментацией [3–5]. Песочная фильтрация обеспечивает общую концентрацию фосфора в оттоке 0,05 мг/л (при 1 мг/л в притоке) [2]. Известны песочные фильтры, используемые для удаления третичного фосфора, например, непрерывно работающий песчаный фильтр DynaSand или система из двух соединенных непрерывно работающих песчаных фильтров DualSand [2, 6].

Песочная фильтрация используется как отдельная процедура или как дополнительная обработка раствора после седиментации [2]. Однако посредством мембранной фильтрации достигается высокое качество очищенных сточных вод [7]. В США мембранная фильтрация на станциях очистки сточных вод используется для удаления остаточного фосфора, азота и взвешенных частиц, а вода впоследствии используется для производства питьевой воды, промышленных предприятий, орошения городских парков или сельского хозяйства [8]. Производители,

продающие мембранные системы, такие как Zenon ZeeWeed (ультрафильтрация, полые волокна PVDF) или US Filter Memcor (ультрафильтрация, микрофильтрация, полые волокна PVDF), утверждают, что может быть достигнута общая концентрация фосфора в стоках ниже 0,1 мг/л, при начальной концентрации фосфора 1 мг/л [2, 9, 10].

Выбрав подходящую комбинацию отдельного химического осаждения фосфора и последующей фильтрации оттока с очистных сооружений, можно достичь остаточной концентрации общего фосфора 0,02–0,1 мг/л и, таким образом, удовлетворить более строгие требования предлагаемой поправки к постановлению правительства №401/2015 Сб. [11].

Работа выполнена при финансовой поддержке университета (№ A2_FTOP_2020_037; №A1_FTOP_2020_002) и Технологического агентства Чехии в рамках проекта №ТН04030202.

Список литературы

1. Wanner J., *Konkrétní požadavky a příklady řešení terciárního dočištění odpadních vod v EU. 2018: Praha.*
2. Hugh G., P.E. Tozer, and W. Curran, *STUDY OF FIVE PHOSPHORUS REMOVAL PROCESSES SELECT COMAG™*
3. *veoliawatertechnologies.com. ACTIFLO®. [cited 2020].*
4. *suezwaterhandbook.com. Sludge recirculation settling tank. [cited 2020].*
5. *mcdermott.com. ClariCone® Solids Contact Clarifier. [cited 2020].*
6. Fraser, B., *The DynaSand Filter, A. WATER, Editor., aimwater.com.au/.*
7. Wanner, J., *Konkrétní požadavky a příklady řešení terciárního dočištění odpadních vod v EU. 2018: Praha.*
8. National, et al., *Understanding Water Reuse, in Understanding Water Reuse - Potential for Expanding the Nation's Water Supply Through Reuse of Municipal Wastewater. 2012.*
9. *evoqua.com. MEMCOR® CP PRESSURIZED ULTRAFILTRATION SYSTEMS. [cited 2020].*
10. *suezwatertechnologies.com. ZeeWeed* Ultrafiltration. [cited 2020].*
11. Foller, J., *Účinné metody srážení fosforu v odpadních vodách.*

ИСПАРЕНИЕ КАПЕЛЬ ВОДО-МЕТАНОЛЬНОГО РАСТВОРА В ОБЛАСТИ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

А.С. Наумкин, Д.Ю. Малышев

Научный руководитель – д.ф.м.н., профессор Б.В. Борисов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexnaumserg93@mail.ru

Процессы горения и испарения – одни из основных процессов в энергетике, технологиях химической и газовой промышленности. Так, например, в процессе добычи природного газа и подготовки его к транспортировке образуются отходы в виде водных растворов различных ви-

дов органического сырья и его производных, которые в дальнейшем необходимо утилизировать с учетом нанесения минимального ущерба окружающей среде. В работе [1] проведена серия физических экспериментов, результаты которых используются в модели термического обезвре-

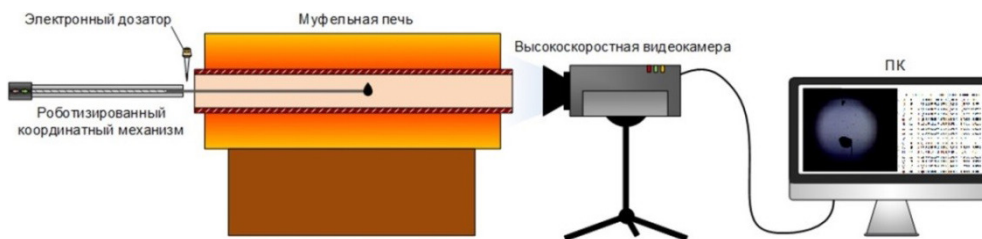


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

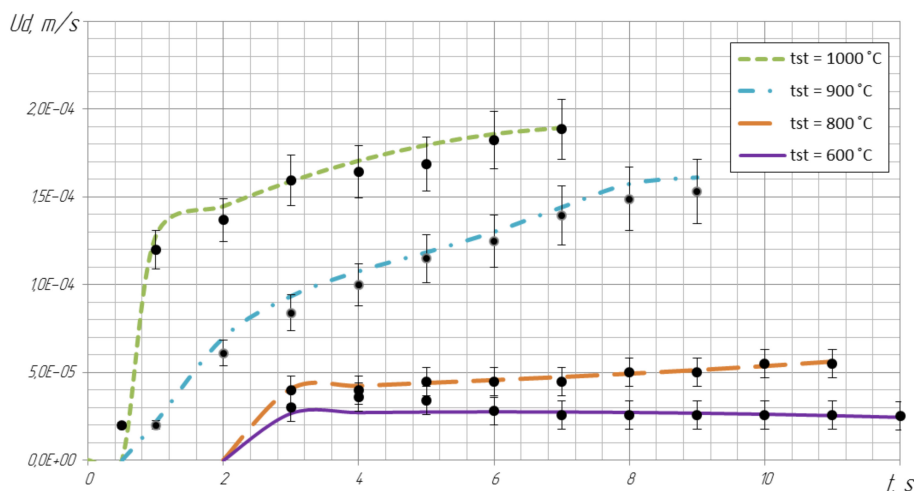


Рис. 2. Удельная скорость испарения капли для 1% ВМР, при различных температурах

живания водо-метанольного раствора (ВМР) в газовой горелке [2].

Эксперименты проведены на установке, схема которой представлена на рисунке 1 [3].

Для исследований испарения каплей ВМР варьируются доли метанола в растворе и температуры поверхности нагрева муфельной печи. Рассматривается водо-метанольный раствор с концентрацией метанола от 1% до 40%. Для определения скорости испарения каплей последние помещаются в муфельную печь Nabertherm R 50/250/13, производительностью 1,6 кВт. Температура внутри печи поддерживается постоянной с помощью встроенного в печь терморегулятора.

Скорость испарения определена путем дифференцирования аппроксимирующей функции определенных средних диаметров. Полученное значение скорости испарения определено соотношением [4]:

$$U_d = \left| \frac{V_{i+1} - V_i}{\Delta t (s_i + s_{i+1})/2} \right| = \left| \frac{4/3\pi (r_{i+1}^3 - r_i^3)}{\Delta t \cdot \pi (r_{i+1}^2 + r_i^2)/2} \right| = \left| \frac{2 (r_{i+1}^3 - r_i^3)}{\Delta t \cdot 3 (r_{i+1}^2 + r_i^2)/2} \right| \quad (1)$$

Определенная скорость испарения представлена на рисунке 2.

Необходимо отметить, что при помещении капли ВМР с концентрацией 1% метанола в полость печи, с указанными ранее температурами, возгорание замечено не было. Это объясняется недостаточной концентрацией в образовавшейся горючей смеси.

По результатам проведения физического эксперимента определены изменение геометрических параметров и зависимость скорости испарения каплей ВМР при различных концентрациях метанола и температуры внешней среды, создаваемой в условиях муфельной печи. Необходимо отметить нелинейность изменения геометрических характеристик капли. Полученные данные используются для снижения погрешностей в разработанных ранее математических моделях процесса.

Список литературы

1. Naumkin A.S., Borisov B.V., Nigay A.G. Influence of water-methanol solution additives on hydrocarbon fuel combustion in burner // *MATEC Web of Conferences*.– EDP Sciences, 2018.– V.194.– С.01042.
2. Созонов Н.А., Белобородов А.В., Теньковский Д.В. Горизонтальные факельные установки ООО «ТЮМЕННИИГИПРОГАЗ» // *Экспозиция Нефть Газ*, 2012.– №7(25).
3. Naumkin A., Borisov B., Razva A. Study process of evaporation drop water-methanol solution with exposed high temperature // *AIP Conference Proceedings*.– AIP Publishing, 2019.– V.2135.– №1.– С.020041.
4. Е. Ya. Gatapova, A.A. Semenov, D.V. Zaitsev, O.A. Kabov. Evaporation of a sessile water drop on heated surface with controlled wettability // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014.– V.441.– P.776–785.

ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО МИНЕРАЛА ШУНГИТА КАК СОРБЕНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

А.Л. Новикова

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.Б. Назаренко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, furia.08@mail.ru

В настоящий момент существует проблема ухудшения качественных показателей состояния окружающей среды, в том числе водных объектов. Загрязняющие вещества в сточных водах включают биогенные, радиоактивные и органические микроэлементы, тяжелые металлы, микропластик, микробные массы [1]. В связи с загрязнением водной среды поиск эффективных, недорогих и простых методов удаления загрязняющих веществ является одной из важнейших задач в области защиты окружающей среды. Одним из простых и эффективных методов очистки воды является фильтрация воды через природные или модифицированные сорбенты [2].

В данной работе используется природный минерал Шунгит Зажогинского месторождения (Карелия). На данном этапе исследовались площадь поверхности, радиус и объем пор и морфология поверхности.

Исследования проводили, используя анализатор сорбции газа серии NOVAtouch™, анализ площади поверхности и размера пор по методу BET. BET – классический метод определения объема пустот с азотом.

Шунгит измельчали, взвешивали и помещали в аналитическую станцию, устанавливали температуру 150 °С на 8 часов, тем самым убрали из пор влагу. Затем пробы доставали, снова взвешивали и помещали в следующую станцию. В специальную емкость заливали 2 литра жидкого азота, помещали под станцию с пробами и

включали программу измерений. Полученные значения представлены в таблице 1.

При изучении поверхности природного минерала методом сканирующего микроскопирования (SEM), было выявлено, что на поверхности Шунгита поры присутствуют, но в малом количестве, что подтверждает данные полученные исследованием Шунгита BET методом.

Таблица 1. Размер пор Шунгита

Радиус нм	Объем пор см ³ /г	Площадь поверхности пор м ² /г
1,48893	5,401492 e-06	7,255554 e-03
1,61444	1,413507 e-05	1,807487 e-02
1,81225	3,227887 e-05	3,809837 e-02
2,03938	7,167573 e-05	7,673457 e-02
2,31105	9,974202 e-05	1,010232 e-01
2,65334	1,148490 e-04	1,124104 e-01
3,09132	1,338026 e-04	1,246729 e-01
3,63579	1,526529 e-04	1,350422 e-01
4,41447	1,756091 e-04	1,454426 e-01
5,60480	1,984448 e-04	1,535926 e-01
7,76356	2,352027 e-04	1,606090 e-01
13,1542	2,997208 e-04	1,728704 e-01
Суммарные значения		
Радиус, г нм	Объем пор, V см ³ /г	Площадь поверхности пор S м ² /г
2,03938	0,000299721	0,17287

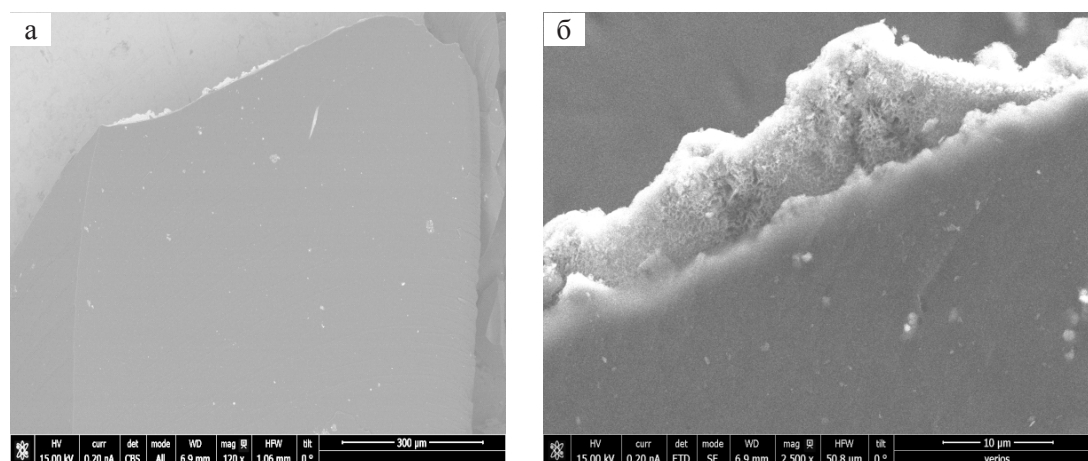


Рис. 1. а – снимок SEM Шунгита 300 нм; б – снимок SEM Шунгита 10 нм

Поры распределены неравномерно по всей поверхности, а как минеральные включения.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что Шунгит имеет поры, но поры распределены неравномерно по поверхности и имеют малый процент от общей поверхности исследуемого минерала. Суммарный радиус

пор составил 2,03938 нм, суммарный объем пор 0,000299721 см³/г, суммарная площадь поверхности пор 0,17287 м²/г. Так же можно сделать вывод, что основная очистка воды природным шунгитом происходит не за счет физической сорбции загрязняющих веществ.

Список литературы

1. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // *Российский химический журнал*, 2006. – Т.50. – №5. – С.55–63.
2. Спирин Э.К. *Теоретические основы защиты окружающей среды [Электронный ресурс] / Э.К. Спирин, Н.Ю. Луговцова. – Юрга: ЮТИ ТПУ, 2010. – 1 эл. опт. диск (CD-ROM).*

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ СМЕСИ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ИОНОВ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ С БИСЛОЙНЫМИ МЕМБРАНАМИ

Е.Н. Носова, С.С. Мельников

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.С. Мельников

Кубанский государственный университет

350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149, nosova.el@inbox.ru

Введение

Вопрос об охране окружающей среды и очистке сточных вод различных предприятий с каждым годом становится все более актуальным, поэтому является важным изучение новых способов очистки и переработки органо-минеральных промышленных сточных вод. Целью работы является изучение и усовершенствование способа очистки вод, содержащих органические и неорганические компоненты, электро-мембранными процессами с использованием бислойных мембран.

Эксперимент

В качестве модельного раствора использовался смешанный раствор хлорид натрия и ацетат натрия. Концентрация электролитов составляла 0,02 моль/л. В работе использовался лабораторный электродиализатор с рабочей площадью 6×1,5 см², содержащий 5 парных камер. Мембранный пакет электродиализатора содержал чередующиеся катионообменные и бислойные мембраны. В работе используются бислойные мембраны, полученные путем нанесения на поверхность анионообменной мембраны Ralex АМН тонкой пленки смеси сульфированного политетрафторэтилена.

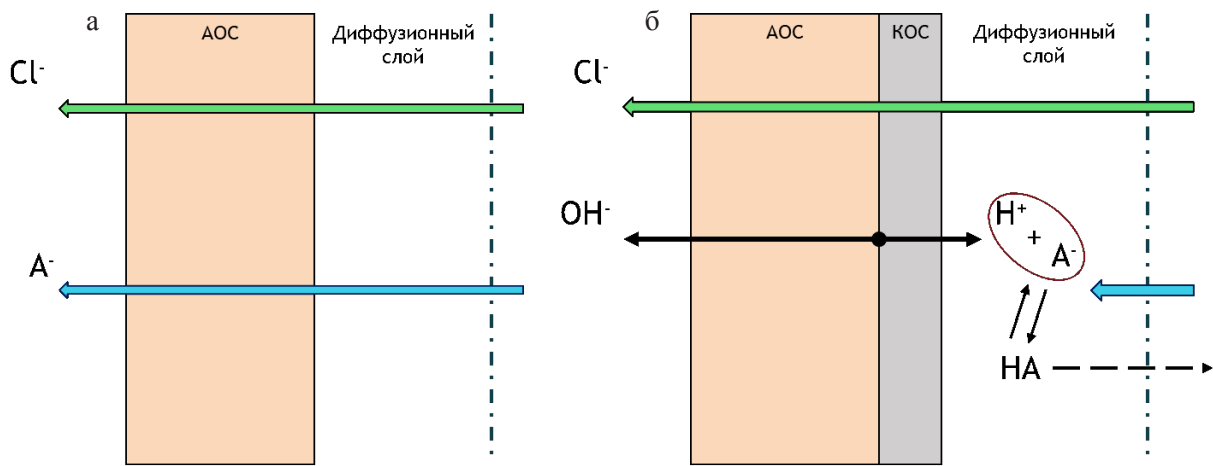
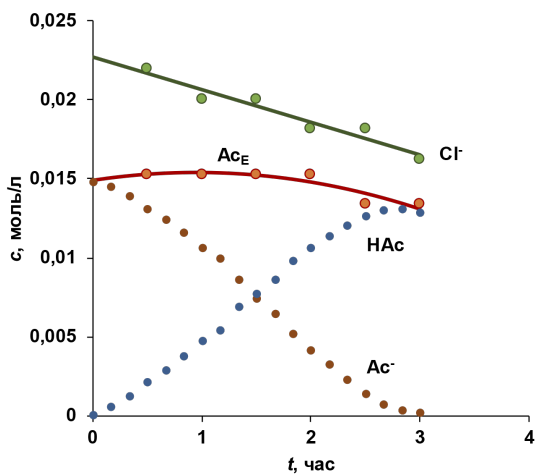
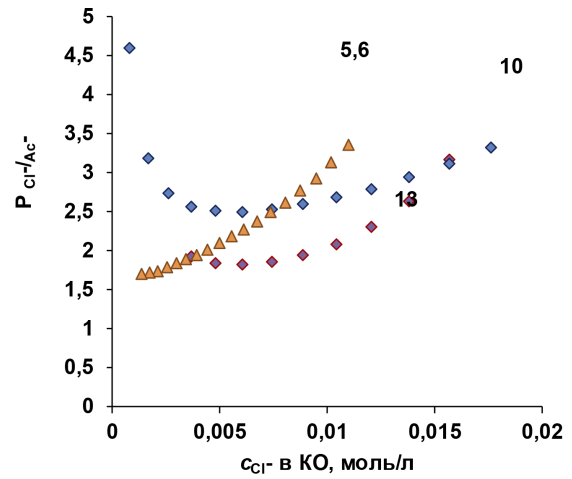
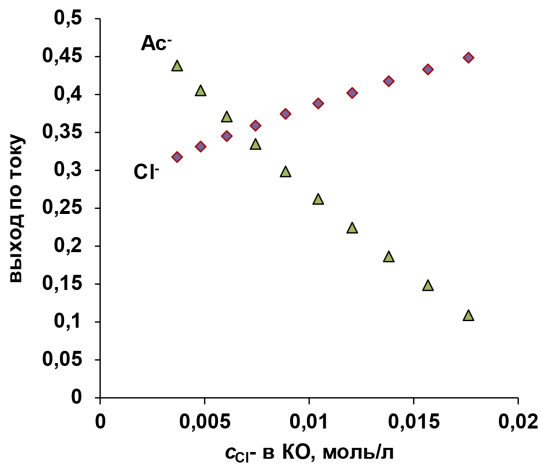
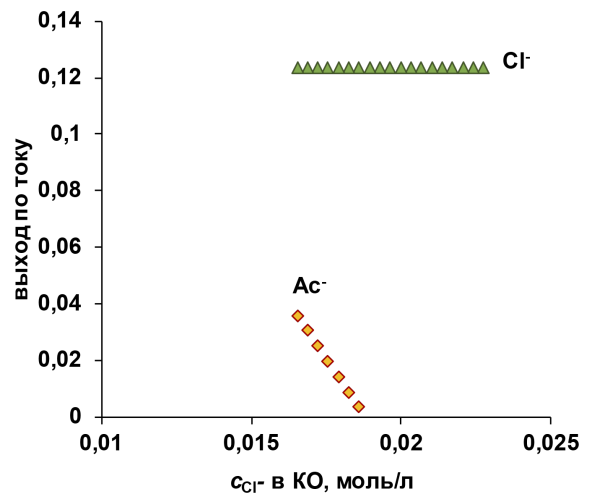


Рис. 1. Схема процесса разделения ионов в электродиализаторе: а – со стандартными мембранами; б – с бислойными мембранами



а



б

Рис. 2. Зависимостей выхода по току и коэффициента разделения для систем: а – со стандартными мембранами, б – с бислойными мембранами

Основным принципом кинетического разделения является то, что слабый электролит у поверхности бислойной мембраны выступает с реакцией с протоном, который выделяется при протекании реакции диссоциации воды в бислойной мембране. Из-за протонирования ион слабого электролита переводится в форму нейтральной молекулы и диффузией удаляется от поверхности мембраны обратно в глубину раствора. Схема описанного процесса представлена на рисунке 1.

Результаты и обсуждение

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны выход по току и коэффициент разделения. Результаты представлены на рисунке 2.

Из полученных данных следует, что в системе с бислойными мембранами реализуется механизм «кинетического» разделения и коэффициент разделения в паре хлорид/ацетат к бесконечности.

Работа выполнена при финансовой поддержке российского научного фонда, проект №19-13-00339.

ТЕХНОГЕННЫЙ ГАЛОГЕНЕЗ АЛЛЮВИАЛЬНЫХ ПОЧВ ПОЙМЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ В УСЛОВИЯХ ГУМИДНОГО ПОЧВООБРАЗОВАНИЯ

М.В. Носова^{1,2}

Научный руководитель – д.биол.н., профессор В.П. Середина²

¹АО «Томский научно-исследовательский и проектный институт нефти и газа»
634027, Россия, г. Томск, пр-т. Мира 72, NosovaMV@tomsknipi.ru

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, seredina_v@mail.ru

Практически каждый разлив сырой нефти сопровождается поступлением в экосистему легкорастворимых солей. Загрязнение почв высокоминерализованными пластовыми водами приводит к развитию техногенного солончакования почв – процессу сопутствующему явлению техногенного «галогенеза» [1–4]. Данное явление особенно актуально для почв аккумулятивных ландшафтов (аллювиальные почвы), где наблюдается более длительный период естественного рассоления почв.

Техногенная трансформация почв рассмотрена на собственных лабораторно-аналитических исследованиях двух почвенных разрезов глубиной до 100 см и 26 образцов почвенных прикопок (глубина взятия образцов 0–10 и 10–30 см), отобранных в соответствии с ГОСТ [5]. Анализ геохимического распределения солей проводился в соответствии с ГОСТ [6]. В качестве контрольных объектов были выбраны почвы, расположенные на различной удаленности от источника выброса нефти (трубопроводный транспорт) – эпицентр загрязнения, импактная зона. Фоном для оценки экологического состояния почв послужила аллювиальная серогумусовая типично-глеватая средне мелкая

тяжелосуглинистая почва, которая не подверглась загрязнению нефтяными углеводородами.

Профильное распределение солей указывает, что максимум их содержания зафиксировано в гумусовых горизонтах эпицентра загрязнения (0,35%–1,02%). Наблюдается уменьшение количества солей с глубиной почвенных горизонтов до 0,16–0,14% вследствие их радиальной миграции по почвенному профилю. Импактная зона загрязнения демонстрирует схожие закономерности поведения легкорастворимых солей в почвах. Степень засоления почв колеблется от слабой до средней. Тип химизма засоления по катионному составу – сульфатный, по анионному – хлоридно-натриевый/натриевый, рН водной вытяжки нефтезагрязненных почв – 8, в фоновых образцах рН=5,7. Кроме того, в почвах обнаружены токсичные соли NaCl, Na₂SO₄, MgCl₂, которые могут выступать неблагоприятным фоном для развития растений и замедлять процессы самоочищения почв от углеводородов.

Аллювиальные почвы являются конечными звеньями каскадно-геохимической системы и накапливают в себе поллютанты, поступившие в депрессию с элювиальных позиций ландшафта. Такое перераспределение загрязнителя в экосистеме формируют вторичный ореол накопле-

ния углеводов и легкорастворимых солей, которые активно мигрируют в грунтовые воды. Поэтому нефтезагрязненные почвы пойменных

экосистем несут в себе большую опасность, и даже после проведения рекультивационных работ нуждаются в мониторинге и контроле.

Список литературы

1. Солнцева Н.П. Эволюционные тренды почв в зоне техногенеза // Почвоведение, 2002.– №1.– С.9–20.
2. Геннадиев А.Н. Нефть и окружающая среда // Вестник Московского университета. Серия 5: География, 2016.– №6.– С.30–39.
3. Пиковский Ю.И., Геннадиев А.Н., Ковач Р.Г., Хлынина Н.И., Хлынина А.В. Углеводородное состояние аллювиальных почв на территории Истринского морфоструктурного узла (Московская область) // Почвоведение, 2016.– №12.– С.1421–1434.
4. Середина В.П., Колесникова Е.В., Кондыков В.А., Непотребный А.И., Огнев С.А. Особенности влияния нефтяного загрязнения на почвы средней тайги Западной Сибири // Нефтяное хозяйство, 2017.– №5.– С.108–112.
5. ГОСТ 26423-85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.
6. ГОСТ 28168-89. Почвы. Отбор проб.

ПЕРЕРАБОТКА НЕКОНДИЦИОННОГО ПОЛИЛАКТИДА

М.Д. Панкратов, Н.Л. Килин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pankratov54@gmail.com

Использование полимеров полимолочной кислоты (PLA) в упаковке и других потребительских товаров значительно возросло за последние несколько лет благодаря их устойчивому сырью, компостируемости и такими же характеристиками обработки, что и существующие термопласты (то есть, они могут быть обработаны с использованием существующего производственного оборудования с минимальной модификацией).

Разработка метода полимеризации, позволяющего экономно производить высокомолекулярный полимер PLA также один из основных драйверов, который расширяет его использование в упаковке, электронике, автомобилях и других отраслях. Обработка расплава на сегодняшний день является наиболее широко принятым методом превращения смол PLA в различные конечные продукты. Этот процесс характеризуется нагревом полимера выше его температуры плавления, формируя расплавленный полимер в желаемые формы, а затем охлаждение, чтобы стабилизировать его размеры [1]. Примерами обработанного в расплаве PLA являются одноразовые столовые приборы, отлитые под давлением, термоформованные контейнеры и чашки,

выдувные бутылки, экструдированные литые и ориентированные пленки и крученые волокна для нетканых, текстильных и ковровых покрытий.

Термоформование обычно используется для формирования упаковки, контейнеров, которые не имеют сложных функций. PLA полимеры были успешно термоформованы в одноразовые стаканчики, одноразовые лотки для пищевых продуктов, крышки и блистерную упаковку. К этапам термоформования контейнеров PLA относится процесс нагревания листа PLA выше такой температуры, при котором полимерный лист пригоден для формования, но достаточно низкой, чтобы предотвратить чрезмерное свисание листа. Нагретый лист затем принудительно или пневматически и/или механически остужается, удаляется из формы, затем обрезается, для формирования конечных деталей. PLA лист может быть термоформован с вакуумом, сжатым воздухом/вакуум или только сжатым воздухом. В зависимости от конструкции детали, вспомогательное растяжение или предварительное растяжение могут быть использованы для достижения более равномерной толщины детали [2].

Экструзия выдувной пленки является высокоэффективным процессом, поскольку это безотходная операция с высокой пропускной способностью.

Список литературы

1. R. Datta, M. Henry, J. Chem. Technology. Biotechnology, 2006.– 81.– 1119–1129.
2. Processing guide for thermoforming articles, NatureWorks LLC, Minnetonka, MN, 2005.

Электроспиннинг – это метод получения волокон, которые намного меньше в диаметре, чем те, которые изготовлены с использованием обычных способов прядения из расплава.

ОЦЕНКА СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВОД РЕКИ КАМА В РАЙОНЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ФКП «ПЕРМСКИЙ ПОРОХОВОЙ ЗАВОД»

Д.А. Патокин

Научный руководитель – к.т.н., ассистент А.С. Данилов

Санкт-Петербургский горный университет

199106, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, dima.patokin@gmail.com

Город Пермь – крупный центр химической промышленности, которая оказывает значительное техногенное воздействие на все компоненты окружающей природной среды, в особенности на поверхностные водные объекты. На территории города, в бассейне реки Кама располагается крупное предприятие военно-промышленного комплекса – ФКП «Пермский пороховой завод». Качество вод р. Кама в рассматриваемой местности относится к 3 классу, разряду А – «загрязненная» [1], а сам водоток относится к высшей категории рыбохозяйственного значения.

Производства порохов и смесевых твердых ракетных топлив (СРТТ) являются специфической отраслью химического производства. Данные производства отличаются большой водоемкостью, вода используется на всех стадиях производственного цикла (технологические нужды, транспортировка полуфабрикатов и продукции), вследствие чего, в сточные воды поступают маркерные для данной отрасли поллютанты. К ним относятся ионы аммония, нитраты, нитриты, сульфаты, нитроглицерин, СПАВы и перхлораты [2]. Исходя из выше изложенного, а также расположения территории предприятия в пределах крупной селитебной и промышленной агломерации, проведение мониторинговых исследований водотока актуально и необходимо, как для оценки эффективности очистных сооружений предприятия, так и для своевременного принятия мер по снижению негативного воздействия на реку Кама.

Для оценки состояния вод р. Кама контрольный створ был установлен в точке сброса сточ-

ных вод. Дополнительно был произведен отбор проб из коллектора сточных вод, а также в середине Оборинской протоки, играющей роль биологического пруда перед сбросом сточных вод в р. Кама, согласно ГОСТ 31861-2012 «Вода. Общие требования к отбору проб». Фоновые значения приняты по данным «Пермского ЦГМС» в пункте наблюдения – «Нижняя Курья».

Определение исследуемых компонентов в пробах проводилось с использованием фотометрического метода и высокоэффективной жидкостной хроматографии. В ходе исследования были определены концентрации характерных для отрасли загрязняющих веществ, поллютанты, содержание которых не превышало ПДК, не рассматривались. Результаты анализа представлены в таблице 1.

Превышение азотсодержащих соединений и сульфат иона обусловлено использованием азотной и серной кислот в качестве основы нитрующей смеси при получении нитроцеллюлозы, являющейся основой производства пироксилиновых и баллистических порохов, а также использовании данных кислот на фазах этерификации спиртов при производстве нитроглицерина [3]. Часть азотсодержащих соединений образуется при очистке сточных вод от нитроэфиров, за счет их окисления и разложения на более простые. Повышенное содержание соединений азота, как биогенов, может усиливать процессы эвтрофикации, наблюдаемые в акватории Воткинского водохранилища (исследуемый участок реки Кама), что в значительной степени влияет на качество воды, используемой для водоснаб-

жения населенных пунктов и промышленных предприятий юго-запада Пермского края и восточной части Республики Удмуртия.

Значительные концентрации $Fe_{\text{общ}}$ относительно ПДК обусловлены, главным образом, местным гидрохимическим фоном, сформированным таежно-болотистыми ландшафтами на

водосборной площади р. Кама, а также незначительным техногенным вкладом.

Стоит отметить, что повышения концентраций ионов NO_2^- , NO_3^- и SO_4^{2-} могут быть связаны с вторичным загрязнением вод, формирующимся от донных отложений Оборинской протоки, которая, в целом, не выполняет функцию биологического прудка-отстойника.

Список литературы

1. Государственный доклад «О состоянии и использовании водных ресурсов РФ в 2018 году». – М.: НИИ-Природа, 2019. – 290 с.
2. Забелин Л.В., Гафиятуллин Р.В., Кузьмицкий Г.Э. Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 174 с.
3. Фиошина М.А., Русин Д.Л. Основы химии и технологии порохов и твердых ракетных топлив: Учеб. пособие / РХТУ им. Д.И. Менделеева. М.: из-во РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – 207 с.

ОЦЕНКА И СНИЖЕНИЕ ТЕХНОГЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ХВОСТОВОГО ХОЗЯЙСТВА МЕДНО-КОЛЧЕДАННОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ ВОДЫ

А.С. Плохов

Научный руководитель – д.т.н., профессор М.А. Пашкевич

Санкт-Петербургский горный университет

199106, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, rectorat@spmi.ru

Накопление твердых отходов обогащения горнопромышленного комплекса является одной из острых проблем. В настоящее время только в России находится в отвалах и хвостохранилищах около 500 млрд. м³ отходов переработки полезных ископаемых.

Целью данного исследования являлась возможность использования хвостов обогащения для получения полезных компонентов и снижения техногенной нагрузки на территории хвостохранилища.

Исследования затрагивали проблему реализации выведенных из эксплуатации хвостохранилищ. Их влияние на компоненты природной среды, загрязнение почв, подземных и поверхностных вод, пыление.

В ходе работы были проведены мониторинговые исследования территории хвостового хозяйства, проанализированы пробы, полученные с предприятия, проведена оценка степени негативного воздействия объекта на компоненты окружающей среды, были изучены различные методы переработки отходов обогащения цвет-

ной металлургии. Данные разложения твердых проб показали валовое содержание элементов в хвостах обогащения.

Высокие содержания Fe(III) могут позволить перепрофилировать хвостохранилище в техногенное месторождение, но переработка данного сырья нереализуема в настоящее время из-за больших концентраций серы. На основе анализа жидких проб, были построены схемы ореолов загрязнения, поверхностных и подземных вод. Они показали степень воздействия и масштабность загрязнения близлежащих территорий. Это связано с высоким содержанием серы в воде хвостохранилища.

Соединение хорошо реагирует с основаниями, оксидами, при взаимодействии с водой образует H_2SO_4 . Именно она вымывает полезные компоненты из хвостохранилища и увеличивает концентрацию загрязняющих веществ, мигрирующих с хвостового хозяйства.

Лабораторные исследования позволили определить степень осаждения железа в прудах разбавления. Исходя из полученных данных, эти

осадки скапливаются на территории хвостового хозяйства с момента его организации. Они являются основным источником загрязнения почв на занимаемой территории и вокруг нее. Данные позволили определить возможный состав донных отложений и способ их ликвидации в будущем.

Рекомендуемые способы рекультивации позволят очистить дно пруда дренажных вод хвостохранилища и провести модернизацию системы оборотного водоснабжения. Это позволит минимизировать негативное влияние на всю территорию хвостового хозяйства и ближайших объектов промышленного и жилого комплекса.

Список литературы

1. Бересневич П.В. *Охрана окружающей среды при эксплуатации хвостохранилищ.* – М., Недра, 1993.
2. Аксенов С.Г., Жабовский В.П. *Проблемы безопасности накопителей промстоков (хвостохранилищ, шламоохранилищ и гидротвалов) промышленных предприятий и пути повышения их устойчивой работы // ГУПВИОГЕМ, 1997. – №1. – С.127–130.*
3. *Экологические проблемы мегаполисов и промышленных агломераций. Учеб. пос. / М.А. Пашкевич и др. – СПб.: С.-Петербург. гос. горный ин-т им. Г.В. Плеханова, 2010. – С.203.*

НЕФТЕЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВОГРУНТОВ НА ТЕРРИТОРИИ ОБЪЕКТА ПО ХРАНЕНИЮ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

Н.И. Попова, С.И. Сивцев

Научный руководитель – к.х.н. Ю.С. Глянцева

Институт проблем нефти и газа СО РАН

677980, Россия, г. Якутск, ул. Петровского 2, ipog@ipng.ysn.ru

Целью настоящей работы является изучение почвогрунтов на территории нефтебазы для обоснованного выбора рациональной технологии рекультивации нарушенных земель, эффективной в условиях криолотизоны [1–2]. Объектом исследования была выбрана распределительная нефтебаза в юго-восточной части Центральной Якутии, на территории которой в декабре 2007 г. был зафиксирован аварийный разлив 430 тонн сырой нефти [3]. С целью изучения характера распределения нефтезагрязнения в районе аварийного разлива нефти в 2019 г. были отобраны пробы почв с разных глубин с помощью почвенного бура Эдельмана, а также фоновые пробы почв на значительном расстоянии от территории нефтебазы. Всего было пробурено 8 скважин, из которых отобрано 30 проб почв. Остаточное содержание нефти и нефтепродуктов (НП) в почвах определяли методом холодной экстракции

хлороформом по выходу хлороформенного экстракта.

Исследования проб почв показали, что практически для каждой скважины по глубине почвенного профиля наблюдается неравномерное распределение НП. По характеру изменения содержания НП в вертикальных разрезах изученные скважины можно разделить на 3 группы: 1 – с возрастанием содержания НП с глубиной (скважины АН-1, АН-4, АН-7), 2 – с уменьшением содержания НП (скважины АН-2, АН-5), а также участки с неравномерным характером распределения НП (скважины АН-3, АН-6). Характер распределения НП в скважинах представлен на рисунке 1.

Содержание углеводородсодержащих соединений в фоновых пробах на соответствующих горизонтах составило: 0–20 см – 50 мг/кг, 20–50 см – 145 мг/кг, 50–100 см – 107 мг/кг, 100–150 см – 11 мг/кг.

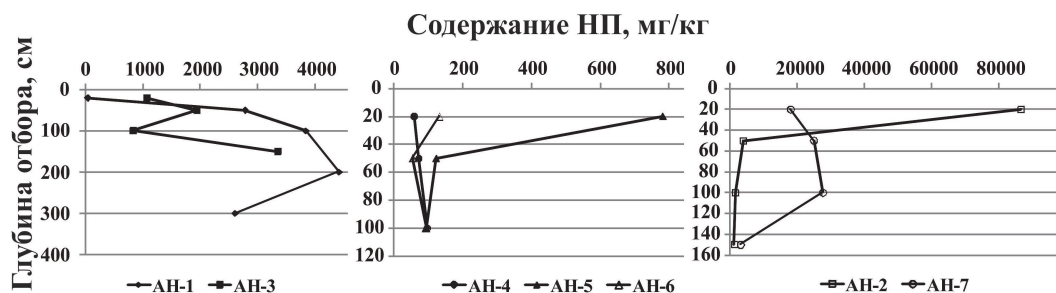


Рис. 1. Распределение НП в вертикальных разрезах

Самое низкое содержание НП в почвах отмечено на глубине от 0 до 20 см в точке отбора АН-1 (42 мг/кг). Глубже этого горизонта до 2 м в этой скважине наблюдается резкое возрастание содержания НП в 105 раз. На участке АН-2 на глубине 0–20 см установлено максимальное содержание НП 86 766 мг/кг, что соответствует очень высокому уровню, согласно классификации В.М. Гольдберга [4]. С глубиной содержание НП в почвах этой скважины резко снижается и достигает 1286 мг/кг на глубине 1,5 м (рис. 1). В скважинах АН-4, АН-5 и АН-6 на всю исследованную глубину содержание НП в пробах соответствовало фоновым концентрациям, что может быть обусловлено значительным расстоянием этих скважин от места разлива нефти. На участке АН-7 высокий уровень загрязнения сохраняется почти по всей глубине почвенного профиля.

Список литературы

1. Рогозина Е.А., Моргунов П.А. // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 2016.– Т.11.– №4.– С.1–5.
2. Ермашова Н.А. и др. // *Экология и промышленность России*, 2004.– №12.– С.32–36.
3. Ерофеевская Л.А. // *Современная наука: актуальные проблемы теории и практики*. Серия: *Естественные и технические науки*, 2018.– №8.– С.12–23.
4. Гольдберг В.М. и др. *Техногенное загрязнение природных вод углеводородами и его экологические последствия*.– М.: Наука, 2001.– 125 с.

РАСЧЕТ СРЕДСТВ ЗАЩИТЫ ДЛЯ ИСПАРИТЕЛЯ АММИАКА

К.А. Рахимбеков

Научный руководитель – к.т.н. В.М. Беляев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, belyaev_vm@tpu.ru; kar18@tpu.ru

Развитие химической и нефтехимической промышленности требует создания высокоэффективных, надежных и безопасных в эксплуатации технологических аппаратов. Применение веществ, обладающих взрывоопасными и вредными свойствами, ведение технологических

процессов под большим избыточным давлением и при высокой температуре обуславливает необходимость детальной проработки вопросов выбора средств защиты [1].

Актуальность данной темы выражена необходимостью обеспечения безопасности при

Таблица 1. Блок-схема программы расчета в Mathcad

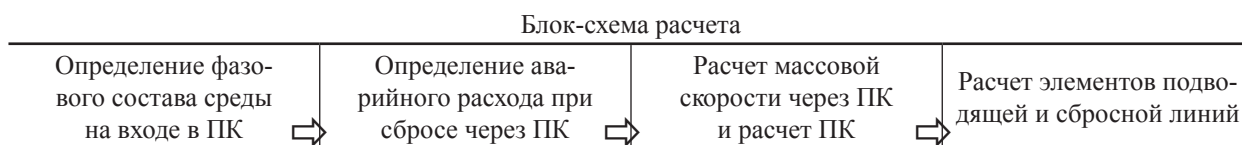


Таблица 2. Сводная таблица характеристик подобранных клапанов

Характеристика	MathCAD	Valvestar 7.2.3
Марка клапана	СППК4 – 16 с	Leser 4572.6125
Условное давление	1,6 МПа.	1,6 МПа.
Максимальная температура	200 °С	–
Характеристика среды	АВ – высокоагрессивная.	Агрессивная
Исполнение (материал)	17нж32ст	1.0619/SA216WCB
Диаметр седла	50 mm	50 mm

эксплуатации испарителя аммиака, работающего под давлением. Применение предохранительных клапанов является обязательным условием в промышленности.

В связи с вышесказанными был проведен расчет предохранительного устройства испарителя жидкого аммиака от превышения давления в специализированной программе Valvestar 7.2.3 и в разработанной в среде Mathcad по ГОСТ 12.2.085-2017 программе, блок-схема которой представлена нижеследующей табл. 1.

VALVESTAR – программное обеспечение, созданное на основе существующих стандартов конструирования предохранительных клапанов, зарегистрированных в ФРГ, США и других странах [2].

Целью расчета и подбора средств защиты от превышения давления для испарителя аммиака с рабочим давлением до 1,6 МПа, температурой 13 °С и с концентрацией жидкого аммиака

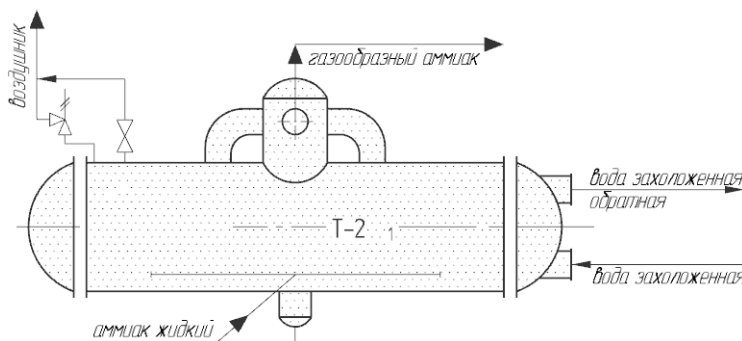


Рис. 1. Испаритель жидкого аммиака поз.Т-2/1 [3]

99,9% являлся сравнительный анализ полученных результатов.

Как видно из табл. 2, расхождения в результатах выбора предохранительных устройств практически нет, если не учитывать того, что программа Valvestar 7.2.3 подбирает клапан из продукции зарубежного производителя Компании LESER (Хоэнвестедте/ Германия) [2]. Подобранные клапаны полностью удовлетворяют условиям процесса. В некоторых случаях возможно различие в диаметрах седла, которое влияет только на пропускную способность клапана.

Список литературы

1. Беляев В.М. Миронов В.М., Сечин А.И. Расчет и проектирование средств защиты.– ТПУ.– 2-е изд.– Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014.– 184 с.
2. Предохранительные клапаны всех промышленных применений LESER // [Электронный ресурс]. режим доступа.– URL: <https://www.leser.com/>.
3. Технологический регламент цеха слабой азотной кислоты АК-72М АО "FARG'ONAAZOT".– Фергана, 2017.– 374 с.

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ЦЕЛЬЮ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА

А.И. Савоськин

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, zilotars@rambler.ru*

Восходящий тренд экологичности производств сделал добровольное соответствие действующим стандартам сертификации важным шагом для вывода продукции на европейский рынок. Поэтому многие российские предприятия, особенно в нефтехимическом и коксохимическом секторе выбирают между модернизацией своих процессов для соответствия экологическим стандартам, зачастую на основе ISO 14001, или ограничивают свой рынок.

Вырабатывание системы экологического менеджмента позволит выстроить направления, которые вызовут сокращение экологических выбросов. Стоит отметить, что побочные продукты нефтехимической и коксохимической областей обладают высокими перспективами использования, но на практике вовлекается лишь малая их часть. В особенности это относится жидким продуктам пиролиза (ЖПП), а именно к фракциям C_5 и C_9 [1]. Соответственно содержащиеся в них циклические соединения, такие как циклопентадиен (ЦПД) и дициклопентадиен (ДЦПД) находят, например, значительное использование в процессе получения циклопентана гидрированием ЦПД. Кроме того, все большее применение ДЦПД и ЦПД находят в реакциях метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP). Реакции ROMP позволяют получать синтетические макромолекулы с узкой полидисперсностью, регулярной структурой и вариативностью свойств [2].

Получение полимеров на основе ЦПД сталкивается с большой проблемой – недостаточная чистота исходного сырья. Для полимеризации необходим ЦПД с чистотой 98–99%, что не могут предоставить российские производства (92–95% у ОАО Нижнекамскнефтехим [1]), поэтому полиЦПД производится исключительно на импортном сырье. По этой причине, успех в концентрировании ДЦПД из ЖПП позволит провести импортозамещение и перейти на отечественный ЦПД в качестве сырья.

Объектом исследования данной работы является сравнение различных процессов выделения ЦПД и ДЦПД между собой по уровню вовлечения сырья в процесс, требовательности к катализаторам и инициаторам. Основным способом выделения ДЦПД заключается в димеризации содержащегося в сырье ЦПД, с последующей отгонкой легких углеводородов и концентрировании ДЦПД. После этого производится мономеризация концентрированного ДЦПД [3].

Учитывая возрастание скорости побочных реакций и осмоление возможных непредельных соединений, необходим точный подбор параметров. Условия максимальной конверсии – трехступенчатая ректификация, составляют 100 °С, при этом повторная селективная димеризация проводится при температуре 80 °С в течение 3 часов. Завершающий этап включает отгонку легких углеводородов и оставшегося ЦПД на перегонной системе с дефлегматором в условиях повышенной температуры и пониженного давления с выделением целевого продукта при 70–75 °С, 18 мм рт. ст., что на выходе дает ДЦПД с концентрацией 98,7 % масс [1].

В то же время, мономеризацию ДЦПД можно производить при повышенных температурах (163–172) °С, подавляя параллельные реакции смолообразования с помощью вводимых ингибиторов термополимеризации. За счет того, что от относительного содержания ДЦПД зависит конечный итог мономеризации, возможно обогащение с 97,18 до 99,66% при помощи использования ингибитора димеризации [3].

Таким образом определенные условия позволяют сделать вывод, что чередование цикла отгонки и селективной димеризации хоть и не достигает настолько высокого уровня выделения ДЦПД (98,7 против 99,66%), но могут провести последовательный уровень обогащения сырья до полимеризационного уровня без необходимости в обогащенном сырье.

Список литературы

1. Ликумович А.Г., Черезова Е.Н., Седова С.Н. и др. // Вестник Казанского технологического университета, 2010.– №9.– С.552–558.
2. Ахмедьянова Р.А., Милославский Д.Г., Якупова А.А. // Вестник Казанского технологического университета, 2016.– №23.– С.33–34.
3. Ликумович А.Г., Черезова Е.Н., Седова С.Н. и др. // Вестник Казанского технологического университета, 2012.– №20.– С.144–147.

ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НЕФТЕСОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВСПЕНЕННЫХ СТЕКОЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

К.В. Скирдин

Научный руководитель – д.т.н., профессор О.В. Казьмина

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

Ежегодно значительная часть природных биоценозов подвергается антропогенному воздействию через загрязнение нефтью. Для ликвидации загрязнений, наиболее рациональным способом является сорбция твердыми пористыми поглотителями [1].

Применяемые сегодня сорбенты имеют ряд недостатков, среди которых: дороговизна, непродолжительный срок хранения, горючесть, химическая активность, ввиду чего необходим поиск и апробация новых материалов для производства сорбентов. Так, например, перспективны стекольные материалы в виде пористого пено-стекла. Материал обладает пожаростойкостью, относительной дешевизной, продолжительным сроком хранения. Стоимость пеностекла в виде блоков, согласно данным [2] составляет не более 5 500 рублей за 1 м³, или 11 руб/кг, или с учетом необходимости дополнительной обработки не более 25 руб/кг, что значительно дешевле товарных сорбентов представленных на рынке.

Кроме того, в настоящее время разработана технология получения пеностекла при более низких температурах (не более 100 °С), что значительно снижает себестоимость по сравнению с пеностеклом, полученным по стандартной методике (синтезируемом при 850–950 °С).

Получаемые низкотемпературным методом пеностекла в отличие от пеностекол, получаемых по традиционной методике имеют открытые системы сообщающихся пор, что гипотетически позволит производить сорбцию нефти в объем образца пеностекла. Пеностекла могут быть использованы для сорбции нефти с водной поверхности, однако для недопущения негатив-

ного экологического воздействия необходимо использование сорбента с высокой плавучестью и влагостойкостью. Сорбенты с плавучестью более 72 часов относятся к сорбентам с высокой плавучестью [1]. Установлена высокая плавучесть пеностекольного сорбента – более 60 дней.

Определение максимально возможной нефтемкости производили на образцах кубической формы со сторонами 1,5 см с использованием вакуумпоста при разряжении давления до 1 МПа. В качестве адсорбата использовали отработанное моторное масло с плотностью 860 кг/м³ при температуре 22 °С. В результате были определены значения нефтемкости пеностекла, полученного по стандартной и низкотемпературной методике, равные 0,6 и 1,26 г/г соответственно. Показано, превышение нефтемкости пеностекольного сорбента полученного по низкотемпературной методике, по сравнению с пеностеклом, полученным по стандартной методике более чем в 2 раза.

Для получения наиболее эффективного нефтесорбента, целесообразно изучение зависимостей изменения нефтемкости от состава исходной смеси. Установлено, что с повышением содержания газообразователя, наблюдается рост нефтемкости. Так, при увеличении содержания газообразователя на 3,67% (до 2,5% по массе исходной смеси) нефтемкость в среднем увеличивалась на 23%. При повышении содержания щелочи более 2,5% по массе исходной смеси наблюдалось резкое ускорение процессов газообразования, в результате которых газ улетучивался, не успевая образовывать стойкую вспененную структуру. При содержании щелочи

менее 2,5% до необходимых по рецептуре опыты не проводились.

Кроме того, получаемые низкотемпературным методом пеностекла не обладают химической инертностью и необходимой для сорбции нефти с поверхности водных акваторий водостойкостью. Для получения химически инертного пеностекла необходимо совершенствование технологии с включением в состав исходной смеси оксида цинка и изучение закономерностей изменения свойств пеностекла от содержания

ZnO. В работе был использован технический ZnO по ГОСТ 12601-76. Установлена зависимость уменьшения водопоглощения образцов при увеличении содержания ZnO до 14% при 20% содержании.

Таким образом, показана теоретическая возможность использования пеностекла в качестве нефтесорбента. Показана перспективность создания нефтесорбентов на основе вспененных стекольных материалов.

Список литературы

1. Каменьщиков Ф.А. Нефтяные сорбенты / Ф.А. Каменьщиков, Е.И. Богомольный. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. – 268 с.
2. Городов Р.В. О некоторых проблемах производства пеностекла / Р.В. Городов, А.В. Кузьмин. В кн.: XIV Международная научно-практическая конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНИКА И ТЕХНОЛОГИИ». – Томск: ТПУ, 2008. – С.353–356.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИИ ИЗ РАСТЕНИЙ *Taraxacum koksaghyz Rodin*

К.С. Смаилова

Научный руководитель – к.х.н., и.о. профессора Г.Е. Азимбаева

Казахский национальный женский педагогический университет

050000, Казахстан, г. Алматы, ул. Айтеке би 99, smailova.kenzhe91@gmail.com

Введение

Флаваноиды группа полифенольных соединений, обладающих широким спектром фармакологического (антимикробного, желчегонного и гепатотропного) действия [1]. Всеобщая заинтересованность и возможность широкого применения полифенольных соединений обуславливает актуальность поиска их новых недорогих и доступных сырьевых источников. Перспективным в этом плане является растения *Taraxacum koksaghyz Rodin*.

Цель исследования: выделение полифенола из стебля *Taraxacum koksaghyz Rodin* и идентификация методом ИК.

Экспериментальная часть

Методы исследования. В качестве исходного сырья использован измельченный стебель и корень *Taraxacum koksaghyz Rodin*, собранные осенью 2019 года на территории Казахстана, г. Алматы, в Медеуском районе. Процесс извлечения полифенольных соединений включал предварительное удаление липидной части для чего *Taraxacum koksaghyz Rodin* экстраги-

ровали гексаном, после подвергали последующей экстракции этиловым спиртом с целью извлечения дубильных веществ. Полифенол выделен методом экстракции [2–3]. Идентифицированы полученные вещества – температура плавления, микроанализный показатель в электронном нагревательном приборе Voetius [4]. А структура определена с помощью приборов ИК-Фурье-спектрометр, по названию Impact 410 «Nicolet» [5].

Результаты и их обсуждение

1. Формула полифенольного соединения, полученного из *Taraxacum koksaghyz Rodin* (стебля) представляет собой $C_9H_6O_2$. Это кумарин. Он имеет светло-коричневый цвет с температурой плавления 67 °С. ИК-спектре формулы Кумарина был записан с использованием таблетки КВг в диапазоне 400–4000 cm^{-1} . ИК-спектр 1750–1700 cm^{-1} зоны поглощения соответствует группе кумарина ($-C=O-$), а 1620–1470 cm^{-1} ($-C=C-$) соответствует ароматическому кольцу. 1720 cm^{-1} ($C=O$) α – соответствует пирону. 1660 cm^{-1} – карбонильная группа пирона, ко-

лебания ароматического ядра $1625\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, колебания пиразонового кольца $1100\text{--}1010\text{ см}^{-1}$, $998\text{--}1005\text{ см}^{-1}$ указывают на то, что сахарный компонент был связан с аглоновым и О-гликозидом. 1610 см^{-1} – валентное колебание двойной связи в бензольном кольце соответствует.

2. Формула полифенольного соединения, полученного из *Taraxacum koksaghyz Rodin* (корень) $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$. Это гидрохинон. Имеет светло-коричневый цвет с температурой плавления 177°C . Для определения формулы построения гидрохинона. ИК спектр $1750\text{--}1700\text{ см}^{-1}$, зона поглощения соответствует группегидрохинона (--C=O--). А $1620\text{--}1470\text{ см}^{-1}$ (--C=C--) соответствует группе ароматическому кольцу. 1720 см^{-1} (C=O) α – соответствует пиرونу. 1660 см^{-1} карбонильная группа пирона, колебание ароматического ядра

$125\text{--}1580\text{ см}^{-1}$, колебание пиразонового кольца $1100\text{--}1010\text{ см}^{-1}$, компонент $998\text{--}1005\text{ см}^{-1}$ демонстрирует агональную и О-гликозидную связь. 1610 см^{-1} валентный колебаниедвойной связи в бензольном кольце соответствует.

Выводы

Исследован состав полифенольных соединений, экстрагируемых 96% спиртах. Выделены среди полифенольных соединения из стебля кумарин с выходом 1%, он имеет светло-коричневый цвет с температурой плавления 67°C . А корнях выделено гидрохинон с выходом 6,67%, он имеет светло-коричневый цвет с температурой плавления 177°C . По данным ИК соответствует формуле полученные вещества кумарину и гидрохинону.

Список литературы

1. Редико Е.Э. Дисс. ... канд. фарм. наук.– Москва: Московская медицинская академия, 2009.– 133 с.
2. Гринева В.С., Широков А.А., Наволокин Н.А., Полуконова Н.В., Курчатова М.Н., ФДурнова Н.А., Бучарская А.Б., Маслякова Г.Н. // Химия растительного сырья, 2015.– №27.– С.177–185.
3. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. Химический анализ лекарственных растений.– М.: «Высшая школа», 1983.– 170–174 с.
4. Агафонова Е.В. Дисс. ... канд. хим. наук.– Самара: Самарский государственный технический университет, 2014.– 169 с.
5. Казыцына Л.А. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии.– М.: Издательство Московского университета, 1979.– 240 с.

УТИЛИЗАЦИЯ ФЕНОЛА КОНДЕНСАТНЫХ ВОД СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Н.О. Толмачева, И.А. Клепалова

Научный руководитель – к.х.н., профессор И.Н. Липунов

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Россия, г. Екатеринбург, Сибирский тракт 37, biosphera@usfeu.ru

Основным продуктом технологии рециклинга надсмольных вод производства фенолформальдегидных смол, основанной на конверсионных технологиях, является древесно-полимерный термопластичный композит [1]. Такая технология позволяет извлекать из надсмольной воды 99,3% свободного фенола. Но на стадии сушки композита на 1 м^3 перерабатываемой надсмольной воды образуется $0,7\text{ м}^3$ конденсатных вод, содержащих до 526 мг/л свободного фенола. Такие воды перед сбросом в поверхностные или подземные водные системы подлежат очистке до экологически безопасного норматива по содержанию фенола. Процессы

доочистки конденсатных вод от фенола могут быть рентабельными только в случае извлечения фенола с последующей его утилизацией в технически полезный продукт.

Авторами работы [2] показано, что для очистки слабо концентрированных фенолсодержащих сточных вод эффективно могут быть применены сорбционные технологии с использованием синтетических ионообменных смол АН-251 и КУ-36, для которых полная динамическая обменная емкость составляет 32 и 82 мг/г соответственно.

Нами проведены балансовые опыты сорбционного извлечения фенола из модельных водных

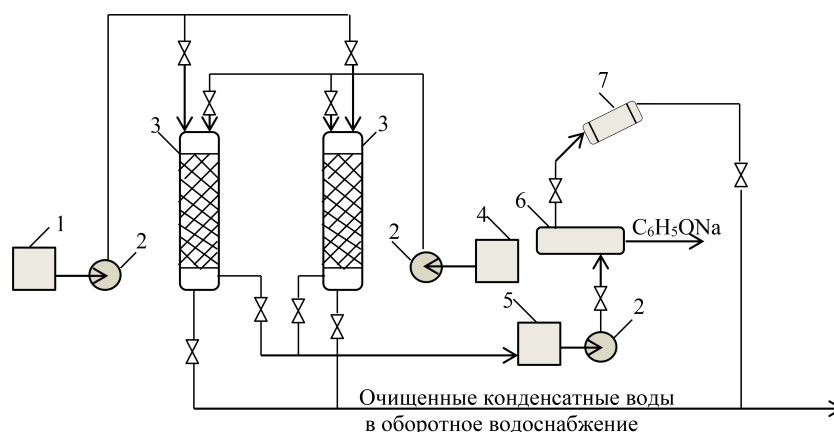


Рис. 1. Технологическая схема сорбционной очистки конденсатных вод:

1 – сборник конденсатных вод; 2 – центробежный насос; 3 – сорбционная колонна; 4 – бак 2 н. раствора NaOH; 5 – сборник элюата; 6 – выпарная установка; 7 – холодильник-конденсатор.

растворов с содержанием свободного фенола 526 мг/л на катионите КУ-36, как обладающего наилучшими динамическими характеристиками процессов сорбции и десорбции фенола [2].

Балансовые опыты проводились в стандартных стеклянных хроматографических колонках, объем катионита составлял 25 см³, через который пропусклся раствор с линейной скоростью 5 м • ч⁻¹. Фильтрат отбирался порциями объемом 100 мл, в которых содержание фенола определялось броматометрическим методом [3]. При просжке фенола в фильтрат колонка переключалась на стадию регенерации, которая осуществлялась 2 н. раствором NaOH из расчета 2 объема на один объем ионита.

Разработана безотходная, ресурсосберегающая технология переработки конденсатных вод с получением технического продукта (рис. 1)

Расчеты, проведенные на основании балансовых опытов, показали, следующее. Переработка 1000 м³ конденсатных вод при степени сорбционного извлечения фенола 93,5% и последующей переработки элюатов, образующихся на стадии регенерации отработанного катионита, на выпарной установке позволит получить 0,866 т фенолята натрия, который может быть возвращен в качестве техногенного сырья в технологию основного производства.

Обезвреженные конденсатные воды и конденсат с выпарной установки с остаточным содержанием фенола $3,4 \cdot 10^{-2}$ мг/л предлагается использовать в качестве оборотной воды для приготовления соответствующих растворов в основном производстве, существенно сокращая объем использования природной воды.

Список литературы

1. Липунов И.Н., Первова И.Г., Толмачева Н.О., Никифоров А.Ф. // Водное хозяйство России, 2019.– №3.– С.127–140.
2. Липунов И.Н., Никифоров А.Ф., Первова И.Г. и др. Сорбционная очистка фенолсодержащих сточных вод // Водное хозяйство России, 2014.– №4.– С.85–94.
3. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс.– М.: ГНТИХЛ, 1963.– 284 с.

ВЛИЯНИЕ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФОТОДЕГРАДАЦИЮ 2,4-ДИХЛОРФЕНОКСИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ

Т.Р. Умаралиева, А.А. Солоха

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор И.В. Соколова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, umaralievat@mail.ru

В настоящее время, современное общество активно борется с химическим загрязнением окружающей среды, используя множество методов. Особое место занимают гербициды – производные феноксиуксусных кислот. Стоит выделить эффективность 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты, которая обладает стимулирующими и фитотоксическими свойствами. При изучении природы объектов, таких как почва, водные среды, полезные ископаемые, нужно учитывать, содержание в них гуминовых веществ, а именно одной из фракций – гуминовые кислоты. Нами было проведено исследование для определения влияния УФ-излучения на фотохимическую деградацию 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты с добавлением гуминовых веществ.

В результате были выделены гуминовые кислоты из нескольких проб низинного торфа, месторождения «Тёмное» Томской области. Степень разложения торфа низинного типа – 30–35%, зольность – 8–10%. Для выполнения анализа был взят стандартный коммерческий препарат гуминовых кислот производимого фирмой Aldrich. В качестве гербицида выбрана 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, химическая чистота 98%.

Анализ влияния гуминовых кислот на фотодegradацию 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты проводили в условиях УФ-света в устойчивом стационарном состоянии под действием КгСl-эксилампы путем соединения растворов гуминовых и 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислот в пропорции 1:1 был получен имитирующий раствор.

Исходя из полученных данных (рис 1, 2), можно сделать вывод, что после 60 минут облучения УФ-светом свойственный для 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты пик, значительно преобразовывается, создавая тем самым продукты фотолиза.

Увеличение продолжительности облучения способствует более глубокой конверсии 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Таким образом, присутствие ГК при УФ-облучении значительно ускоряет реакцию фотохимической деградации раствора 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты [2, 3]. Установлено, что присутствие гуминовых кислот при облучении значительно ускоряет реакцию фотохимической деградации раствора, нежели при обычном видимом диапазоне.

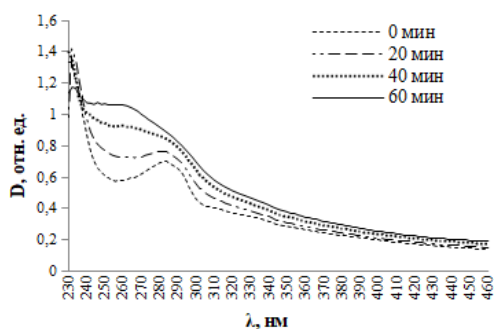


Рис. 1.

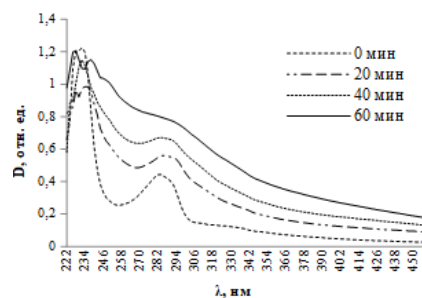


Рис. 2.

Список литературы

1. Нечаев Л.В. Взаимодействие гуминовых кислот верхового торфа и их фракций с нафталином в водных средах. Автореф. дис. ... д-ра хим. Наук. – Томск., 2014. – 19 с.
2. Кудлацкая А.А., Соколова И.В., Наумова Л.Б. Особенности фотодegradации 2,4 – дихлорфеноксиуксусной кислоты в присутствии гуминовых кислот под действием УФ-излу-

чения // Ломоносовские чтения на Алтае: фундаментальные проблемы науки и техники: сб. науч. статей междунар. конф., 2018.– С.1139–1142.

3. Вершинин Н.О. Фотодegradация водных растворов 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты под действием УФ-излучения. Автореф. дис. ... д-ра хим. наук.– Томск., 2015.– 24 с.

ОЦЕНКА ДЕГРАДАЦИИ ПОЧВ НЕФТЕГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ЭКСПЕРТНЫХ ОЦЕНОК

А.С. Финаев

Научный руководитель – доктор сельскохозяйственных наук, профессор О.А. Пасько

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alexfinaev1993@gmail.com

Деградация почв является одним из острых вопросов современной экологии. В нефтегазовой отрасли в процессе освоения и эксплуатации месторождений происходят процессы воздействия на природную среду, что обостряет вопросы экологической безопасности в нефтегазовой отрасли. Нефтяные и газовые месторождения негативно влияют на природный ландшафт, вызывая, в частности, развитие процессов деградации земель. Следовательно, актуальными остаются поиск методов, способных достоверно определить причины деградации и дать оценку негативных воздействию. Также объективная оценка предприятия в области охраны окружающей среды, рационального использования является важной частью для оценки реальной стоимости и привлекательности предприятия. Метод экспертных оценок – является универсальным методом решения сложных задач со специалистами-экспертами и обработки мнений экспертов, обладающих знаниями для высказы-

вания аргументированного мнения в изучаемой области с целью последующего принятия решения [1]. Основной идеей метода является оценка прогноза специалистов или коллектива специалистов основанные на научном, профессиональном и практическом опыте.

Экспертный подход позволяет решать задачи, не поддающиеся решению обычным аналитическим способом, в том числе [2]:

- Выбор лучшего варианта решения среди имеющихся;
- Прогнозирование развития процесса;
- Поиска возможного решения сложных задач.

Одним из наиболее популярных методов экспертных оценок можно выделить метод «Дельфи», который был разработан американской корпорацией RAND [3] для прогнозирования технологического прогресса. В нефтегазовой отрасли каждый из этапов жизненного цикла месторождений характеризуется различными

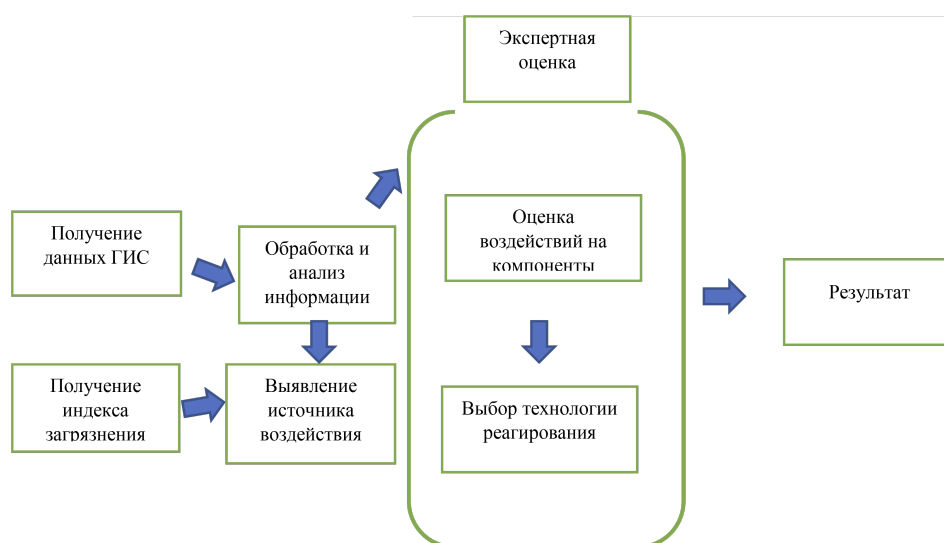


Рис. 1. Схема применения метода экспертных оценок для оценки деградации нефтегазовых объектов

видами негативных воздействий и последствий от них. Метод экспертных оценок может помочь выявить источники, тип и вид воздействия на каждом этапе освоения месторождения для дальнейшего вмешательства с целью предотвращения негативного влияния. Также можно выявить определенные локальные точки воздействия и применить меры именно там, где это требуется, что в свою очередь скажется на экономической составляющей. Для оценки деградации земель предлагается использовать следующую структуру оценки деградации объектов нефтегазовых

месторождений методом экспертной оценки (рис. 1).

Таким образом метод Дельфи является очень эффективным методом экспертных оценок, связано это с тем, что данный метод позволяет учитывать мнения всех участников, которые имеют непосредственное отношение к вопросу и в котором через последовательное объединение предложений, замечаний и выводов удается прийти к конкретному решению определенной задачи [1].

Список Литературы

1. Данелян Т.Я. Формальные методы экспертных оценок // Экономика, Статистика и Информатика, 2015.– №1.– С.183–187.
2. Олейви Х.З. Использование экспертного метода для оценки хозяйственного риска на предприятии // Экономика. Общество. Человек.– Белгород: Изд-во БГТУ, 2014.– С.122–127.
3. RAND Corporation.– URL:// <https://www.rand.org/> (дата обращения: 10.01.2020).

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕДНО-КОЛЧЕДАНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НА ХИМИЧЕСКИЙ И МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ МАЛЫХ РЕК

П.А. Харько

Научный руководитель – д.т.н., профессор М.А. Пашкевич

Санкт-Петербургский горный университет

199106, Россия, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия д.2, poi2904@yandex.ru

На состояние малых рек в промышленных регионах зачастую влияют техногенные факторы, среди которых главную роль играют поступление загрязняющих веществ со сточными и инфильтрационными водами объектов горно-промышленных предприятий.

Одним из крупнейших горнопромышленных регионов является Урал, где в бассейне реки Карагайлы находится Сибайский горно-обогатительный комбинат (ГОК), специализирующийся на добыче и переработке сульфидных медно-колчеданных руд. Здесь к настоящему времени сформированы техногенные массивы, в которых накоплены миллионы тонн отходов различного генезиса.

В зависимости от влияния объектов предприятия участки реки Карагайлы характеризуются различными кислотно-щелочными условиями и качественным химическим составом. Мониторинговые наблюдения позволили отметить, что до влияния ГОКа река имеет щелочной

характер ($\text{pH} \approx 8$), а после впадения в реку ручья, дренирующего карьерные и подотвальные воды, pH опускается до значений 3,5–5. Ниже по течению реки, в месте смешения кислых речных вод и сточной воды очистных сооружений ($\text{pH} 10,5$), образовался комплексный техногенный щелочной сорбционно-гидроксидный барьер, который вызвал рост потенциала самостоятельной очистки реки и привел к ее заболачиванию.

Целью работы являлось изучение химического и минерального состава донных отложений реки Карагайлы с последующей разработкой мероприятия по очистке русла реки.

В летний период 2017 года был произведен отбор проб донных отложений в соответствии с ГОСТ 17.1.5.01-80 [1]. Всего было отобрано 7 проб (6 – река Карагайлы, 1 – оз. Колтубан в качестве фона). Пробоподготовка проводилась в лаборатории на базе Центра коллективного пользования Санкт-Петербургского горного университета. Определение содержания водо-

растворимых, подвижных форм металлов и их валовое содержание в водных вытяжках выполнялось на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICPE-9000 [2]. Минералогический состав донных отложений проводился с помощью рентгенодифракционного анализа согласно стандартной методике на приборе SHIMADZU XRD-7000 X-RAY DIFFRACTOMETER [3].

Последний анализ показал, что одна из проб обладает исключительным составом по содержанию Пирита (FeS_2) и Кронстедтита ($(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Si}, \text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (встречается в ассоциациях с пиритом и имеет примеси алюминия и кальция), что подтверждает образование техногенного щелочного барьера на данном участке реки. При росте щелочности воды здесь происходит осаждение гидроксида железа, который адсорбирует рудные минералы. При дальнейшем взаимодействии гидроксида железа с кислыми подотвальными водами и гидрокарбонатом кальция сточных вод, происходит пиритизация донных отложений.

Первоочередное мероприятие по снижению негативной нагрузки на реку включает в себя следующие этапы:

- изъятие донных отложений гидромеханизированным способом с использованием землесосных нарядов;
- обезвоживание донных отложений с помощью геосинтетических контейнеров. На данном этапе твердая часть пульпы, включая взвешенные вещества, задерживается, а вода, загрязненная металлами, проходит через материал;
- очистка воды перед сбросом в водоток с помощью ионообменного фильтра (лабораторный эксперимент с модельным раствором показал, что наиболее подходящая загрузка фильтра – сильнокислотный катионит КУ-2-8 В/С ГОСТ 20298-74 Н-формы);
- утилизация консолидированных донных отложений реки путем складирования в отвалах или на хвостохранилище предприятия, что позволит в дальнейшем использовать их совместно с хвостами и отходами рудопереработки как техногенное месторождение для доизвлечения полезных компонентов.

Список литературы

1. ГОСТ 17.1.5.01-80 «Охрана природы (ССОП). Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность (с Изменением N 1)».
2. М-МВИ-80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложений методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии».
3. ASTM D934-08, Standard Practices for Identification of Crystalline Compounds in Water-Formed Deposits By X-Ray Diffraction, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008.

ЛИКВИДАЦИЯ НЕФТЯНЫХ РАЗЛИВОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ВОД С ПОМОЩЬЮ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА, НАПОЛНЕННОГО ХИТИНОМ

И.Д.Ч. Чанг

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л.А. Зенитова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, tydtrang@gmail.com; liubov_zenitova@mail.ru

Сброс нефти в природную среду и водные экосистемы может вызвать серьезные глобальные, экологические и экономические проблемы [1]. В тоже время развитие промышленности приводит к увеличению загрязнения нефтью окружающей среды [2]. Ликвидация нефтяных

разливов имеет решающее значение для предотвращения миграции нефти и уменьшения ее разрушительного воздействия на экосистему [1]. Существует много методов для удаления нефти с водной поверхности. Среди них адсорбция является одним из наиболее эффективных мето-

дов, поскольку с его помощью можно эффективно удалять и регенерировать нефть из воды [3].

В настоящее время, полиуретановые пены (ППУ) показали высокую нефтяную сорбционную емкость благодаря специфическим свойствам, таким как низкая плотность, высокая пористость, открыто-ячеистость, но их стоимость достаточно высока. Между тем, хитин является природным полимером, обладающим низкой плотностью, высокой поглощающей способностью к нефти, экономичностью, большими природными запасами. Недостатками хитина как сорбента является тот факт, что он теряет свою плавучесть в насыщенном состоянии и его невозможно многократно использовать. Создание нового нефтяного адсорбента на основе хитина и ППУ является реальным решением для преодоления недостатков двух исходных материалов.

В настоящем исследовании для удаления разливов нефти применяется комбинированный сорбент на основе ППУ и хитина (ППУ10М). Были оценены расходные нормы и время экспозиции сорбента. Проведено сравнение между полученными данными по адсорбции и моделями изотерм адсорбции для сорбента ППУ10М, включая модели Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. Также в работе исследуется возможность многократного использования адсорбента ППУ10М

Результаты исследований показали, что комбинированный адсорбент на основе ППУ и 10 % масс. хитина (ППУ10М) обладает высокой нефтеемкостью ~14,5 г/г при эффективности ~65 % сбора нефти толщиной слоя на водной по-

Список литературы

1. Ван Д. И др. // Порошковая Технология, 2010.– Т.203.– С.298–309.
2. Шринивасан А., Вирагахаван Т. // Технология биоресурсов, 2010.– Т.101.– С.6594–6600.
3. Ч.И.Д. Чанг и Зенитова Л.А. // Вестник ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология, 2019.– Т.2.– С.33–47.

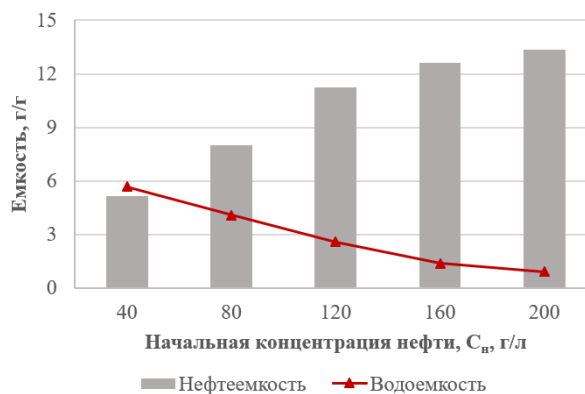


Рис. 1. Влияние концентрации нефти в системе нефть-вода на нефтеемкость и водоемкость сорбента ППУ10М

верхности ~1,1 см. Процесс адсорбции заканчивается через 60 минут экспозиции и дозе сорбента использоваться ~3,5 кг сорбента необходимо для ликвидации 1 тонн нефти толщиной 1,1 см. Кроме того, чем выше начальная концентрация нефти в воде, тем больше нефтеемкость сорбента ППУ10М и меньше его водоемкость (рис. 1). Сравнение коэффициента корреляции R^2 изотерм моделей показало, что модель изотермы Ленгмюра имеет большую согласованность с экспериментальными данными ($R^2=0,9977$). Было показано, что адсорбция происходит всей площадью сорбента, в результате чего нефть заполняет всю его пористую структуру.

Эластичная структура сорбента позволяет после отжатия поглощенной нефти в количестве ~65 % использовать его многократно вплоть до 20 последовательных циклов. При этом количество регенерированной нефти достигает 96 %.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЕСЧАНО-ГРАВИЙНОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТРОИТЕЛЬСТВА ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

В.М. Юрк

Научный руководитель – к.х.н. ассистент В.М. Юрк

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, v.yurk@yandex.ru*

В последнее время поиск новых путей утилизации техногенных отходов приобретает все большую актуальность, что связано с увеличением их объемов, сокращении возможных мест их размещения и потенциальной полезностью. В настоящей работе предлагается использование отходов строительства и демонтажа в качестве основы для различных рекультивационных материалов, в которых данный тип отхода будет играть роль геохимического барьера по отношению к ионам тяжелых металлов.

Объектом исследования в настоящей работе являлась песчано-щебеночная смесь на основе строительных отходов, большую часть которой (порядка 80–90% от общего объема) составляют бой бетона, цементная крошка и бой кирпича. Предварительно смесь подвергалась измельчению. Размер частиц смеси для исследования сорбционных свойств менее 0,4 мм.

Лабораторные исследования сорбционных свойств песчано-щебеночной смеси проводились в водной среде. Такой подход позволяет оценить полную емкость материала и механизмы возможных взаимодействий между поллютантом и поверхностью сорбента. К тому же, в почве всегда присутствует влага и миграция ионов тяжелых металлов происходит с активным ее участием. Концентрация ионов металлов в растворе составила для Pb 1888,17 мг/л, Zn – 1965,68 мг/л, Cd – 401,83 мг/л, Cu – 3773,37 мг/л, Ni – 3326,04 мг/л, Hg – 32,07 мг/л. Концентрации металлов в модельном растворе соответствуют максимально обнаруженным в загрязненных грунтах и почвах, которые были описаны в работе [1].

Сорбционные исследования показали высокую поглотительную способность песчано-щебеночной смеси на основе строительных отходов по отношению к ионам тяжелых металлов. Степень извлечения их из водных сред превышал 99%, что указывает на высокий геохимический потенциал.

Следует иметь в виду, что почвы и грунты являются динамическими системами, в которых непрерывно происходят процессы миграции вещества – водных растворов органических компонентов почвы и присутствующих неорганических соединений. Вода определяет миграцию многих элементов и поскольку сорбция ионов металлов на поверхности кремний, кальций и магний содержащих материалов является обратимым процессом, то при определенных условиях, она будет вымывать часть ионов, которые будут проходить геохимический барьер. В связи с этим были проведены эксперименты по определению способности песчано-щебеночной смеси удерживать сорбированные на поверхности его частицы ионы тяжелых металлов в динамических условиях среды. Результаты проведенных исследований показали, что небольшая часть металлов вымывается с поверхности сорбента. Суммарное содержание металлов в фильтрате не превышает 1 мг/л, при этом наибольшая концентрация характерна для цинка, свинца и ртути. Наилучшей устойчивостью к вымыванию обладают ионы кадмия, присутствие которых в фильтрате практически не обнаруживается.

Полученные результаты явно демонстрируют различные механизмы сорбции, характерные для каждого иона металла. Для уточнения путей сорбции металлов на поверхности частиц строительных отходов были проведены исследования кислотно-основных свойств сорбента методом рН-метрии (по Нечипоренко). Измерение рН суспензий при диспергировании в течение времени проводили для двух основных компонент смеси: боя кирпича и боя бетона. Результаты измерений показали, что рН_{тит} бетонной крошки составляет 12,17, а боя кирпича – 10,70, что подтверждает высокую способность к сорбции катионов всех материалов строительных отходов. Причем, цемент обладает более высокой сорбционной активностью, чем бой кирпича, что может быть связано с высоким содержанием в его составе оксида кальция.

Таким образом, проведенные исследования необходимы для понимания механизмов действия геохимических барьеров на основе отходов строительства и демонтажа и прогнозирования времени их действия с учетом неоднородности по составу смеси.

Химия и химическая технология на иностранном языке

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SULPHUR-CONTAINING COMPOUNDS' REACTIONS IN THE VACUUM DISTILLATE HYDROTREATING

D.A. Afanasyeva¹, N.I. Krivtsova¹, T.A. Kaliev^{1,2}

Academic advisers – Doctor of Engineering Sciences, professor E.N. Ivashkina¹,

Candidate of Engineering Sciences, research scientist N.S. Belinskaya¹

Linguist – Candidate of Engineering Sciences, research scientist N.S. Belinskaya¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

²«Pavlodar oil chemistry refinery» LLP
Pavlodar, Kazakhstan, vafand@mail.ru

Industry digital transformation, including oil refining, involves the development and implementation of chemical processes mathematical models and software products developed on their basis in management production.

The purpose of this work is to develop a mathematical model of the vacuum gasoil hydrotreating process that is suitable for predicting of catalytic cracking raw materials composition and properties.

It is necessary to establish and analyze the main physical and chemical relationships of the industrial hydroprocessing and perform thermodynamic calculations to achieve this goal.

First of all, it is necessary to determine the list of reactions and compounds involved in the chemical transformations of a particular process to create a mathematical model of a chemical-technological process.

Due to the complexity of the oil refining processes chemistry, as well as the large number of individual components of the reaction mixture and reactions, their complete kinetic models are very cumbersome, so various simplifications are used based on combining reagents and reactions into pseudo-reagents and group reactions, respectively [1].

The literature data analysis showed that typical sulfur – and nitrogen-containing compounds representatives of high-boiling oil fractions are benzothiophene and dibenzothiophene, pyridine, indole, and carbazole, for which calculations were performed with the thermodynamic parameters determination, confirming the reactions possibility in the industrial hydrotreating process conditions.

The Gaussian program was used to calculate the thermodynamic parameters of the hydrotreating process (Enthalpy, Gibbs energy, and Entropy).

Table 1. Thermodynamic parameters of sulfur compounds hydrogenation reactions (at 350 °C and 4 MPa)

Sulphurous and nitrogenous compounds group	Reaction	ΔH , kJ/mol	ΔG , kJ/mol
Benzothiophene	$C_{15}H_{20}S + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + H_2S$	-190.97	-112.82
Dibenzothiophene	$C_{15}H_{14}S + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + H_2S$	-54.96	-25.29
Pyridine	$C_{15}H_{25}N + 5H_2 \rightarrow C_{15}H_{32} + NH_3$	-325.84	-109.18
Indole	$C_{15}H_{21}N + 3H_2 \rightarrow C_{15}H_{24} + NH_3$	-152.71	-72.85
Carbazole	$C_{15}H_{15}N + 2H_2 \rightarrow C_{15}H_{16} + NH_3$	-32.47	-5.16

The DFT – Density Functional Theory method is chosen as the calculation method. The results of quantum chemical calculations of thermodynamic parameters of the reactions, involved vacuum gas oil sulfur-containing compounds, are presented in the table.

The Gibbs energy of the benzothiophene hydrogenation reaction to hydrocarbons is –112.82 kJ/mol. Dibenzothiophene hydrodesulfurization occurs with high selectivity to diphenyl [2] with a Gibbs energy of –25.29 kJ/mol.

References

1. Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D. *Mathematical modelling of "reactor – stabilizer column" system in catalytic dewaxing of straight run and heavy gasoils* // *Chemical Engineering Journal*, 2017.– V.329.– P.283–294.
2. *Chemist and technologist new handbook. Raw materials and products of the organic and in-*

The reactivity decreases with the molecule complexity, which can be seen from the values of the Gibbs energy change. The observed trend is fully correlated with the literature data on vacuum distillate hydrotreating [2, 3].

Thus, within the framework of the work, heterogeneous pseudocomponents groups embedded in the reaction network of the vacuum gas oil hydrotreatment process were determined, and their reactivity was evaluated using quantum-chemical calculation methods.

organic substances industry. Part I. St. Petersburg.: Publishing house of the NGO "Professional", 2002.– 988 p.

3. Becker P.J., Celse B., Guillaume D., Dulot H., Costa V. *Hydrotreatment modeling for a variety of VGO feedstocks: A continuous lumping approach* // *Fuel*, 2015.– V.139.– P.133–143.

BIODEGRADATION OF A PHOSPHORUS COMPOUNDS BY THE *Aspergillus niger* CULTURE

Y.A. Akosah, A.Z. Mindubaev

Supervisor – Ph.D. of C.S., S.R., Assistant professor A.Z. Mindubaev

Linguist – Post grad. student Y. A. Akosah

Kazan (Volga Region) Federal University. University St.

A.E. Arbutov Institute of Organic and Physical Chemistry

FRC of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, mindubaev-az@yandex.ru

Biodegradation of white phosphorus is undoubtedly a phenomenon of scientific novelty and practical significance [1]. However, white phosphorus cannot be metabolized to phosphate in one stage; metabolites are formed with intermediate oxidation states of phosphorus. Therefore, it can be assumed that microorganisms that neutralize white phosphorus should be capable of biodegradation of a whole spectrum of phosphorus compounds. We tested this hypothesis experimentally. It was uncovered that *Aspergillus niger* AM1 possesses the ability to use

red phosphorus, triamide of phosphoric acid, phosphomolybdic acid, substituted dithiophosphate and organophosphorus matter as sources of phosphorus. In addition, in the present work, we describe attempts made to increase the concentration of white phosphorus in the culture medium to values above 1%. To do this, we added olive oil (a solvent in which white phosphorus is relatively soluble) to the culture medium. It turned out that in the presence of this component, the minimum inhibitory concentration of white phosphorus drops abruptly.

References

1. Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Saparmyradov K.A., Akosah Y.A., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. *The possibility of neutralizing white phosphorus using*

microbial cultures // *News of NAS RK. Series of geology and technical sciences*, 2019.– V.5.– №437. P.122-128.

DIRECTIONS OF TRANSFORMATIONS OF STABLE GAS CONDENSATES WITH VARIOUS COMPOSITION ON A ZEOLITE CATALYST

A.A. Altynov, I.A. Bogdanov

Scientific supervisor – PhD, associate professor M.V. Kirgina

Linguistic advisor – PhD-student A.A. Altynov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, andrey_altun@mail.ru

The production of high-quality motor fuels is the main task by domestic producers of petroleum products.

The quality of the components used in the production of fuels, in particular motor gasolines, varies over a wide range and directly depends on the group composition of the feedstock. In addition, along with the use of traditional feedstock the issue of production high-octane gasoline components from alternative feedstock (associated petroleum gas, gas condensates) by processing it on zeolite catalysts, is becoming increasingly relevant [1, 2].

Based on the foregoing, the authors considered the direction of transformations of hydrocarbons included in the composition of stable gas condensates (SGC) of various compositions on a zeolite catalyst.

A number of tests on a laboratory catalytic unit, using a KN-30 zeolite catalyst, were carried out by a team of authors. The group hydrocarbon composition of the studied SGC samples is shown in Table 1.

Table 1. Group hydrocarbon composition of the studied SGC samples

Substances content, % vol.	SGC sample №1	SGC sample №2
N-paraffins	40.64	33.60
Isoparaffins	38.25	44.40
Naphthenes	19.35	17.09
Aromatic hydrocarbons	0.62	3.09
Olefins	1.14	1.86

The technological parameters of the tests are shown in Table 2.

The group hydrocarbon composition of the obtained products is shown in Table 3. To determine the hydrocarbon composition of SGC samples and obtained products the gas-liquid chromatography method was used.

Analyzing the data of Tables 1 and 3, we can note a general trend for the obtained products – with an increase in the process temperature, a significant increase in the content of aromatic hydrocarbons and a decrease in the content of n-paraffin hydrocarbons are observed. These trends indicate that taking place the cracking reactions, with the subsequent formation of aromatic hydrocarbons from olefins by hydrogen transfer reactions.

At a 375 °C temperature, the content of isoparaffins in the product obtained from SGC №1 increases (relative to the feedstock) much greater than the product obtained from SGC №2. This fact indicates about significant contribution of n-paraffins isomerization reactions at this temperature, however, with increasing process temperature, the contribution of these reactions decreases and the contribution of cracking reactions increases, including the cracking reactions of isoparaffins.

Table 2. Technological parameters of the tests

Parameter	Value	
Temperature, °C	375	425
Pressure, MPa	0.25	
Feedstock space velocity, ml/min	0.33	

Table 3. Group hydrocarbon composition of the products, obtained under varying process temperature

Substances content, % vol.	SGC sample №1		SGC sample №2	
	375 °C	425 °C	375 °C	425 °C
N-paraffins	33.25	25.86	26.45	18.40
Isoparaffins	43.94	38.98	45.34	31.45
Naphthenes	7.74	6.29	6.94	9.01
Aromatic hydrocarbons	10.26	25.25	19.08	37.33
Olefins	4.81	3.62	2.19	3.86

Characteristic of all obtained products is a decrease in the content of naphthenes relative to the feedstock. However, for products obtained from SGC №1, with increasing process temperature a decrease in the content of naphthenes is observed, and

for products obtained from SGC №2, an increase in the content of naphthenes is observed, which is probably due to the isoparaffins cyclization reactions content of which in SGC №2 is higher.

References

1. Shi J., Wang Y., Yang W., Tang Y., Xie Z. // *Chemical Society Reviews*, 2015.– V.44(24).– P.8877.
2. Altynov A.A., Bogdanov I.A., Temirbolat A.M., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2019.– V.11.– P.9–14. (in Russ).

STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES DYNAMICS OF KAZAKHSTAN AND WEST SIBERIAN OIL VACUUM GAS DURING HYDROPROCESSING

S.B. Arkenova, A.A. Oreshina, E.K. Vimyatnin, T. Kaliev, G.Y. Nazarova
Scientific adviser – DEsc, professor E.N. Ivashkina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, arkenova19@gmail.com

Nowadays modern oil refining industry is challenged to solve many economic and technology problems. This is caused by both increasing demand for high-quality motor fuels and the growing proportion of high-sulfur heavy oils in the total amount of crude oil extracted and refined in Russia as well as in many other countries of the world. Thus, there is a rapid increase of the importance of hydrocatalytic processes in oil refining.

Hydrotreating is a very important large-tonnage process in modern refineries. Various straight-run fractions and gas oils of secondary origin are hydrotreated. The improving of hydrotreating technology was due to tightening of environmental re-

quirements and laws. This trend was caused, in its turn, by the fact that large amounts of harmful gases and liquids are emitted after the combustion of fuel into the atmosphere [1].

The purpose of the work was to determine the composition and chemical properties of vacuum gas oil obtained during the distillation of fuel oil from Kazakhstan and West Siberian oil mixture. The process of distillation is then followed by further processing on the catalytic cracking facilities with preliminary hydrotreating in the KT-1/1 deep oil production unit.

Therefore, the research object is vacuum gas oil obtained from Kazakhstan and West Siberian

Table 1. Physico-chemical properties of vacuum gas oil

Sample	Sulfur content, wt. %	Kinematic viscosity at 50 °C, mm ² /s	Density at 20 °C, g/cm ³	Molecular weight, g/mol
Non-hydrotreated vacuum gas oil	1.04–1.655	21.942–28.044	0.9014–0.9068	312.3–361.3
Hydrotreated vacuum gas oil	0.078–0.152	24.257–28.888	0.8899–0.8927	338.5–342.1

Table 2. The group composition of vacuum gas oil

Sample	Hydrocarbon type composition		
	Paraffin hydrocarbons, wt. %	Aromatic hydrocarbons, wt. %	Resinous components, wt. %
Non-hydrotreated vacuum gas oil	48.80–52.33	42.73–45.17	4.87–6.92
Hydrotreated Vacuum Gas Oil	56.80–61.53	35.44–40.46	2.38–3.03

oils (fractional composition – 350–570 °C). A study concerning the changes in the physicochemical properties and hydrocarbon composition of vacuum gas oil during hydrotreating at the combined unit KT-1/1 was conducted. The obtained data is presented in tables 1 and 2.

The following methods were used during the work: liquid adsorption chromatography method for separating a fraction into a hydrocarbon type composition; cryoscopic method on KRION 1 to determine the molecular weight; SPECTROSCAN S X-ray fluorescence energy dispersive sulfur analyzer for determination of total sulfur content; Stabinger viscometer SVM3000 (Anton Paar) for determining the density and viscosity of petroleum products.

During hydrotreatment, vacuum gas oil is fed to the top of the reactor and gradually passes through the catalyst bed. At high temperatures and pressure

hydrogen binds sulfur on the catalyst converting it to hydrogen sulfide. It also saturates aromatic hydrocarbons with hydrogen, turning them into naphthenic ones [2].

As can be seen from the above data, the sulfur content decreases to 0.078–0.152 wt. %. The hydrocarbon composition of the vacuum gas oil changes with content of the saturated hydrocarbons increase and decrease of the content of aromatic hydrocarbons and resins.

The data obtained will then be used to develop a mathematical model of the catalytic cracking process of vacuum gas oil, which will take into account the conversion of hydrocarbons and sulfur compounds. Also this model will be applicable to optimize the technological modes of operation of the apparatus of the reactor-regenerative unit, control the catalyst, and increase the efficiency of the catalytic cracking process.

References

1. Pawelec B., Navarro R.M., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. *Towards near zero-sulfur liquid fuels: a perspective review // Catal. Sci. Technol., 2011. – №1. – 23–42.*
2. Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. // Catal. Today, 2010. – V.153. – №1. – 1–68.*

DEVELOPING OF ARYL GLYCOSIDES ACYLATION METHODS

D.L. Avetian

Scientific advisor – Ph.D., Senior Lecturer, E.V. Stepanova

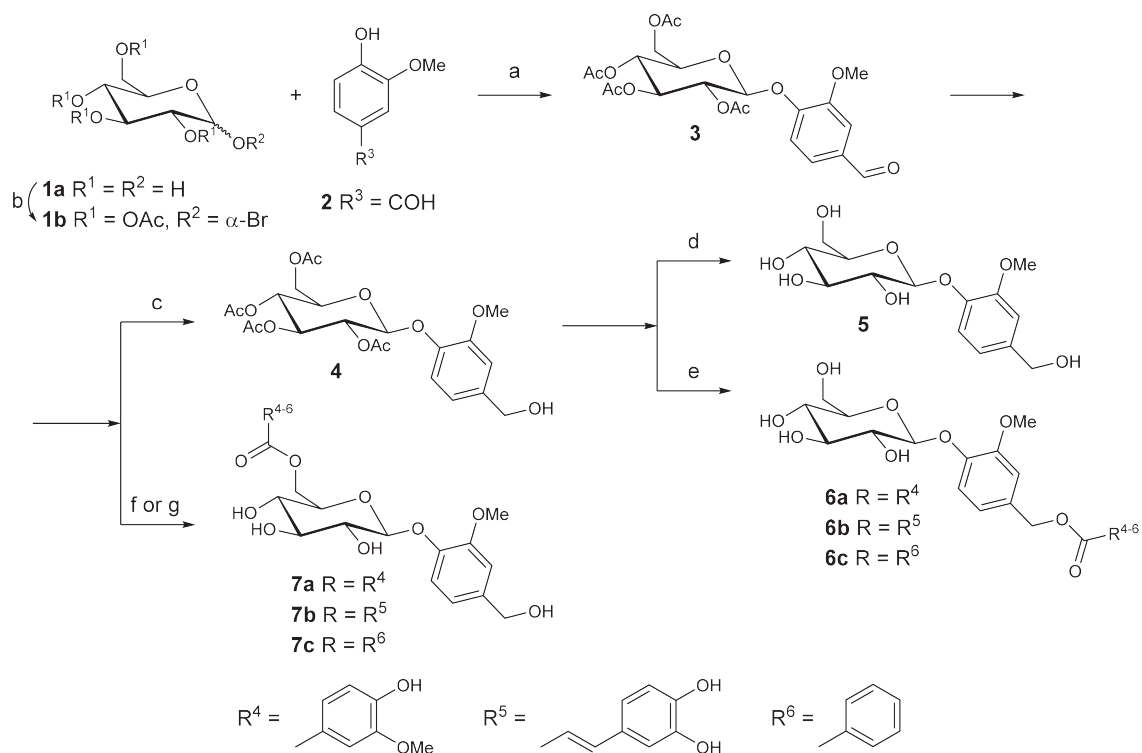
*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ave.dave@mail.ru*

Glycosides, a broad class of natural organic compounds, are extremely interesting objects for chemical research. They are mostly bioavailable and thus can alter this parameter for other organic compounds. Aryl glucopyranosides (and other glycosides with phenolic (aryl) residue as an aglycon) can be modified at 4 positions at least, depending on a structure of aglycon, and all these compounds might have different bioactivity also different from original glycoside [1–2].

One of such natural glycosides is vanilloloside **5** (Scheme 1) which itself shows almost no anti-cancer activity [1] whilst its 6–O ester saccharumside-B and other analogs with different acyl groups shows high antiproliferative effect on the same cancer cells [2]. There are also natural glycosides acylated at aglycon positions with prospectively high biological activity [1–3]. Besides, aryl glycosides are of low toxicity [4] and have variety of other bio-

activities: anti-inflammatory [5], antibacterial [1], etc.

As aryl glycosides are common constituents of different plants, the most common way to obtain them is extraction. However, it is not very efficient, and tends to be expensive as the extraction requires kilograms of plant parts to give milligrams of product [6]. To obtain the pure product from extract it should be separated from other substances with similar structures and properties, and very often it is not pure enough to be used in further tests. Moreover, the plant itself might be expensive or hard to get collected, or even protected from collection by law. The chemical synthesis in this case gives higher yields, is easily scaled up, and can be started with easily available reagents such as glucose **1a** and vanillin **2**, etc. The resulting products can also be used as chemotaxonomic markers in biological research [7].



Scheme 1. Total synthesis of acyl aryl glycosides:

a – KOH, acetone/H₂O; b – 1. Ac₂O, H⁺; 2. PBr₃; 3. H₂O; c – NaBH₄, CTMAB, H₂O/CHCl₃; d – MeONa/MeOH;
 e – 1. R⁴⁻⁶(O)Cl, Py, DCM; or R⁴⁻⁶(O)OH, DCC/DMAP, DCM; 2. HCl/EtOH/CHCl₃ (1 : 3 : 1 vol.); or 1. CBr₄, PPh₃,
 DCM; 2. R⁴⁻⁶(O)OK, DMF; 3. HCl/EtOH/CHCl₃ (1 : 3 : 1 vol.); f – 1. MeONa/MeOH; 2. R⁴⁻⁶(O)Cl, Py, DCM; 3.
 NaBH₄, MeOH; g – 1. Lipase, MeCN; 2. R⁴⁻⁶(O)Cl, Py, DCM; 3. NaBH₄, MeOH; 4. HCl/EtOH/CHCl₃ (1 : 3 : 1 vol.).

Thus, our goal was to develop the efficient way of acyl aryl glycoside synthesis starting from glucose **1a** and vanillin **2**. To carry this out we considered two options of acylation: at aglycon and at carbohydrate fragment (Scheme 1).

First, we glycosylated vanillin **2** with aceto-bromoglucose **1b** (Scheme 1–b) synthesized from glucose **1a** (Scheme 1–a). The resulted product **3** was a starting point for all other synthesis. For instance, by reduction with NaBH₄ in the presence of CTMAB (cetyltrimethylammoniumbromide) in biphasic system we obtained glycoside **4** which

was deacetylated to give vanilloloside **5** (Scheme 1–d), and acylated in different manners with following deacetylation to give corresponding esters at aglycon **6a–c** (Scheme 1–e). The other path was to deacetylate glycoside **3** and further modify it with different chlorides with following reduction with NaBH₄ to obtain target compounds acylated at 6–O position of carbohydrate moiety **7a–c** (Scheme 1–f). Another way to get to the same products **7a–c** is to use fermentative catalysis to selectively deacetylate 6–OH group enabling it to further acylation with chlorides (Scheme 1–g).

References

- Argyropoulou A., et al. // *Phyther. Res.*, 2012.– №26.– P.1800–1806.
- Rayavarapu S., et al. // *Sci. Rep.*, 2017.– №7.– P.8309.
- Itoh A., et al. // *Phytochemistry*, 2008.– №69.– P.1208–1214.
- März R.W., et al. // *Wien. Med. Wochenschr.*, 2002.– №152.– P.354–359.
- Wang Q.-H., et al. // *J. Mol. Struct.*, 2014.– №1074.– P.284–288.
- Shah Z.A., et al. // *Phytochem. Lett.*, 2016.– №17.– P.107–113.
- Lindroth R.L., et al. // *Oecologia*, 1987.– №70.– P.144.

REACTOR DESIGN OPTIMIZATION IN THE PROCESS OF OXIDATION DESULFURIZATION

K. Baklashkina

Supervisor – Ph.D., Associate Professor M.A. Samborskaya
Linguist – teacher FFL A.V. Selina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ksenija.baklashkina@gmail.com

Sulfur-containing compounds are compounds, which content is strictly standardized in motor fuels due to a negative impact on the environment, the operation of an internal combustion engine and fuel quality. The main process aimed at reducing the sulfur content in the fuel is hydrotreating. The process facilitates the removal of polycyclic aromatic compounds, which affect the operation of the internal combustion engine by changing the throttle response and smokiness [1], and nitrogen compounds, which are catalytic converters.

The production of diesel fuel at Russian refineries in accordance with the requirements of European environmental standards is possible only following the modernization of existing hydrotreating plants. Therefore, the global challenge is to develop innovative methods for low-sulfur fuel generation, or to improve existing hydrotreating plants. The conversion of sulfur compounds occurs in the processes such as oxidative desulfurization, extraction, ozonation, etc. A promising method of desulfurization is the process of oxidative desulfurization [2].

The aim of this work is to optimize the reactor of the oxidative desulfurization block.

The most common oxidizing agent is hydrogen peroxide, as it is low-cost, non-polluting, and commercially available. The oxidative desulfurization process takes place at atmospheric pressure and at a temperature of up to 80°C, with a high conversion of aromatic compounds and without using hydrogen. The degree of sulfur and nitrogen conversion reaches 92 % wt. and 59 % wt. respectively. Using a mathematical model, the optimal parameters of the process have been determined: contact time – 30 minutes, temperature – 70°C, ratio S: H₂O₂=5:8, H₂O₂:HCOOH=5:7. Due to these parameters a reduction in the units of equipment used and electricity occurs [3].

For the reactor design a horizontal type with vertical mixers, separated by partitions, has been se-

lected, the number of sections in the reaction zone is 5, the second part of the reactor is a settling zone for separating diesel fuel and oxidation products from the oxidizing mixture and oxidation water (Fig. 1).

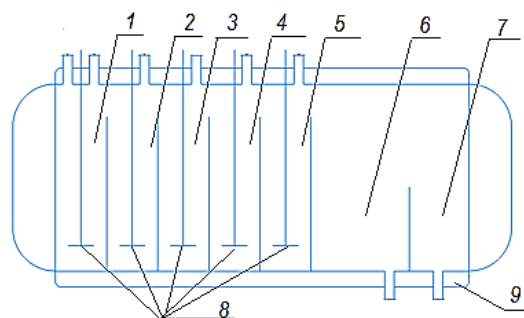


Fig. 1. Scheme of a horizontal cascade reactor:
1–5 – sections of the reactor; 6, 7 – sedimentary zones; 8 – mixers; 9 – shirt.

When designing the reactor, the material and thermal balances and structural dimensions have been calculated, an automation circuit has been drawn up, and control sensors have been selected.

The dimensions of the reaction part are: the length of a section 1 is 2 m and the diameter of the reactor is 4.5 m. The reactions are endothermic; therefore, a tank jacket, which is 4.9 m in diameter, is provided in the reactor.

The flow rate of the oxidizing mixture, supplied to each section, has been calculated to ensure a high degree of conversion, and three-blade mixers have been selected.

A sensor for measuring temperature, which will be controlled by supplying the steam to the jacket, has been selected to monitor the desulfurization process in the reaction part of the reactor. The level of oxidizing mixture and diesel fuel will be monitored in the settling zone.

As a result of the design the reactor has been developed for the oxidative desulfurization of diesel fuel using hydrogen peroxide and formic acid.

References

1. Ganja V.L. *Fundamentals of the efficient use of energy: theory and practice.*– Minsk: Belarusian Science, 2007.– 450 p.
2. Pawelec B. // *Catalysis Science & Technology*, 2011.– №1.– P.23–42.
3. Baklashkina K.A., Samborskaya M.A., Dukart S.A. // *Bulletin of Siberian Science: electronic scientific journal*, 2018.– №4(31).– P.147–157.

PROPERTIES OF TANTALUM POWDERS IN ARGON AND HELIUM ATMOSPHERES

A.A. Baryshnikov, A.V. Pustovalov
 Scientific adviser – PhD, associate professor V.V. An

National Research Tomsk Polytechnic University
 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, rts.gsd1997@gmail.com

Tantalum is one of the widespread metals in manufacturing of solid-state capacitors which have high permittivity, therefore it can accumulate a large supply of energy [1]. With the growing requirements for reliability and the minimum size of electronic

devices, the study of this metal in these niches is still continued, as well as ways of development of it such as the main component.

Several methods of obtaining tantalum nano-powders are known in the world, and one of them is

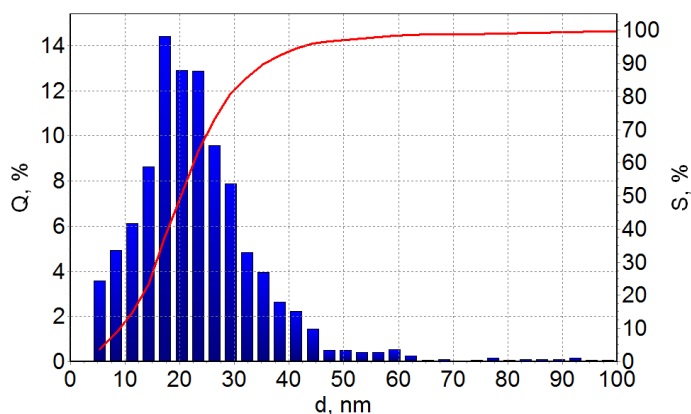
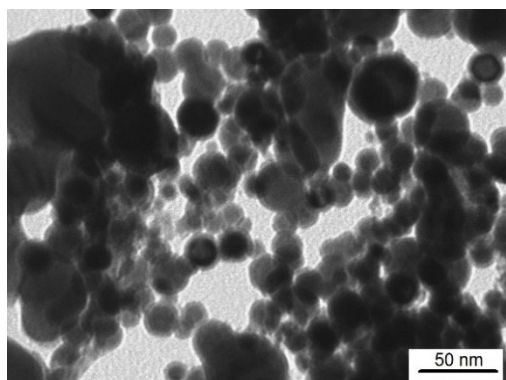


Fig. 1. The photograph of powder particles obtained in a helium atmosphere, the histogram of particle size distribution

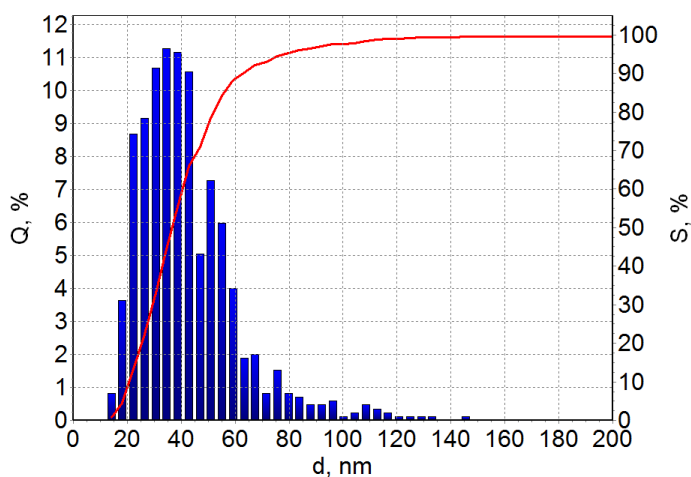
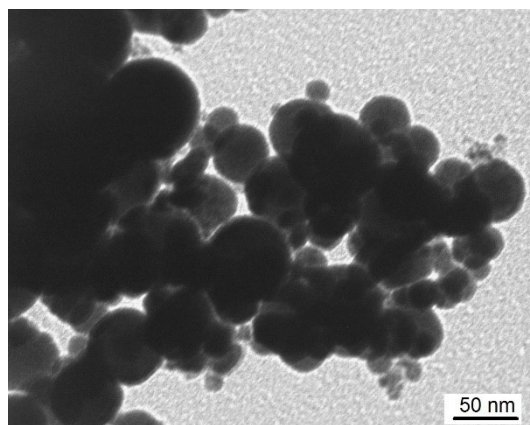


Fig. 2. The photograph of powder particles obtained in argon atmosphere, the histogram of particle size distribution

the method of electric explosion of wires (EEW). In this paper the properties of a tantalum nanowire in an argon and helium medium was studied.

The operational principle of a device is shown at [2]. During the experiment a tantalum wire with a diameter of 0.2 mm was used. The total capacitance of the capacitor bank was 0.75 μ F which was charged to an initial voltage level of 25 kV. The length of the exploding conductor was 70 mm; all experiments were carried out in argon and helium at a pressure of 2 atm. For obtaining powders, an explosion mode was used with a specific level of input energy into the conductor (0.74 es).

Figure 1 demonstrates photographs of powder particles and their particle size distribution in an ar-

gon atmosphere. Particles have a spherical shape, the main size is 20–50 nm, the maximum distribution is 10–20 nm.

Figure 2 shows the photograph of particles which was obtained in an argon atmosphere. According to a transmission electron microscope and a histogram of the particle size distribution, the particle diameter is 50–80 nm, the maximum distribution is 20–40 nm.

Therefore, replacement of the inert atmosphere of helium to argon is the reason of an increase in the particles' diameter of tantalum nanopowder at the same explosion parameters.

References

1. Yoon J., Kim B. // *Characteristics and production of tantalum powders for solid-electrolyte capacitors*, 2007. – P.959–963.
2. Ilyin A.P., Nazarenko O.B., Korshunov A.V. *Root. Features of the physicochemical properties of nanopowders and nanomaterials*. Tomsk: Publishing House of Tomsk Polytechnic University, 2012. – P.196.

THE CHOICE OF OPTIMAL PARAMETERS FOR THE BIODIESEL SYNTHESIS

N.E. Belozertseva, A.T. Balzhanova

Scientific adviser – PhD, associate professor M.V. Kirgina

Linguistic adviser – PhD-student N.E. Belozertseva

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, belozertsevanatasha@mail.ru

Biodiesel fuel (BioDF) is a renewable resource characterized by environmental friendliness and safety in operation. BioDF is a mixture of monoalkyl fatty acid esters obtained from triglycerides

by transesterification (esterification) reaction with monohydric alcohols [1].

Sunflower edible unrefined oil was selected as the feedstock for BioDF synthesis, and ethanol was used as the transesterifying agent. An alkaline cata-

Table 1. Varying the BioDF synthesis parameters

№	Variable parameter	Catalyst weight, % by weight of oil	Synthesis time, h	Oil: alcohol ratio	Temperature, °C
1	Catalyst concentration	1.0	1.0	1:6	45
2		0.5	1.0	1:6	45
3		2.0	1.0	1:6	45
4	Synthesis time	2.0	0.5	1:6	45
5		2.0	2.0	1:6	45
6	Oil: alcohol ratio	2.0	1.0	1:3	45
7		2.0	1.0	1:9	45
8		2.0	1.0	1:12	45
9	Temperature	2.0	1.0	1:6	30
10		2.0	1.0	1:6	60

Table 2. Physicochemical characteristics and yield of obtained BioDF

№	Yield, %wt.	Viscosity				Density at 15 °C, kg/m ³
		20 °C		40 °C		
		μ , mPa·s	ν , mm ² /s	μ , mPa·s	ν , mm ² /s	
1	69.17	20.61	22.68	10.81	12.08	911.50
2	A small amount of product was obtained					
3	87.82	22.66	24.78	11.11	12.36	917.00
4	49.88	22.71	24.94	10.99	12.27	910.70
5	60.73	17.66	19.34	9.34	10.42	917.20
6	A small amount of product was obtained					
7	41.50	10.83	12.11	6.32	7.13	895.70
8	35.86	6.35	7.22	3.84	4.44	882.70
9	44.74	7.28	8.26	4.35	5.02	885.50
10	43.37	26.68	29.30	14.26	15.90	914.40

lyst (NaOH) was used to accelerate the transesterification reaction and increase the yield of fatty acid ethyl esters.

The aim of this work is to conduct BioDF synthesis from sunflower oil with varying parameters (catalyst concentration, synthesis time, molar ratio of vegetable oil: alcohol, temperature) with the subsequent choice of the most optimal BioDF synthesis parameters from the viewpoint of product yield and their physicochemical characteristics.

The variation of the synthesis parameters was carried out in accordance with Table 1.

For the products obtained under the conditions presented in Table 1, the yield, density at 15 °C, dynamic (μ) and kinematic (ν) viscosity at 20 and 40 °C were determined.

The results of determining these characteristics are shown in Table 2.

When setting synthesis parameters №2 and 6, it was not possible to allocate a sufficient BioDF

amount to evaluate the yield and physicochemical characteristics.

As can be seen from Table 2, the best (smallest) BioDF physicochemical characteristics were obtained during synthesis №8 (catalyst weight – 2% by weight of oil; synthesis time – 1.0 hour; oil: ethanol ratio – 1:12; temperature – 45 °C), but for this synthesis there is a low yield of the product (35.86 %wt.), which is not economically profitable when using this BioDF as a blend component for diesel fuel.

From this view point the most suitable conditions for synthesis are №3 (catalyst weight – 2% by weight of oil; synthesis time – 1.0 hour; oil: ethanol ratio – 1:6; temperature – 45 °C), where the product yield was 87.82 %wt. Based on the obtained data, it can be concluded that the optimal synthesis conditions should be selected based on the required parameters of the final product (qualitative or quantitative characteristics).

References

1. Devyanin S.N., Markov V.A., Semenov V.G. *Rastitel'nye masla i topliva na ih osnove dlya dizel'nyh dvigatelej [Vegetable oils and fuels based on them for diesel engines]. – Moscow: SBEI of HPE MSAU Publ., 2007. – 340 p.*

THE EFFECT OF HYDROCARBON COMPOSITION ON THE FLAMMABILITY OF DIESEL FUELS WITH TAKING INTO ACCOUNT INTERMOLECULAR INTERACTIONS

A.A. Berdnikova, M.V. Maylin, E.V. Frantsina

Scientific supervisors – Candidate of Engineering Sciences, researcher E.V. Frantsina

Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences, researcher E.V. Frantsina

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, tpu@tpu.ru*

Cetane number (CN), conforming to modern standards is increased by the addition of ignition promoters. Concentration of cetane-increasing additives (CIA) is non-additive value influenced by the hydrocarbon (HC) composition and the intermolecular forces, acting between the molecules.

As objects of study were selected 7 samples of DF with various hydrocarbon compositions and an ignition promoter – isopropyl nitrate.

To identify Gibbs energy and the interaction energy of the main hydrocarbon groups of DF, molecules, radicals, and hydrocarbon-additive complexes were created in the GaussView5.0.8 software package and was studied using the Gaussian software product (DFT, 2273 K, 5.0 MPa [1]).

To determine the quantitative content of hydrocarbon groups, samples were separated into fractions by column liquid adsorption chromatography on activated silica gel. The paraffin-naphthenic fraction was isolated by elution with hexane, the fraction of aromatic compounds was isolated by elution with a mixture of hexane: benzene (3:1 (vol.)), the fraction of “resins” was washed off the column with an eluent of ethanol: benzene (1:1 (vol.)). The boundaries of the aromatic fraction were controlled using the formolite reaction. The obtained DF were studied by chromatography-mass spectrometry (CMS) using a quartz capillary column [2] (table 2).

Using the SHATOH-300 instrument determined the CN of DF (Tab. 3).

Table 1. Interaction characteristics for groups "hydrocarbon-additive"

Hydrocarbon group	E of interactions, kJ/mol		dG of reaction, kJ/mol	
	n-alkyl substituent	isoalkyl substituent	n-alkyl substituent	isoalkyl substituent
Paraffins	56.73	-0.15	-3.07	-71.70
Naphthene substituted	-0.18	-0.71	-18.59	-45.06
Naphthalene substituted	-0.42	-0.38	-49.56	-30.47
Benzene substituted	-0.70	-0.75	-38.98	-36.68

Table 2. The group composition of diesel fractions

Hydrocarbons, % wt.	Sample №1	Sample №2	Sample №3	Sample №4	Sample №5	Sample №6	Sample №7
Paraffins	59.15	63.22	69.32	53.05	62.76	52.63	51.01
n-paraffins	32.51	37.17	44.92	30.04	39.46	32.09	27.09
aromatics	26.21	18.53	20.81	24.15	28.64	18.20	13.10
Naphtenes + aromatics	40.86	36.78	30.67	46.96	37.23	47.36	48.97
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Table 3. Values of CN of DF depending on additive concentration

Concentration of additive, % vol.	Sample №1	Sample №2	Sample №3	Sample №4	Sample №5	Sample №6	Sample №7
	CN	CN	CN	CN	CN	CN	CN
0.0	51.00	50.00	54.00	51.90	53.50	48.00	47.90
1.0	53.40	53.00	55.00	54.20	55.00	52.00	51.30
Δ CN	2.40	3.00	1.00	2.30	1.50	4.00	3.40

The energy of interaction "n-paraffin - additive" is the highest (56.72 kJ/mol). It can be assumed that for high n-paraffin fuel (sample No.3 content 44.92% %wt of n-paraffins) the smallest concentration of the CIA will significantly increase the CN, ensuring its good pick-up to the additive.

In samples 6, 7 (Tab. 3), the content of n-paraffins is less than in sample №2, however, the increase in the CN is greater. This is due to the fact that the total content of paraffins is greater than the sum of aromatic and naphthenic HC. The interaction energies of aromatic and naphthenic HC are negative, which confirms their poor response to a CIA. For samples 1, 3, 5, the increase in CN with the addition of the CIA is minimal, despite the high

content of paraffins (>55%). It is associated with a high content of aromatic HC (>20%), which have a low interaction energy (-0.43 kJ/mol). Thus, the group composition of DF will have a different effect on CN when adding CIA to the DF. This fact is associated with the different influence of HC groups and reflect the injectivity of the DF additive and the increase in the CN with a change in the concentration of the CIA.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project №18-79-00095) at the National Research Tomsk Polytechnic University as part of the Competitiveness Program of the National Research Tomsk Polytechnic University.

References

1. Maylin M.V., Frantsina E.V., Grinko A.A. *Development of a mathematical model for calculating the cetane number of diesel fractions based on their hydrocarbon composition and intermolecular interactions of mixture components // Combustion Science and Technology, 2019 (DOI: 10.1080/00102202.2019.1684909).*
2. Frantsina E.V., Grinko A.A., Krivtsova N.I., Maylin M.V., Sycheva A.A. *Identification of hydrocarbon compositions of diesel fractions and assessment of their effect on fuel operational characteristics // Petroleum Science and Technology, 2019. (DOI:10.1080/10916466.2019.1705856).*

THE STUDY OF INHIBITORY AND DISSOLVING ABILITY OF HUMIC ACIDS

A.A. Berdnikova, E.V. Beshagina, E.V. Frantsina

Scientific supervisors – Candidate of Engineering Sciences, researcher E.V. Frantsina;

Candidate of Engineering Sciences, assistant professor E.V. Beshagina

Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences, researcher E.V. Frantsina

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, tpu@tpu.ru*

During high-paraffin oil refining, asphaltene-resin-paraffin deposits (ARPD) are formed on the surface of oilfield equipment, reduce the efficiency of the plants and decrease the distillate yields [1]. Applying chemical methods in the fight against paraffin is limited, due to their high cost and metal consumption. A new solution is bioadditives – high molecular weight (HMW) humic acids (HA), which have depressive and surface – active properties. In this work, the ability of HA to inhibit and dissolve paraffin deposits was investigated.

As the objects of study, we selected high-paraffin oil (10.5%) from the Verkhnesalatskoye field with a density of 0.78 g/sm³, kinematic viscosity of 1.8 mm³/s, pour point – plus 12 °C, residue of this oil and humic acids.

Evaluation of the inhibitory ability of HA was carried out on the installation to assess the effectiveness of paraffin inhibitors according to the method of "cold rod", which includes 2 blocks. The first block is a "cold rod" immersed in a water bath, which includes 4 metal cups, U-shaped hollow tubes which are mounted into lids and connected to the refrigerant supply and exhaust system. The temperature in the cells, connected with the cold rod, are maintained by a cryostat and thermostat.

The weight of the sample was 60 g. HA were diluted in solution (0.1 N. NaOH), ratios: 1:10, 1:15, 1:20. Samples were added to oil in concentrations: 0.2% (vol), 0.4% (vol), 0.6% (vol), 0.8% (vol). The temperature of the oil in the cell was 30 °C, the temperature of the "cold" rod – mi-

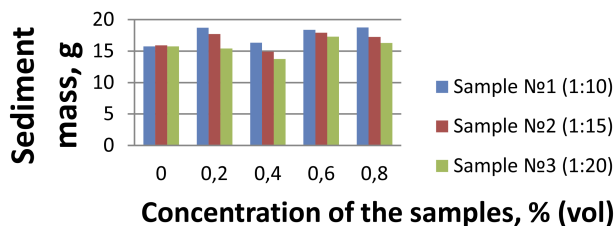


Fig. 1. The amount of oil residue depending on the concentration

nus 10°C. The experiment time is 40 minutes, the rods were removed from the metal cups and allowed to drain the residual oil for 10 minutes. Next, set the temperature of the "cold" rod plus 50°C, collecting paraffins. The amount of sediment was determined by the gravimetric method. The inhibitory ability of HA was calculated by the formula:

$$I = (W_0 - W_1) \cdot 100 / W_0,$$

where I – is the inhibitory ability, %; W_0 – sediment yield for the original oil, g; W_1 – sediment yield for oil with an additive, g.

Figure 1 shows, that the greatest decrease in the amount of sediment caused by addition of sample №2 (0.4% (vol.)). The inhibitory ability was 13%. Evaluation of the dissolving ability was carried out according to a technique that allows to determine the ability of HA to keep in suspension the HMW compounds that are part of the ARPD. Oil residues of similar mass were collected in sieves and were lowered into a glass of HA with a volume of 50 ml for 15 minutes. Next, we established destruction,

References

1. Alimohammadi S., Zendejboudi S., James L. *A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips* // *Fuel*, 2019.– V.2.– P.753–791.

INVESTIGATION OF THE TEMPERATURE EFFECT ON CHARACTERISTICS OF THE PRODUCTS, OBTAINED BY UPGRADING STRAIGHT-RUN DIESEL FUEL ON ZEOLITE

I.A. Bogdanov, A.A. Altynov

Scientific supervisor – PhD, associate professor M.V. Kirgina

Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, bogdanov_ilya@mail.ru

Providing remote regions with high-quality diesel fuel is very important task for the domestic oil industry, since at the moment, the cost of its

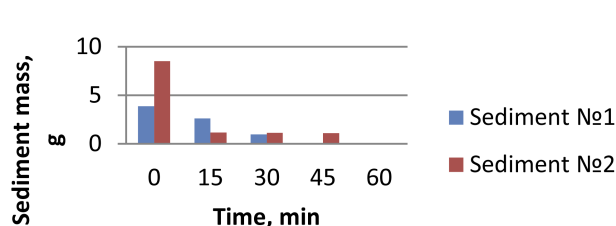


Fig. 2. The amount of oil residue depending on the exposure time

swelling and volume reduction in percent of samples. Then we repeated procedure for 15 minutes until the deposits were completely dissolved (figure 2).

The saturation of the solvent with HMW compounds was determined by the formula:

$$C_n = m/V \cdot 1000,$$

where m – is the mass of the sample, g; V – is the volume of solvent ($V_1 + V_2 + \dots + V_n$), cm^3 .

According to the results of the experiment, it is also seen that the saturation of HA increased from 26, 34 to 148.60 g/ cm^3 , in proportion to the increase in the initial sediment volume. The dissolution time of the precipitate increased by 2 times. It was found that HA have an inhibitory effect. The most effective way is to add them in the ratio with NaOH (1 : 20), in an amount of 0.4% (vol.). A further increase in concentration is impractical. Established humic acids dissolving ability, the time of which increases in proportion to the increase in the initial amount of sediment.

transportation is a significant part of the cost of fuel sold in such areas.

The solution to this problem is also complicated by the need to supply low cold-test fuels, since

Table 1. Characteristics of feedstock diesel fraction and the obtained products

Characteristics		Diesel fraction	Product 1	Product 2
Cloud point	°C	-4	<-70	<-70
Cold filter plugging point		-5	-51	-58
Pour point		-16	<-70	<-70
Density at 15 °C	kg/m ³	836.5	835.0	851.0
Kinematic viscosity at 20 °C	mm ² /s	4.148	2.167	2.828
Sulphur content	mg/kg	3911	3741	3442

most of the remote regions are characterized by a rather harsh climate.

Existing processes for improve the low-temperature properties of diesel fuels, in particular, catalytic dewaxing, require the use of an expensive catalyst containing noble metals and hydrogen-containing gas, which makes the use of this process advisable only at major refineries, also it does not solve the issue of fuel transportation costs.

A promising direction in solving this problem is the use of small-tonnage units for the production of low cold-test diesel fuels operating without hydrogen-containing gas and using zeolites as catalysts.

The aim of this work was to study the temperature effect on characteristics of the products, obtained by upgrading straight-run diesel fuel on zeolite.

To assess the effect of temperature on the obtained products characteristics, the authors was implemented the process of upgrading diesel fuel, on a laboratory catalytic unit, under the following technological parameters:

1. Process temperature – 375 °C, pressure – 0.35 MPa, feedstock space velocity – 0,5 ml/min.
2. Process temperature – 425 °C, pressure – 0.35 MPa, feedstock space velocity – 0,5 ml/min.

A straight-run diesel fraction was used as the feedstock of the process, and a KN-30 brand zeolite catalyst was used as a catalyst.

The results of determining the characteristics of the feedstock and the obtained products are shown in the Table.

All presented characteristics were determined according to the procedures regulated [1].

From the results presented in Table it follows that in terms of low-temperature properties and viscosity, both obtained products meet the requirements for diesel fuel brand A (arctic), and for density values meet the requirements for brand W (winter) [1].

With increasing process temperature, an improvement in low-temperature properties is observed (CFPP decreases by 7 °C), but such indicators as density (increase by 16 kg/m³) and viscosity (increase by 0.661 mm²/s) deteriorate. It is also important to note that in the process of upgrading, the sulfur content decreases, and with increasing temperature this effect intensifies (decrease in sulfur content by 170 mg/kg and 469 mg/kg, respectively).

Thus, from the obtained results it can be concluded that the use of a KN-30 brand catalyst is promising for the upgrading of diesel fuel. From the presented process technological parameters, the most optimal are technological parameters №1.

References

1. USS 305-2013 "Diesel fuel. Specifications". – M.: Standartinform, 2014. – 10 p.

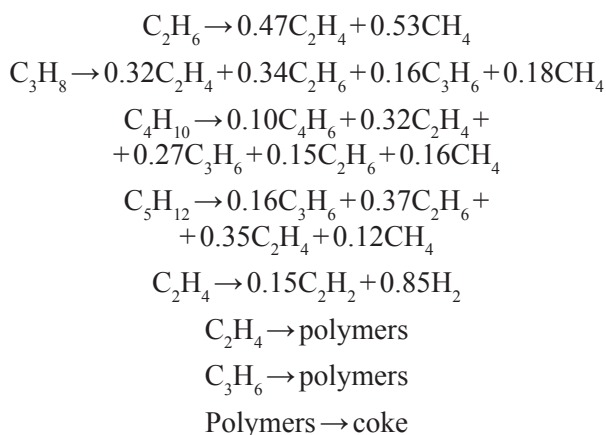
MATHEMATICAL MODELLING OF PYROLYSIS OF GASOLENE FRACTION

A.A. Bunaev, I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, N.A. Chirkina, M.N. Chernyshov, M.Yu. Mezheva
Scientific and linguistic advisor – PhD, research fellow of Department of Chemical Engineering, I.O. Dolganova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aiurbunaev@gmail.com

Pyrolysis is one of the main processes for generation of feed stock for various plants in the petrochemical industry. To improve efficiency of the process, creation of deterministic models is of great interest, since they allow to create the best optimization strategy through multilateral analysis [1].

The developed model is based on the kinetic model proposed by Zhorov Yu.M., Vasilieva N.I. and Panchenkov G.M., which consists of 7 reactions, where 12 components are involved [2]. In this model, the reaction of formation of coke from secondary polymers is also added.



Thus, the mathematical model of the pyrolysis process consists of two parts. The first one is a system of 7 exponential equations for calculating the rate constants of the above reactions [1]:

$$K_j = K_{0j} \cdot P_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_j}{RT}\right), j \in \{1, \dots, 7\},$$

Here K_j is reaction j rate constant, s^{-1} , K_{0j} is its preexponential factor, s^{-1} , P_0 is the process pressure, atm, E_j is reaction j activation energy, J/mol, T is the process temperature, °K.

The second part consists of 11 differential equations. They describe the changes in the concentrations of the

components included in the mixture of hydrocarbons throughout the time [1]:

$$\frac{dC_k}{d\tau} = \sum a_{i,j} \cdot K_j \cdot C_i$$

Here C_i , C_k are concentrations of components i , k , mol/L, τ is the contact time, s, $a_{i,j}$ is the stoichiometric coefficient of component i in reaction j . The obtained system of equations is solved by the first-order Runge-Kutta method.

The model also takes into account the non-stationary nature of the process. That is, the parameters of the system change over astronomical time. This allows calculating the coke concentration using the formula below and, accordingly, the thickness of its deposits on the walls of the furnace pipes [3].

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{coke}}}{d\tau} &= K_8 C_{\text{coke}} - \exp(0,023 \cdot C_{\text{coke}} - 1) \cdot \\ &\cdot G^{0,8} \cdot (D - 2 \cdot \delta)^{-1,8} \end{aligned}$$

Here G is the mass flow of raw materials, kg/s, D is the tube diameter, mm, δ is the thickness of the coke deposits, mm.

Figure 1 shows the result obtained using the model over a short period of time, describing the accumulation of a coke layer on the walls of the pipes of the pyrolysis furnace.

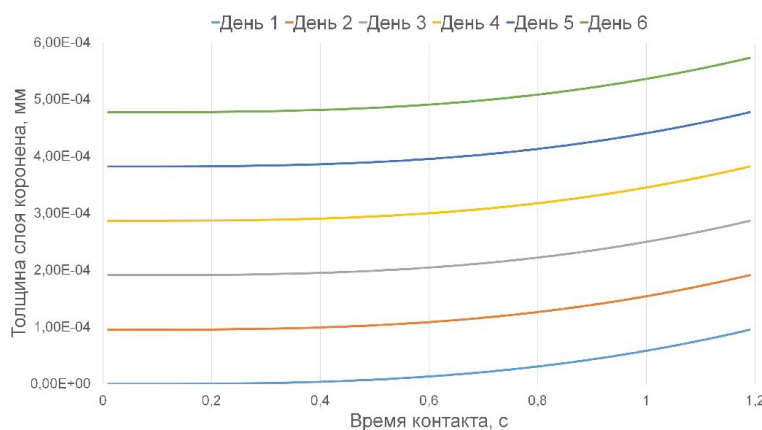


Fig. 1. The growth of the coke layer on the walls of the tube for 6 days

References

1. Samedov F.A., Morozov A.Yu., Samoilov N.A., Prosochkina T.P. *Matematicheskoe modelirovanie nestatsionarnogo protsessa piroliza uglevodorodov [Mathematical modeling of non-stationary process of hydrocarbon pyrolysis]* // *Neftekhimiya*, 2019.– V.2.– P.143–151 (In Russian)
2. Zhorov Yu.M. *Modelirovanie fiziko=khimicheskikh protsessov neftepererabotki i neftekhimii. [Modeling of physical and chemical processes of oil refining and petrochemistry].*– Moscow: Khimiya, 1978.– 376 p. (In Russian)
3. Fernandez-Baujin J.M., Solomon S.M. *New reactor design offers benefits* // *Oil Gas J.*, 1976.– V.74.– P.94–95.

DEVELOPMENT A FORMALIZED SCHEME OF SUBSTANCES CONVERSION IN THE ZEOFORMING PROCESS OF STABLE GAS CONDENSATE

R.A. Bykov, A.A. Altynov

Scientific supervisor – PhD, associate professor M.V. Kirgina

Linguistic advisor – PhD-student A.A. Altynov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, mr.baroman@yandex.ru

The growing demand of automobile fuels leads to the development and search of new technologies for their production. The problem of rational use of associated petroleum gas and stable gas condensate is also growing every year. The combined solution to these problems is the use of stable gas condensate as a feedstock for the production of high-octane motor fuels components.

Stable gas condensates (SGC) are liquid products consisting mainly of C_{5+} hydrocarbons, which produced at oil, gas and gas condensate fields as by-products of natural gas preparation [1].

One of the most promising directions in terms of production the high-octane components of automobile gasoline is the processing SGC on zeolite catalysts – zeoforming process. The catalysts used in this process – zeolites, have acidic properties that provide a deep conversion of paraffins and olefins, as well as incomplete conversion of mono-methylparaffins and naphthenes [2].

The high-octane component of automobile gasoline obtained in the zeoforming process is characterized by a certain group composition and an octane number. These characteristics depend on the feedstock composition and may differ significantly at the processing of SGC obtained from different fields.

The aim of this work is to develop formalized scheme of substances conversion in the zeoforming process of SGC.

To achieve this goal, chromatograms of SGC and products of its processing on zeolite at a temperature of 375, 400, 425 °C, a pressure of 0.25 MPa, and a volume feed rate of 2 h⁻¹, were analyzed [2].

As a result of the analysis of chromatograms, lists of substances whose content in feedstock and products exceeds 1 % by weight were compiled. The resulting list for feedstock includes 19 substances, including 11 paraffins, 1 olefin, 7 naphthenes; for products, it includes 34 substances, including 18 paraffins, 4 olefins, 6 naphthenes, 6 aromatic hydrocarbons.

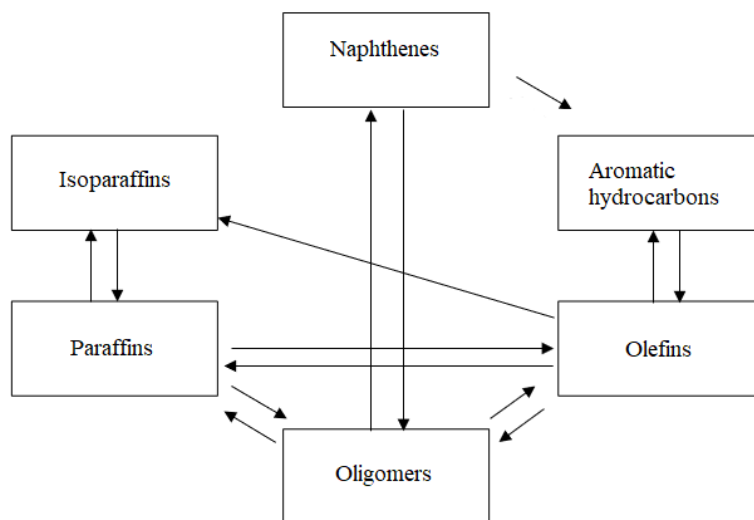


Fig. 1. Scheme of SGC hydrocarbons conversion on the zeolite catalysts

At the next stage of the work, a list of theoretically possible reactions for converting feedstock into products was compiled for the selected hydrocarbons [3, 4].

References

1. Pimenov G.G. *The national economy in the face of global and local transformations // Sat. Art. Intern. scientific and practical. Conf. Armenia, Georgia, 2017.– P.115–119 [In Russ.]*.
2. Belinskaya N.S., Altynov A.A., Bogdanov I., Popok E.V., Kirgina M.V., Simakov D. *Production of Gasoline Using Stable Gas Condensate and Zeoforming Process Products as Blending Components // Energy and Fuels, 2019.– V.33.– Iss.5.– P.4202–4210.*
3. Sukhanov V.P. *Catalytic processes in oil refining.– M.: Chemistry, 1979.– 343 p. [In Russ.]*.
4. Magaril R.Z. *Theoretical foundations of chemical processes of oil refining.– M.: Chemistry, 1976.– 311 p. [In Russ.]*.

RESEARCH OF THE ASSOCIATED PETROLEUM GAS CONVERSION INTO AROMATIC HYDROCARBONS ON A ZEOLITE CATALYST

V.V. Bykova

Supervisor – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, N.S. Belinskaya
Linguistic advisor – Candidate of Engineering Sciences, Associate Professor, N.S. Belinskaya

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, vvg29@tpu.ru*

To begin with, a significant portion of associated petroleum gas was flared or used as the process fuel. Currently, due to the shortage of oil raw materials and toughening the requirements for environmental safety of enterprises and field production sites, the problem arises of developing processes for sustainable use of associated petroleum gas, such as conversion into various valuable products [1].

The aim of the work is to develop a formalized scheme of associated petroleum gas chemical conversion on a zeolite catalyst. To achieve this goal, the following tasks were set: the collection and processing of available information, as well as the formation of a table with data for the development of a mathematical model; compiling a list of possible reactions taking into account the characteristics of the catalyst. The object of research is the process of conversion of gaseous methane-ethane and liquid propane-butane fractions on a zeolite catalyst.

Zeolites are composed of cations of silicon and aluminum surrounded by four oxygen anions. During the catalytic process, the appearance of Brønsted Acids sites that are highly active in isomerization and cracking reactions occurs [2]. The presence of acid sites suggests that hydrocarbon

Thus, based on the literature review and thermodynamic analysis of the ongoing reactions, a group formalized scheme for the conversion of SGC hydrocarbons on a zeolite catalyst was compiled. The formalized scheme is shown in the Figure.

conversions on zeolite catalysts occur via an acid-base mechanism.

It should be borne in mind that the presence of ethylene in the initial mixture leads to a significant increase in the yield of aromatic hydrocarbons since ethylene has a high reactivity [3]. To this, we can add that the presence of ethylene in the initial mixture also allows immediately, when the mixture is loaded into the reactor, parallel to the first stage, the second stage is carried out, at which hydrogen redistribution reactions in unsaturated hydrocarbons occur with the formation of aromatic hydrocarbons.

In addition to the above transformations, acid dehydrogenation, dehydrocyclization, oligomerization, isomerization and alkylation reactions can also occur on acid sites.

Moreover, attention should be paid to the issue of catalyst deactivation Brønsted Acids because of coke formation. The process of coke formation is quite intense during cracking reactions, but it practically does not occur in hydroisomerization reactions. Since in the case of conversion of associated petroleum gas, most of the reactions are related to hydroisomerization. It can be said that catalyst deactivation will not occur intensively; however, in order for the model to be applicable for calculating

the process under long-term operation of the catalyst, it is necessary to take into account the coke formation reaction in the conversion scheme.

Thus, to develop a formalized conversion scheme during the conversion of associated petroleum gas, the following reacting components were

identified: methane, ethane, ethene, propane, butane and the following types of reactions: hydrogen redistribution, dehydrogenation, dehydrocyclization, oligomerization, isomerization and alkylation, coke formation.

References

1. *Khusnutdinova R.R. // Materials of the scientific session of scientists of the Almet'yevsk State Oil Institute, 2015.– №1.– P.23–26.*
2. *Belinskaya N., Altynov A., Bogdanov I., Popok E., Kirgina M., Simakov D. // Energy & Fuels, 2019.– V.35(5).– P.4202–4210.*
3. *Lishchiner I.I., Malova O.V., Tarasov A.L. // Catalysis in Industry, 2018.– 18(5).– P.45–52.*

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF DIAZONIUM SALTS WITH ORGANOZINC REAGENTS

A.S. Cherniavskaia, K.A. Nikiforova

The scientific supervisor – doctor of chemistry, director of Research school of chemistry and applied biomedical sciences M.E. Trusova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, asc31@tpu.ru

Arendiazonium salts are one of the most widespread reagents in organic synthesis and the synthetic equivalent of CAr-electrophilic synthon [1]. Diazonium often act as “super electrophiles” in Pd-catalyzed transformations [2]. However, the reaction of diazonium salts with other types of C-nucleophiles, such as, Zn-organic reagents, not studied enough. In this paper, we tried to show this issue and to study the reaction of the interaction of diazonium salts with diethylzinc.

It has been found that arendiazonium tosylates smoothly react with diethylzinc at low temperatures. Nevertheless, the analysis of the products revealed the formation of a number of products of the hydrazine series (Fig. 1). Thus, at the moment, we are sure

that diazonium salts tend to react with organometallic reagents as N-centered electrophiles.

At the same time, the simplicity of the process and the possibility of producing hydrazines under mild conditions can expand the arsenal of methods for synthesizing hydrazines and also become the basis for the creation of new heterocyclization methods leading to the formation of valuable nitrogen heterocycles.

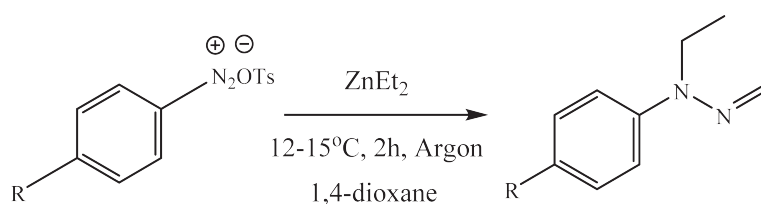


Fig. 1. The synthesis scheme of the interaction of arendiazonium tosylate and diethylzinc

References

1. *F.-X. Felpin et al, Chem. Eur. J., 2010.– 16.– 5191–5204.*
2. *M.E. Trusova et al, Org. Chem. Front., 2018.– 5.– 41.*

EFFICIENCY OF LINEAR ALKYL BENZENES SULFONATION DEPENDING ON THE REACTOR CONSTRUCTION

I.O. Dolganova, I.M. Dolganov, M.A. Pasyukova, A.A. Solopova, A.A. Bunaev
Research supervisor – d.t.sc., E.D. Ivanchina

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, maria.pasyukova11@gmail.com

Linear alkylbenzene sulfonates (LABS) are the main component of the production of synthetic detergents obtained by sulfonation of linear alkylbenzene (LAB) in a multitube film reactor. The design of the reactor is 120 tubes with a diameter of 25 mm and a length of 6 m. A thin LAB film is fed through a switchgear and flows down the walls of the tube space under the action of gravity and the resistance force exerted by the gas mixture supplied from above the reactor. Due to adverse reactions, a highly viscous component consisting of tetralines and sulfones is formed. Its accumulation violates the uniformity of the film flow and prevents the diffusion of sulfuric anhydride into the organic phase, decreasing the quality of the products obtained [1, 2].

The purpose of the work is to determine the optimal design and technological mode of operation of a film reactor for sulfonation of linear alkylbenzenes. To do this, we use the long-term data on industrial operation and mathematical modeling method. The developed model includes the equations of material and heat balance of a sulfonation reactor. In accordance with the assumptions used, the sulfonation reactor model is:

$$G \frac{\partial C_i}{\partial Z} + G \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_j W_j \cdot a_j$$

$$G \frac{\partial T}{\partial Z} + G \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{C_p} \sum_j W_j \cdot (-\Delta H_j) \cdot a_j$$

$$Z=0, C_i = C_i^{\text{in}}, T = T^{\text{in}};$$

$$V=0, C_i = C_i^{\text{in}}, T = T^{\text{in}}.$$

Initial conditions: $Z=0, C_{\text{v.c.}} = 0, \delta = 1$.

Here activity of the reaction mixture is: $a_j = e^{\delta C_{\text{v.c.}}}$.

The film thickness in the model:

$$r = \frac{\left(\frac{\pi d^2}{4} - \frac{\pi (d-2\delta)^2}{4} \right) \cdot n \cdot L}{V_{\text{liquid}}}$$

When creating the mathematical model, the following assumptions and assumptions were made:

- liquid droplets do not get into the gas or gas bubbles in the liquid film;
- fully developed film (effects of entry and exit into the reactor are not taken into account);
- the liquid film is symmetrical about the axis of the reactor;
- there are no radial gradients of temperature and concentration;
- deactivation of the reacting mixture occurs due to the formation of a viscous component, which inversely affects the reaction rate constants.
- astronomical time is discarded in favor of the volume of raw materials processed during the time between flushing the reactor.

To study the influence of the reactor design on the yield of the target product and the dynamics of the accumulation of a highly viscous component, a single cycle was calculated with varying structural parameters. Table 1 shows the values of the contact time and the Reynolds criterion of the film of flowing liquid for a reactor with different diameters and number of tubes. As a result of the calculations using the mathematical model, the dependence of the concentration of ASA and the highly viscous component in the output stream is obtained.

Thus, the dependence of the cycle duration on the reactor design parameters was revealed. As the diameter of the tubes increases, the mass transfer coefficient increases, the formation of an unsulfonated matter in favor of the formation of the target product decreases, which helps to reduce the accumulation of a highly viscous component.

With the number of tubes $n=40$, the diameter of the tubes $d=43$ mm, the length of the tube $L=6$ m, a decrease in the formation of a viscous component is observed without deterioration in the quality of the obtained ASA.

The reported study was funded by RSCF according to the research project №19-73-00029.

References

1. Ivanchina E.D., Ivashkina E.N., Dolganova I.O., Platonov V.V. *Vliyanie termodinamicheskoy ustojchivosti vysokomolekulyarnyh aromaticheskih uglevodorodov na aktivnost' HF-katalizatora processa alkilirovaniya benzola olefinami* S9–S14 // *Neftekhimiya*, 2014.– V.54.– №6.– P.1–8. [In Russian]
2. Dolganova I.O. *Diss. kand. tekhn. nauk.– Tomsk: TPU, 2014.– 155 p. [In Russian].*

INFLUENCE OF GRAMICIDIN S AND β -CYCLODEXTRIN COMPLEXATION TECHNIQUES ON THE DRUG RELEASE

A.A. Drannikov^{1,2}

Scientific advisor – Dr. of Science, Professor M.E. Trusova¹

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

²JSC «PFK Obnovlenie»
630096, Russia, Novosibirsk, 80 Stancionnaya st., a.drannikov@pfk-obnovlenie.ru

Gramicidin S is an antimicrobial peptide known worldwide since 1942 and clinically applied since 1944 [1].

Recently proved mechanism of the antimicrobial activity of Gramicidin S reveals its benefit comparing to the conventional antibiotics which reflects in low inhibitory and bactericidal concentrations.

The discovered mechanism also explains the long clinical practice with a lack of resistance to the antibiotic among most known microorganisms [2].

Besides its high effectiveness against gram-positive microorganisms, Gramicidin S demonstrates high antimicrobial activity towards to gram-negative bacteria and also some fungi which makes it possible to be applied for infection treatment [3].

However, due to its high hemotoxicity, the antibiotic is only administered orally or topically and manufactured predominantly in solid dosage form as tablet, which limits peptide effectiveness due to low bioavailability caused by low water solubility of the drug.

In present work the attempt had been made to increase the solubility of gramicidin S via complex formation with β -cyclodextrin using different complexation techniques.

Cyclodextrins are the starch derivatives discovered in 1891 and widely used in pharmaceutical industry in many purposes, which is possible due to the specific structure of cyclodextrins.

The manufacturing technology provides polysaccharides with the cone shape with a hydrophobic inner cavity and hydrophilic surface. This type of structure lets cyclodextrins incorporate hydrophobic molecules or the most hydrophobic parts of those [4].

That specific property of cyclodextrins is widely applied in pharmacy to modify the drug release, mask negative organoleptic properties as well as to improve its solubility in water.

Among those, β -cyclodextrin is the most used agent due to its low price, availability on the market and regulatory status: it is described in EP, USP and JP monographs.

β -cyclodextrin had been studied clinically and finds its application as drug excipient for different dosage forms either via inclusion complex formation or in an uncomplexed state [5].

The aim of the present work was to study the influence of β -cyclodextrin on gramicidin S properties via inclusion complex formation as following.

Antibiotic inclusion complexes were formed applying different methods of complex formation such as: co-precipitation, paste complexation and dry mixing.

The Gramicidin S: β -cyclodextrin ratio was taken as 1 : 10. The resulting powders were dried in convector to remove the residual solvent and uni-formed to reach the particle size not more than 0.8 mm.

The *in vitro* release studies were performed in different pH (2.0, 4.3, 6.8) at 37°C and the drug concentration in buffer solution was detected using HPLC method.

It was found that gramicidin S complexation with β -cyclodextrin increases the drug solubility in water and provides sustained release of the peptide at pH=4.3 for at least 48 h.

However, there was almost no release at higher pH level while at pH=2.0 the burst release had been

observed which makes it possible to make some advice regarding Gramicidin S administration.

Additionally, some technological parameters were evaluated for each mixture and compared to the unloaded β -cyclodextrin to reveal its potential or industrial application in solid dosage form production.

References

1. Gause G.F., Brazhnikova M.G. // *Nature*, 1944.– V.154.– №3918.– P.703.
2. Wenzel M. et al. // *MBio.*, 2018.– V.9.– №5.– P.802–818.
3. Wan Y. et al. // *European journal of medicinal chemistry*, 2018.– V.149.– P.122–128.
4. Del Valle E.M.M. // *Process biochemistry*, 2004.– V.39.– №9.– P.1033–1046.
5. Challa R. et al. // *AapsPharmscitech*, 2005.– V.6.– №2.– P.329–357.
6. *European Pharmacopoeia (Ph. Eur.) 9th Edition*, 2017.

A STUDY OF THE GRAPHENE OXIDE INFLUENCE ON THE MORPHOLOGY AND CRYSTALLINE STRUCTURE OF PIEZOELECTRIC BIODEGRADABLE ELECTROSPUN POLY (L-LACTIC ACID)-BASED SCAFFOLDS

A.M.S. Jekhan, R.V. Chernozem, Yu.R. Mukhortova, M.A. Surmeneva
Scientific supervisor – Assoc. Professor Dr. R.A. Surmenev

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, rsurmenev@mail.ru

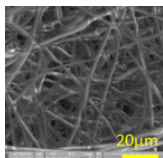
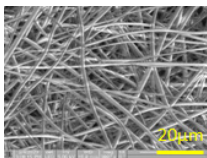
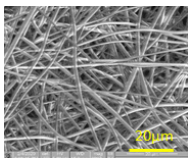
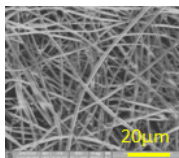
Introduction. Tissue engineering and regenerative medicine (TERM) aim to the regeneration or replacement of damaged or diseased tissues/organs using artificial materials, especially biodegradable. Moreover, a bioactive charged surface can provide enhanced cell adhesion and proliferation [1]. Poly (l-lactic acid) (PLLA) polymer is studied for diverse biomedical applications as a biocompatible and biodegradable material [2]. Compared to piezoelectric ceramics or non-biodegradable polymers, PLLA scaffolds demonstrate a weak mechanical and piezoelectric performance that can limit their successful use in TERM. However, some nanofillers, such dielectric graphene oxide (GO), can improve mechanical and piezoelectric properties

of hybrid polymers [3]. Moreover, GO possesses unique physicochemical properties, flexibility and biocompatibility [4]. Thus, the present study aims to fabricate and analyze the morphology and structure of hybrid piezoelectric biodegradable composites based on PLLA and GO.

Results and discussion. Scanning electron microscope (SEM) was used to examine the morphology of the prepared PLLA-GO scaffolds (Table 1).

The addition of GO led to the formation of defect-free scaffolds (e.g. without beads), thereby resulting in GO homogenous distribution within fibers. Furthermore, it was found that a high concentration of GO led to the formation of thinner fibers. The decrease of the fiber diameter could be attribut-

Table 1. SEM images of PLLA-GO scaffolds with corresponding average diameters (D)

Scaffolds			
Pure PLLA	PLLA-0.2% GO	PLLA-0.7% GO	PLLA-1% GO
			
D = 1.64±0.36 (µm)	D = 1.35±0.37 (µm)	D = 1.26±0.37 (µm)	D = 1.12±0.25 (µm)

ed to the charge accumulation on the GO surface in a polymer solution jet while electrospinning, i.e. leading to electrostatic repulsions [5].

X-ray diffraction analysis was used to study the crystalline structure of the prepared hybrid scaffolds. For pure PLLA, no sharp peaks were observed in XRD patterns (Figure 1), likely indicating the presence of amorphous or nanocrystalline structure [6]. Meanwhile, 0.7% and 1% GO content resulted in the appearance of two new peaks observed at 16.7° and 19.1°, which can be assigned to (200)/(110) and (014)/(203) planes of α -phase or (200)/(110) and (111) planes of β -phase of PLLA, respectively [6, 7]. In addition, due to the increased GO content (1%), XRD patterns revealed a (112) plane of GO in PLLA scaffolds.

Conclusion. Defect-free PLLA fibers with GO doping were successfully fabricated using electrospinning. SEM analysis showed that the increase

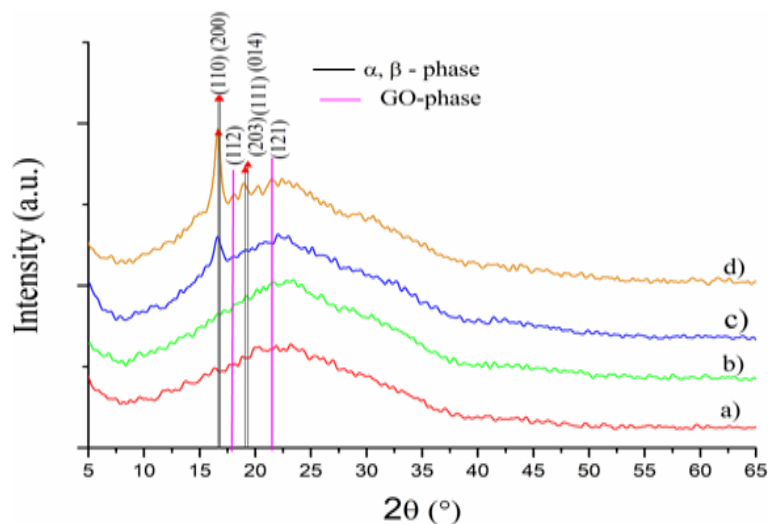


Fig. 1. XRD patterns of (a) pure PLLA scaffold and with (b) 0.2%, (c) 0.7%, (d) 1% GO doping

of GO content resulted in the formation of thinner fibers. XRD analysis demonstrated the formation of the crystalline PLLA structure in the electrospun scaffolds with GO doping at 0.7% and 1%.

Acknowledgment. The present study was financially supported by Russian Science Foundation 18-73-10050.

Reference

1. Chernozem R.V., et al., *Mater. Lett.*, 2018.– V.220.
2. Hutmacher D.W. *Biomaterials*, 2000.– V.21.
3. Duo W., et al., *Materials*, 2018.– V.11.
4. Huishan W., et al., *Thermochimica Acta*, 2012.– V.527.
5. Yongchao S., et al., *Nano lett.*, 2008.– V.8.
6. Duo W., et al., *RSC Adv.*, 2016.– V.6.
7. Wang H., et al., *Macromolecules*, 2017.– V.50.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POROUS PTFE MEMBRANES PREPARED BY ELECTROSPINNING METHOD

I.M. Kolesnik

Scientific supervisor – PhD, research fellow E.N. Bolbasov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, kolesnik0796@gmail.com

Materials with good mechanical properties and excellent hydrophobicity are applicable for the purification of gases, osmotic distillation (OM), membrane distillation (MD), and their varieties. One of this group of materials is polytetrafluoroethylene (PTFE) – a fluoropolymer synthesized by tetrafluoroethylene polymerization at high pressure [1]. Owing to its high chemical and thermal stability, good dielectric, hydrophobic properties, and excellent mechanical characteristics, PTFE is utilized in

chemical technology for manufacturing of chemical reactors, chemical-resistant pipes, and membranes for various types of purification [2].

The main methods for the manufacture of PTFE-based membranes are biaxial stretching, laser ablation, and the method using pore-forming reagents. The disadvantages of these methods are difficulties with manufacturing of thin membranes with a high degree of pore interconnectivity and

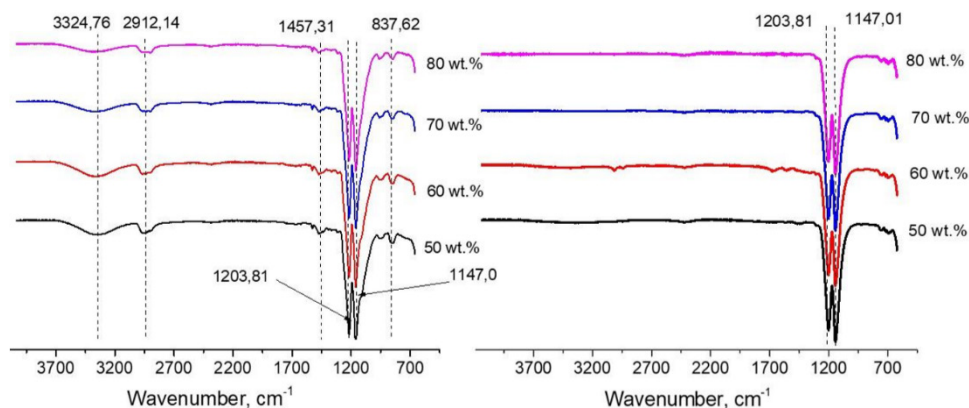


Fig. 1. FTIR spectra of PTFE porous materials: a – spectrum of precursor materials, b – spectrum of materials after sintering

usage of environmental-unfriendly plasticizers, and other reagents.

The electrospinning of polymer solutions is a promising method for production of porous polymer materials. It provides capability to form constructions with high porosity at small thickness, surface-to-volume ratio, and good mechanical characteristics for various applications: drug delivery, biosensors, and membranes for MD, OD, and water purification. However, direct formation from PTFE solutions is impossible because of the lack of suitable solvents for PTFE. However, PTFE porous membranes may be synthesized by electrospinning with fiber-forming polymer, such as polyvinyl alcohol (PVA).

Materials and methods. A spinning solution that was comprised of a PTFE suspension and a 9 wt.% aqueous solution of polyvinyl alcohol (PVA). For investigation 4 groups of materials were formed in such way that the content of the PTFE suspension in the solution was 50, 60, 70, and 80 wt.%. Nonwoven materials were formed by the electrospinning method on Nanon-01 (MECC, Japan) under following conditions: voltage – 25 kV, flow rate – 2 ml/h. After formation the precursor membranes were heated to 360 ± 10 °C at a rate of 5 ± 1 °C/h in atmospheric pressure and then cooled to room temperature. Chemical structure of the

fabricated porous materials before and after sintering was investigated by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy using Cary 630 spectrometer (Agilent, USA).

Results and discussions. Confirmation of the removal of water and PVA from PTFE membranes after sintering was approved by FTIR spectroscopy, results of which are presented in Figure 1.

In the FTIR spectrum of PTFE precursor membranes (Figure 1a) the highest absorbance is observed at 1203 and 1147 cm^{-1} that corresponds to asymmetric and symmetric stretching of C-F_2 in PTFE. At 3325, 2912, 1457, and 838 cm^{-1} the stretching of O–H, asymmetric stretching of C-H_2 , asymmetric bending of C-H_2 , and stretching of C–C, respectively, are detected that correlate with the presence of PVA in the precursor membranes. After sintering process (Figure 1b) the strong absorbance peaks at 1204 and 1147 cm^{-1} are only observed that approve full decomposition of PVA.

Conclusion. Porous materials based on PTFE were fabricated by electrospinning with sintering of precursor membranes. After sintering process, the full decomposition of PVA and surfactant was observed. The combination of high hydrophobicity and porosity allows to utilize obtained membranes as selective ones, for example, for cleaning oils from water contaminants.

References

1. Cui Z. // *Progress in Polymer Science*, 2014.– V.39.– №1.– P.164–198.
2. Feng S. // *Journal of Membrane Science*, 2018.– V.549.– P.332–349.

DOPING PCL SCAFFOLDS WITH NOVEL JNK INHIBITORS TO IMPART ANTI-INFLAMMATORY PROPERTIES

A.K. Lavrinenko, K.S. Stankevich, S.I. Goreninskii, A.R. Kovrizhina

Scientific advisers – Dr., Professor Victor Filimonov; Ph.D., Associate Professor S.I. Tverdokhlebov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, lav.asy@mail.ru

Compounds with 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one scaffold – **IQ-1** and **IQ-1E** (Fig. 1) were recently identified and characterized as potent C-Jun N-terminal kinase (JNK) inhibitors [1]. JNKs play important role in the pathogenesis of numerous diseases including rheumatoid arthritis, insulin resistance, cancer, Alzheimer's, and Parkinson's diseases [2, 3]. In particular, they regulate pro-inflammatory cytokine secretion and signaling cascades that lead to inflammation and dysfunction [4]. Therefore, JNKs are attractive targets for the treatment of cytokine driven diseases.

However, poor solubility in water and organic solvents affects bioavailability of **IQ-1** and **IQ-1E** and limits their application. In order to solve this issue, we fabricated poly(ϵ -caprolactone)-based scaffolds doped with **IQ-1** (PCL-IQ-1) and **IQ-1E** (PCL-IQ-1E) via electrospinning using 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol as a common solvent [5].

All scaffolds were characterized by micron-sized fibers with unimodal diameter distribution and smooth surface. The release of compounds from fabricated scaffolds into the aqueous medium was investigated. The release profile had two steps: burst release due to compound desorption from the surface, followed by sustained release attributed to diffusion into the medium. Commonly used kinetic models were applied to describe the release of **IQ-1** and **IQ-1E** from scaffolds (Table 1). The Higuchi equation was used

to calculate the release rate constants (k_H), as this model best described the experimental data. Using the Ritger-Peppas model [exponent value (n)], we determined that compound release was controlled by diffusion and swelling, in the case of **IQ-1**, and only by Fickian diffusion, in the case of **IQ-1E** [5].

Being incorporated in PCL scaffold, **IQ-1** and **IQ-1E** saved the ability to inhibit inflammatory responses. For instance, obtained scaffolds could suppress human neutrophil activation and inhibit inflammatory cytokine production by MonoMac-6 cells. Overall, the obtained results demonstrated that PCL scaffolds doped with JNK inhibitors **IQ-1** and **IQ-1E** could be a promising drug delivery system that could find application in the treatment of inflammatory diseases.

The research was supported in part by United States Department of State Fulbright Visiting Researcher Program (Grant ID PS00261116) and the Tomsk Polytechnic University Competitiveness Enhancement Program.

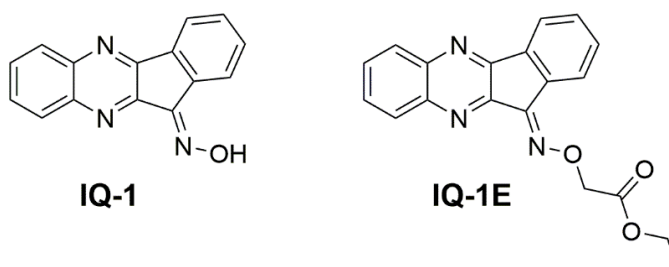


Fig. 1. Structures of JNK inhibitors: 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one oxime (**IQ-1**), 11H-indeno[1,2-b]quinoxalin-11-one O-(O-ethylcarboxymethyl) oxime (**IQ-1E**)

Table 1. Values of regression coefficients (R^2) for the kinetic models applied to describe the release of the **IQ-1** and **IQ-1E** from the fabricated scaffolds

Mathematical model	Zero-order	First-order	Higuchi model	Ritger-Peppas model
Equation [5]	$f = k_0 t$	$f = 1 - e^{-k_1 t}$	$f = k_H t^{0.5}$	$f = k_p t^n$
PCL-IQ-1	0.8963	0.9132	0.9921 ($k_H = 1.38$)	0.9002 ($n = 0.53$)
PCL-IQ-1E	0.9494	0.9870	0.9953 ($k_H = 3.91$)	0.9464 ($n = 0.31$)

References

1. Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Potapov A.S., Kovrizhina A.R., Matveevskaya V.V., Belyanin M.L., Atochin D.N., Zanoza S.O., Gaidarzhy N.M., Lyakhov S.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2019. – V.161. – P.179–191.
2. Solinas G., Becattini B. // *Molecular Metabolism*, 2017. – V.6. – P.174–184.
3. Koch P., Gehringer M., Laufer S.A. // *Journal of Medicinal Chemistry*, 2015. – V.58. – P.72–95.
4. Cuenda A., Rousseau S. // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Molecular Cell Research-Biochim.*, 2007. – V.1773. – P.1358–1375.
5. Stankevich K.S., Schepetkin I.A., Goreninskii S.I., Lavrinenko A.K., Bolbasov E.N., Kovrizhina A.R., Kirpotina L.N., Filimonov V.D., Khlebnikov A.I., Tverdokhlebov S.I., Quinn M.T. // *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 2019. – V.5. – P.5990–5999.

DIAZONIUM-FUNCTIONALIZED LASER-IRRADIATED GRAPHENE AS A MATERIAL FOR FLEXIBLE AND WEARABLE ELECTRONICS

A. Lipovka, A. Khalelov, P. Postnikov, E. Dorozhko, E. Sheremet
Scientific advisor – Ph.D., professor R. Rodriguez

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aal26@tpu.ru

Graphene and carbon nanostructures are widely spread nowadays for the use in electronic devices fabrication. However, graphene itself could be strained to use for the aims of flexible electronics and the Internet of Things due to the poor dispersibility in solvents (except the toxic ones) and its bad reinforcement to polymers. In this regard, a mate-

rial capable to overcome these issues is one of the graphene derivatives – graphene oxide (GO). GO forms stable water and ethanolic suspensions and is convenient to be used in water-processable deposition techniques on arbitrary substrates. Multiple ways, which are globally divided into thermal and

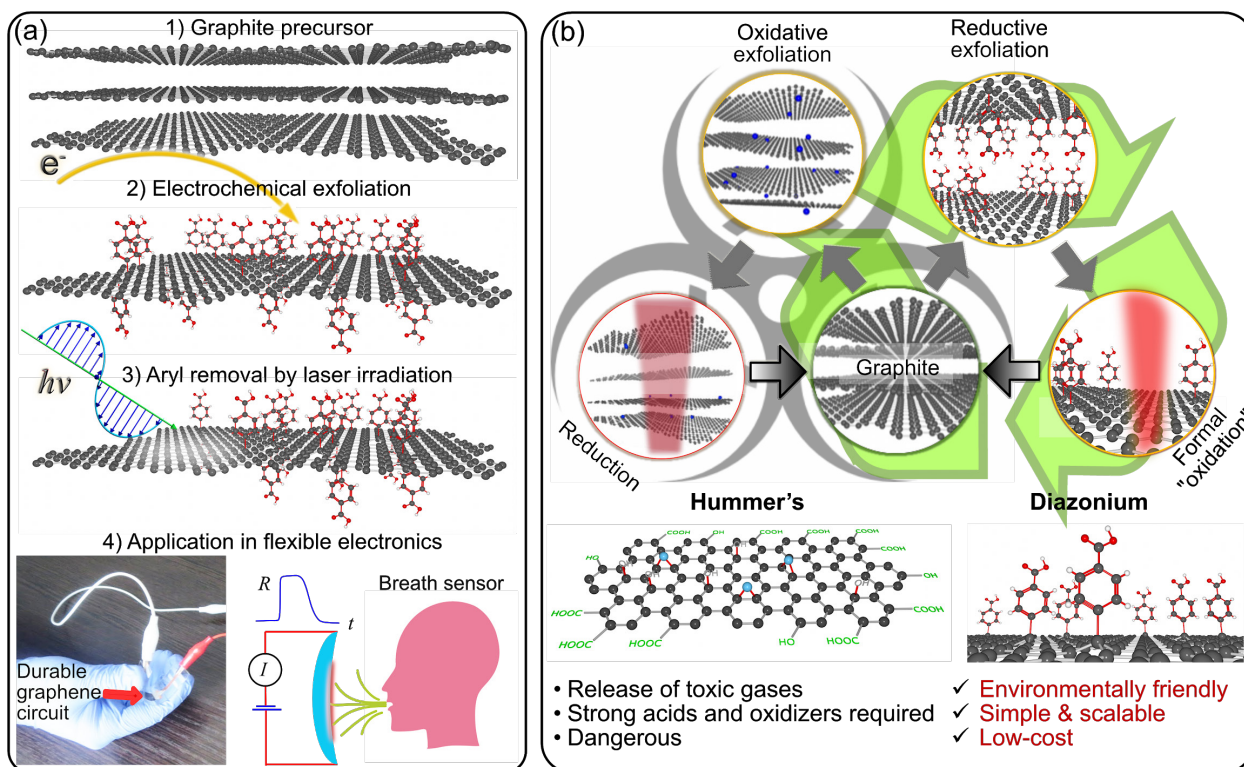


Fig. 1.

chemical approaches, have been proposed to convert GO to an electrical conductor.

In our group, we use the local thermal effect in the form of high power laser irradiation to remove the structural oxygen groups and control electrical conductivity. This way we also perform patterning with the desired geometry, contrary to the cases of other methods [1].

However, GO also is suffering from several disadvantages. Harsh oxidation produces vacancy defects that could not be removed completely following any reduction pattern [2]. What is more important, mechanical robustness of rGO on flexible substrates is insufficient, which limits its applications in sensors and wearables. Hereby we propose a green, scalable and easy-to-perform method of synthesis of graphene functionalized with aromatic compounds (ModG). We developed a way of bulk graphite electrochemical exfoliation with simultaneous diazonium functionalization. ModG demonstrates highly hydrophilic behavior and could be used as a GO alternative in terms of films fabrication on multiple substrates, including flexible ones.

In the same way, as for GO, we used a laser irradiation approach to remove aryl functionalization.

Noticeably, resulting material (LModG) demonstrates higher conductivity values compared to rGO prepared under the same conditions [3].

We performed a full characterization of ModG and LModG films on glass and polymer substrates. Contact angle experiment results indicated a drastic change in wettability after laser treatment, which indirectly demonstrates a successful removal of functional groups, which was also proved using IR spectroscopy. X-ray diffraction and Raman spectroscopy showed a high ModG crystallinity. Atomic force microscopy showed a thickness and conductivity of single layers.

An especially important finding is that ModG laser treatment on polyethylene terephthalate (PET) leads to the fabrication of not only conductive but highly mechanically robust structures. X-ray photoelectron spectroscopy data prove our theory that local temperature treatment leads to a formation of LModG/PET composite structure. Therefore this water and scratch-resistant material shows a high potential for the use in flexible electronics.

For now, LModG was used for the fabrication of chemical, electrochemical, skin conductance and bending sensors.

References

1. V. Prakash, R.D. Rodriguez, A. Al-Hamry, A. Lipovka, E. Dorozhko, O. Selyshchev, B. Ma, S. Sharma, S.K. Mehta, V. Dzhanan, A. Mukherjee, D.R.T. Zahn, O. Kanoun, E. Sheremet // *Analyt.*, 2019. – 144. – 3297–3306.
2. T. Kuila, S. Bose, A.K. Mishra, P. Khanra, N.H. Kim, J.H. Lee // *Progress in Materials Science*, 2012. – 57. – 1061–1105.
3. R.D. Rodriguez, A. Khalelov, P.S. Postnikov, A. Lipovka, E. Dorozhko, I. Amin, G.V. Murastov, J.-J. Chen, W. Sheng, M.E. Trusova, M.M. Chemimi, E. Sheremet // *Materials Horizons*, 2020. – 119. – 5461.

ASSESSMENT THE THERMODYNAMIC PROBABILITY OF AROMATIC HYDROCARBON FORMATION REACTIONS OCCURRENCE UNDER THE CONDITIONS OF n-HEXANE ZEOFORMING

K.E. Mardanov, I.A. Bogdanov

Scientific adviser – PhD, associate professor M.V. Kirgina

Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, kananmar8@mail.ru

Production of high environmental classes motor fuel components requires to reduce the content of aromatic hydrocarbons in them and increase the

content of hydrocarbons with isostructure, which also increase the octane number of fuel.

This effect can be achieved by the use of zeolite catalysts containing acidic active centers which accelerate the isomerization reactions, and capable prevent aromatization reactions in non-standard process conditions [1]. For the production of high-octane components of gasoline with a low content of aromatic hydrocarbons Zeoforming process is used.

The major proportion of aromatic hydrocarbons in the products of Zeoforming process is benzene, toluene and xylene.

Therefore, the aim of this work is assessment the thermodynamic probability of aromatic hydro-

carbon formation reactions occurrence under the conditions of n-hexane zeoforming.

Formation of aromatic hydrocarbons by hydrogen transfer reactions in olefins, which formed during cracking is typical for Zeoforming process.

Using software Gaussian package (Gaussian-View 3.0) [2] thermodynamic characteristics (TDC) of substances and their formation reactions were calculated.

The calculation was carried out for reactions of benzene, toluene, and xylene formation, by hydrogen transfer reactions in olefins under conditions of process Zeoforming realization – temperature

Table 1. TDC of some reactions with benzene

№	Reaction	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJ/mol·K	ΔG , kJ/mol
1	2 penten = benzene + ethane + 2 methane	-126.73	165.66	-234.08
2	penten + ethene + propen = benzene + ethane + 2 methane	-222.00	40.01	-247.93
3	penten + 2 propen = benzene + 2 ethane + methane	-202.23	33.24	-223.76
4	penten + 3 ethene = benzene + propane + 2 methane	-330.93	-63.41	-289.85
5	penten + propen + butene = benzene + 3 ethane	-196.16	39.92	-222.03
6	penten + 2 ethene + propen = benzene + butane + 2 methane	-318.19	-77.39	-268.04
7	2 penten + propen = benzene + 2 ethane + propen	-196.12	48.69	-227.67
8	penten + 4 ethene = benzene + 2 propane + methane	-420.10	-173.60	-307.60
9	penten + 3 propen = benzene + butane + 2 ethane	-278.64	-90.94	-219.71
10	penten + 3 ethene + propen = benzene + butane + propane + methane	-407.35	-187.59	-285.79
11	penten + 2 propen + butene = benzene + hexane + ethane + methane	-286.14	-99.34	-221.77
12	penten + 5 ethene = benzene + 3 propane	-509.26	-283.80	-325.35
13	2 penten + 2 propen = benzene + hexane + 2 ethane	-278.89	-91.53	-219.58
14	penten + 4 ethene + propen = benzene + butane + 2 propane	-496.51	-297.79	-303.55

Table 2. TDC of some reactions with toluene

№	Reaction	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJ/mol·K	ΔG , kJ/mol
1	2 penten = toluene + 3 methane	-141.08	175.40	-254.74
2	penten + propen + ethene = toluene + 3 methane	-236.35	49.76	-268.59
3	penten + 2 propen = toluene + ethane + 2 methane	-216.58	42.98	-244.43
4	penten + 3 ethene = toluene + ethane + 2 methane	-338.08	-54.63	-302.68
5	penten + butene + propen = toluene + 2 ethane + methane	-210.51	49.66	-242.69
6	penten + propen + 2 butene = toluene + propane + 2 methane	-325.51	-60.44	-286.34
7	2 penten + propen = toluene + 3 ethane	-203.26	57.47	-240.50
8	penten + 4 ethene = toluene + butane + 2 methane	-434.27	-172.03	-322.79
9	penten + 3 propen = toluene + butane + ethane + ethane	-292.99	-81.20	-240.38
10	penten + propen + 3 ethene = toluene + 2 propane + ethane	-414.67	-170.64	-304.10
11	penten + butene + 2 propen = toluene + butane + 2 ethane	-286.93	-74.52	-238.64
12	penten + 5 ethene = toluene + butane + propane + ethane	-523.43	-282.23	-340.55
13	2 penten + 2 propen = toluene + hexane + ethane + methane	-293.24	-81.79	-240.24
14	penten + propen + 4 ethene = toluene + 3 propane	-503.83	-280.83	-381.85

Table 3. TDC of some reactions with o-xylene

№	Reaction	ΔH , kJ/mol	ΔS , kJ/mol·K	ΔG , kJ/mol
1	penten + 2 propen = o-xylene + 3 methane	-230.62	22.00	-244.88
2	penten + 3 ethene = o-xylene + 3 methane	-352.12	-75.60	-303.13
3	penten + propen + butene = o-xylene + ethane + 2 methane	-224.56	28.68	-243.14
4	penten + 2 ethene + propen = o-xylene + ethane + 2 methane	-332.35	-82.38	-278.97
5	2 penten + propen = o-xylene + 2 ethane + methane	-217.31	36.49	-240.95
6	penten + 4 ethene = o-xylene + propane + 2 methane	-441.21	-185.80	-320.89
7	penten + 3 propen = o-xylene + 3 ethane	-292.8	-95.93	-230.64
8	penten + 3 ethene + propen = o-xylene + butane + 2 methane	-428.54	-199.79	-299.08
9	penten + 2 propen + butene = o-xylene + propane + 2 ethane	-293.94	-88.29	-236.73
10	penten + 5 ethene = o-xylene + pentane + 2 methane	-536.83	-307.05	-337.86
11	2 penten + 2 propen = o-xylene + butane + 2 ethane	-293.73	-87.69	-236.90
12	penten + 4 ethene + propen = o-xylene + butane + propane + methane	-517.70	-309.98	-316.83

375 °C (648 K) and a pressure of 25 atm. (2.5 MPa). Tables 1–3 show list of some received reactions and their TDC.

The obtained results show that the flow of all the reactions is thermodynamically possible ($\Delta G < 0$).

References

1. Akhmedova H.W, Dadashov S.S, Mamedov S.E et al. Conversion of straight-run gasoline fraction in high-silica zeolite // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2016.– №3(595).– P.28–31 (in Russ.).
2. Ochterski J.W. *Thermochemistry in Gaussian*. Gaussian, Inc., 2000.– 19 p.

UPGRADING ON ZEOLITE – EFFECTIVE WAY TO OBTAIN LOW COLD-TEST DIESEL FUELS

E.I. Martyanova, I.A. Bogdanov
Scientific supervisor – PhD-student I.A. Bogdanov
Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, martyanova.1999@yandex.ru

Despite the increase in diesel fuel production in 2018 to 77.5 million tons (an increase of 0.6 million tons compared to 2017), the share of the diesel fuel of Arctic brand in the production structure does not exceed 5% [1]

Today, the most common method for improving the low-temperature properties of fuels is using of depressant additives, but this method is not universal, since the effectiveness of the additive depends on the composition of the fuel [2].

An alternative method is the catalytic dewaxing process. However, applying a catalyst containing noble metals and a hydrogen-containing gas in this process limits the implementation of the process at

small-scale oil refineries. Therefore, it seems promising to develop processes for the upgrading of diesel fractions on zeolite catalysts, without using of hydrogen-containing gas.

The authors of the work carried out the process of upgrading straight-run diesel fraction on a laboratory catalytic unit, using a KN-30 brand zeolite catalyst. The process was carried out at the following technological parameters: process temperature – 375 °C, pressure – 0.35 MPa, feedstock speed velocity – 0.5 ml/min.

The aim of the work is studying the group hydrocarbon composition, low-temperature and physicochemical properties of the raw straight-run diesel

Table 1. Characteristics of the raw diesel fraction and product obtained by upgrading on a zeolite catalyst

Characteristics		Raw diesel fraction	Product
Group composition	Aromatic	25.55	36,15
	Paraffins	50.47	23,30
	Naphthenes	23.98	40,55
Cloud point	% wt.	-4	<-70
CFPP		-5	-51
Pour point		-16	<-70
Density at 15 °C	°C	836,5	835.0
Kinematic viscosity at 20 °C	kg/m ³	4,148	2.167
Sulphur content	mm ² /s	3911	3741
	mg/kg		

fraction and the product obtained during the upgrading on a zeolite catalyst.

The aniline method was used to determine the group composition. The results of determining the characteristics of straight-run diesel fraction and obtained product are presented in the Table, characteristics of the obtained product had been compared with the requirements of the standard [3].

From the obtained results, the favorable effect of the realized upgrading using zeolite catalyst on the low-temperature properties of the raw diesel fraction, is evident. The change in the limiting cold filtering plugging point, (CFPP) was 46 °C. This is due to the fact that the content of paraffin hydrocarbons in the sample decreased by about half.

In addition to significantly improved low-temperature properties, the values of which, after upgrading, make it possible to attribute the obtained product to the Arctic brand of diesel fuel, the prod-

uct meets the requirements [3] and in other indicators: the density value meets the requirements for diesel fuel of Winter, Inter-season and Summer brands; the value of kinematic viscosity meets the requirements of any diesel fuel brands.

The sulfur content in the product exceeds the values allowed in the standard [3], however, it should be noted that upgrading raw diesel fraction on the zeolite catalyst made it possible to reduce the sulfur content by 170 mg/kg. To reduce the sulfur content in the product, it is advisable to carry out hydrotreating, which can be implemented both before and after the upgrading process.

To obtain a product that meets the density requirements [3] for the Arctic brand of diesel fuel, it is necessary to experimentally determine the optimal technological parameters for the upgrading process on a zeolite catalyst.

References

1. Analytical Center under the Government of the Russian Federation, statistical compilation "Russian Fuel and Energy Complex – 2018". [Electronic resource]. – URL: <https://ac.gov.ru/>, Access mode: free. – Date of appeal: 02.25.2020.
2. Orlova A.M., Bogdanov I.A., Nikonova N.P., Kirgina M.V. // *Petroleum and Coal*, 2020. – V.62. – Iss.1. – P.142–148.
3. USS 305-2013 "Diesel fuel. Specifications" [Electronic resource]. – URL: <http://vsegost.com>, Access mode: free. – Date of appeal: 02.25.2020.

HYPervalent IODINE COMPOUNDS: SYNTHESIS, STRUCTURE AND ITS APPLICATIONS IN AQUEOUS MEDIA

I.A. Mironova, K.M. Izosimova, I.A. Kartashov, M.K. Shurikov, D.S. Chumerin
 Scientific advisor – Dr. of Science, Professor M.S. Yusubov

National Research Tomsk Polytechnic University
 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, iam6@tpu.ru

Nowadays hypervalent iodine chemistry is one of the most attractive fields in chemistry and in science generally. Scientific interest to such compounds is concerned with its unique oxidative properties that let to utilize them in different chemical transformations. The use of water with hypervalent iodine reagents in various reactions instead of substances of heavy metals is a great synthetic tool because they are eco-friendly, easy to handle, non-toxic, able to regenerate [1–3]. All of these beneficial features satisfy the principles of “Green chemistry” [4].

We have developed a new water-soluble oxidizing reagent for convenient iodination of arenes [5],

alkenes, alkynes and ketones [6]. Furthermore, the reagent can be efficiently recovered and used again without losses of reactivity.

At that time previously known powerful hypervalent iodine reagent named 2-iodoxybenzenesulfonic acid (IBS) was isolated for the first time. Also simple method for 2-iodosylbenzoic acid (IBS-H) was proposed. [7]

Now we are developing a method of preparation of thia-analogue of famous Zhdankin’s and Togni’s reagent. According to described data [8] these analogues are potentially more reactive N_3^- , CN^- , CF_3^- -transfer reagents than original ones.

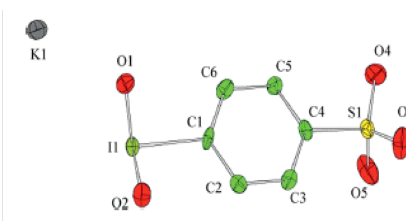
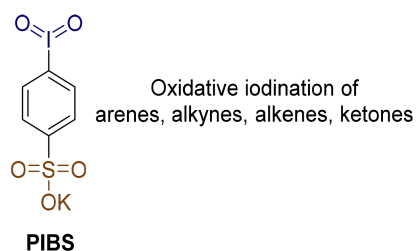


Fig. 1.

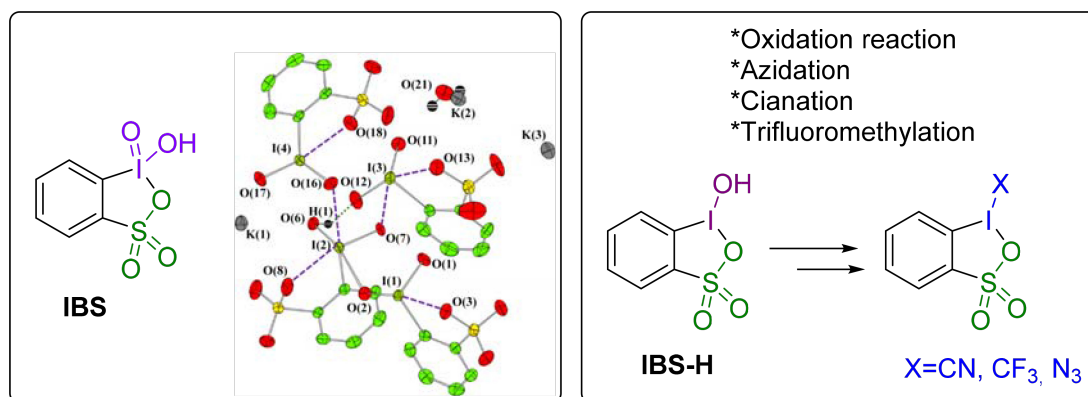


Fig. 2.

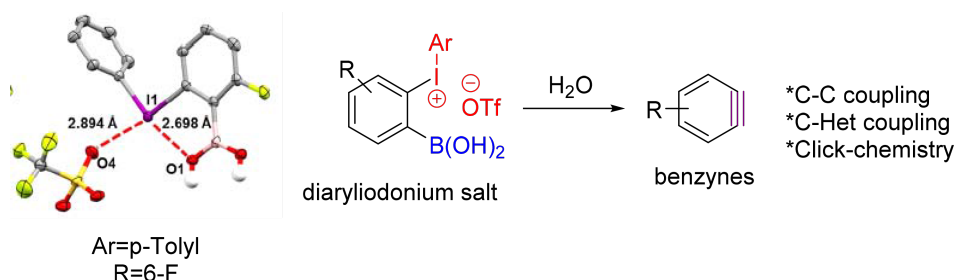


Fig. 3.

Another direction of our work concerns with the investigation of reactivity arylbenziodoxoboroles in presence of water. Arynes can be easily prepared from hypervalent iodine reagents, particularly, from diaryliodonium salts [9]. Some applications of mentioned chemical processes were shown [10].

We have developed an approach to synthesis of interesting class of phosphorous compounds – phosphonium salts – using hypervalent iodine reagent in mild conditions.

Hypervalent iodine compounds can be effectively utilized in various important chemical trans-

formations in the presence of water. Moreover, the processes do not require the use of heavy metals compounds. In addition, water-soluble reagents can be easily regenerated using simple extraction and further oxidation in aqueous media. System of water-hypervalent iodine reagent is a great achievement of organic chemistry that corresponds to “Green chemistry”.

Acknowledgements

This work was supported by the Russian scientific foundation project №16-13-10081.

References

1. Yoshimura A. et al. // *Chem. Rev.*, 2016.– 116(5).– 3328.
2. Yusubov M.S. et al. // *Resource-Efficient Tech.*, 2015.– 1.– 49.
3. Han Y.-C et al. // *Tetrahedron Lett.*, 2018.– 59.– 3052.
4. Anastas P.T. et al. // *Oxford University Press, New York*, 1998.– P.30.
5. Yusubov M.S. et al. // *Eur. JOC.*, 2012.– 30.– 5935.
6. Mironova I.A. et al. // *Curr. Org. Synth.*, 2016.– 13.– 629.
7. Mironova I.A. et al. // *Beilstein J. Org. Chem.*, 2018.– 14.– 1854.
8. Jiang H. et al. // *Chem. Commun.*, 2019.– 55.– 5667.
9. Yoshimura A. et al. // *Inorg. Chem.*, 2011.– 50.– 11263.
10. Yoshimura A. et al. // *Chem. Eur. J.*, 2017.– 23.– 16738.

ASSESSMENT THE INFLUENCE OF CLOSE-CUT DIESEL FRACTIONS ON THE LOW TEMPERATURE PROPERTIES OF STRAIGHT-RUN DIESEL FUEL – DEPRESSANT ADDITIVE BLENDS

Y.P. Morozova, I.A. Bogdanov
Scientific supervisor – PhD-student I.A. Bogdanov
Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, yanamorozovaa@mail.ru

The use of diesel fuel (DF) is growing every year. Use DF as a fuel for heavy-duty truck and technological equipment contributes most to the growth of its consumption. It is also important to note the growth in consumption of winter and arctic brands of DF, which is due to the development of new territories with a harsh climate.

The most effective and economical way to meet the requirements of the standards [1, 2] on low-temperature properties, is to use additives for DF that improve low-temperature properties. However, given the mechanism of action of depressant additives, the interaction between the hydrocarbons in the DF and the additive components may lead to the fact that the use of the additive will not bring the expect-

ed improvement in the low-temperature properties of the fuel [3].

The aim of this work is to establish how adding the close-cut diesel fractions influence on the effectiveness of the depressant additive. For the study blends of straight-run diesel fuel with additives (index Ad) and various amounts of light (LFDF) and heavy (HFDF) diesel fractions with boiling range of 180–240 °C and 300–360 °C respectively, were prepared.

The cloud point (CP), cold filter plugging point (CFPP) and pour point (PP), according to the procedures [1, 2], have been determined for the resulting blends. The results are presented in Tables 1, 2.

Table 1. Low-temperature properties (adding LFDF)

Blend	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C
DF+Ad	-6	-25	-36
DF+3 % vol. LFDF+Ad	-6	-15	-36
DF+5 % vol. LFDF+Ad	-6	-20	-35

Based on the results presented in Table 1 the addition of LFDF to the DF sample has a negative effect on low-temperature characteristics. CP and PP doesn't change, but CFPP increases. More clearly, the reduction in the effectiveness of the additive when adding 3 % vol. LFDF (CFPP increased by 10 °C).

From the results presented in Table 2, the addition of 3 % vol. HFDF has no effect on PP, with the addition of 5 % vol. HFDF reduces the PP by 7 °C. Adding HFDF does not affect the CP of the blends, but it worsens the CFPP.

The observed effects can be explained: an increase in the content of light paraffins in the fuel when adding LFDF postpones the formation of large bound crystal structures, but when a certain

Table 2. Low-temperature properties (adding HFDF)

Blend	CP, °C	CFPP, °C	PP, °C
DF+Ad	-6	-25	-36
DF+3 % vol. LFDF+Ad	-6	-19	-35
DF+5 % vol. LFDF+Ad	-6	-17	-42

temperature is reached, their formation occurs instantly and the additive does not have time to work, structures are formed that plug the filter (the CFPP worsens).

Heavy paraffins begin to crystallize first, which allows the additive to work earlier, thereby effectively slowing down the growth of crystals and preventing solidification of the fuel (reduce PP). However, an increase in the content of heavy paraffins in the fuel negatively affects the CFPP, since their crystals are initially larger and plug the filter faster, despite maintaining the fluidity of the fuel. It is also important to note that if HFDF is added too much, the additive will not be able to affect all paraffin molecules, which will reduce the effectiveness of its action.

References

1. USS 305-2013 "Diesel fuel. Specifications". [Electronic source].— URL: <http://docs.cntd.ru/document/120010782>.— (accessed date 11.02.2019).
2. TR CU 013/2011 «On requirements to automobile and aviation gasoline, diesel, marine, jet fuel and heating oil». [Electronic source].— URL: <http://docs.cntd.ru/document/902307833>.— (accessed date 11.02.2019).
3. Bogdanov I.A., Altynov A.A., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. Study of the influence of the composition of straight-run diesel fuels on the effectiveness of low-temperature additives // *Oil Processing and Petrochemistry*, 2018.— V.II.— P.37–42 [In Russ].

SYNTHESIS OF ARENDIAZONIUM TOSYLATES CONTAINING TETRAALKYLAMMONIUM GROUPS TO CREATE NEW ANTIBACTERIAL MATERIALS

K.A. Nikiforova, E.V. Sviridova

The scientific supervisor – doctor of chemistry, director of Research school of chemistry and applied biomedical sciences M.E. Trusova

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, NikiforovaKsA@yandex.ru

The design issues of new materials with programmable surface properties are one of the most important tasks for modern chemical science [1]. In this area, special attention is paid to materials with controlled charge characteristics, since they cause interaction of the material with the environment [2].

These include the positive charge on the surface that determines the interaction with bacterial cells, including pathogens [3].

The modification of the arendiazonium salt molecule with the tetraalkylammonium group will potentially make it possible to obtain materials with

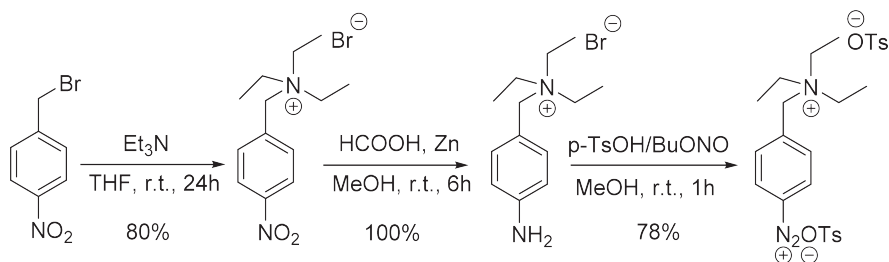


Fig. 1. Scheme of the synthesis of 4-((triethylammonio)methyl)benzenediazonium ditosylate

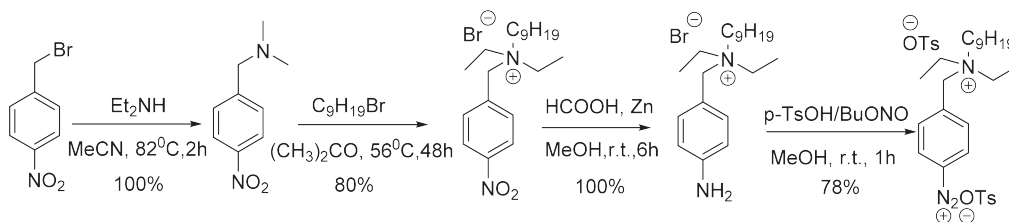


Fig. 2. Scheme of the synthesis of 4-((diethylnonylammonio)methyl)benzenediazonium ditosylate

a positive charge. This effect can be used in many applied problems of organic chemistry, sensors technology, modification of materials to give them antibacterial properties. However, to date, methods for the synthesis of such diazonium salts have not yet been developed.

We have developed a method for the synthesis of diazonium salts with tetraalkylammonium groups using alkylation and quaternization reactions. The high selectivity of the method made it possible to obtain tetraalkylammonium groups while maintaining the aromatic amine in the structure, which is necessary for further diazotization. Subsequently,

the obtained arenediazonium tosylates were used to modify the surface of carbon quantum dots and give them antibacterial properties. Schemes for the preparation of aromatic diazonium salts with various functional groups are presented in Fig. 1 and Fig. 2.

The multistage synthesis is effective and has high practical yields. We are currently studying the limits of synthetic applicability.

Thus, the developed method for the synthesis of aromatic diazonium salts containing a tetraalkylammonium group opens up new possibilities in the design of new materials with desired properties.

References

1. Jeevanandam J.; Barhoum A.; Chan Y.S.; Dufresne A.; Danquah M.K. Review on Nanoparticles and Nanostructured Materials: History, Sources, Toxicity and Regulations. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. – 9. – 1050–1074.
2. 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. – 185(9). – 424. – <https://doi.org/10.1007/s00604-018-2953-9>.
3. Bing W.; Sun H.; Yan Z.; Ren J. and Qu X.. Programmed Bacteria Death Induced by Carbon Dots with Different Surface Charge. *Small*, 2016. – 12: 4713-4718. doi:10.1002/sml.201600294.

THE USE OF HEAVY n-PARAFFINS FOR INCREASING THE EFFECTIVENESS OF COLD FLOW IMPROVERS

A.M. Orlova, I.A. Bogdanov

Scientific supervisor – PhD, associate professor M.V. Kirgina

Linguistic advisor – PhD-student I.A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, orlovaalina41@gmail.com

Nowadays, the most effective way to obtain diesel fuel (DF) of winter and arctic brands, that meet the requirements [1], is to use of cold flow improvers.

The range of cold flow improvers produced on the domestic market and also the composition of DF is very varied. The effectiveness of cold flow improvers largely depends on the composition of the fuel. The presence of n-paraffins in fuels significantly degrades their low-temperature properties because heavy n-paraffins freeze at positive temperatures. At the same time, according to the mechanism of action, formation of the first n-paraffins crystals triggers the action of depressive additives.

The aim of this work is to study the effect of heavy n-paraffins on the effectiveness of cold flow improvers.

A sample of straight-run DF and also its blends with three cold flow improvers and heavy n-paraffins (P), was selected as the object of the study. Heavy n-paraffins were obtained from a sample of heavy gasoil, the concentration of heavy n-paraffins in blends was 0.1 % wt. The used concentrations of cold flow improvers are shown in Table 1 (it is concentrations recommended by cold flow improvers manufacturers).

Table 1. Cold flow improvers concentrations

Cold flow improvers concentration (per 100 ml sample), ml		
A	B	C
0.26	0.50	1.00

Table 3. Results of determination low-temperature properties of blends with the addition of heavy n-paraffins

Blend	DF+0.1% P	DF+A+0.1% P	DF+B+0.1% P	DF+C+0.1% P
$T_{cp}, ^\circ C$	-3	-1	-1	-4
CFPP, $^\circ C$	-5	-31	-8	-10
$T_{pp}, ^\circ C$	-15	-39	-27	-42

In this work low-temperature properties (cloud point – T_{cp} , cold filter plugging point – CFPP and pour point – T_{pp}) was determination according to the methods described in [2–4]. The results of determination low-temperature properties of straight-run DF sample and its blends with cold flow improvers are shown in Table 2. The results of determination low-temperature properties of blends with the addition of heavy n-paraffins are shown in Table 3.

As can be seen from the data presented in Tables 2–3, the addition of heavy n-paraffins leads to the deterioration of all low-temperature properties of straight-run DF.

In addition, from the presented data it can be seen that the addition of 0.1 % wt. heavy n-paraffins had a different effect on the cold flow improvers effectiveness.

Thus, for improver A, the addition of heavy n-paraffins increased the effectiveness of action in relation to CFPP by 6 $^\circ C$, but had a negative effect to T_{pp} (+3 $^\circ C$). For improver B, the addition of heavy n-paraffins increased the effectiveness of the action in relation to CFPP by 2 $^\circ C$, but had a negative effect to T_{pp} (+4 $^\circ C$). For improver C, the addition of 0.1 % wt. heavy n-paraffins did not have a change in the CFPP, but had a positive effect on the T_{pp} (-12 $^\circ C$).

Table 2. Results of determination of low-temperature properties of DF and blends of DF with cold flow improvers

Blend	DF	DF+A	DF+B	DF+C
$T_{cp}, ^\circ C$	-4	-5	-4	-5
CFPP, $^\circ C$	-5	-25	-6	-10
$T_{pp}, ^\circ C$	-16	-42	-31	-30

References

1. USS 305-2013 "Diesel fuel. Specifications".
2. ASTM D2500-05 "Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products".
3. ASTM D6371-17a "Standard Test Method for Cold Filter Plugging Point of Diesel and Heating Fuels".
4. ASTM D97-17b "Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products".

LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF GASOIL AND DIESEL OIL FRACTIONS IN COMPARISON

A.A. Pavlova¹, I.K. Zabrodina²

Scientific supervisor – associate professor, PhD in Engineering E.V. Francina
Linguistic advisor – associate professor, PhD in Pedagogy I.K. Zabrodina

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aap129@tpu.ru

²Tomsk State University of Architecture and Building
Tomsk, Russia (634003, Tomsk, Solyanaya Square, 2), zabrodina@tpu.ru

Diesel fuel oil is a product of direct distillation of oil primarily used in internal-combustion engines. Gas-oil is a product of the distillation of oil or petroleum products sold as an additive in the diesel fraction and as a kind of fuel for boilerhouses and trucks.

In areas with a cold climate, the issue is which fuel is suitable according to this area for its best storage, transportation and operation. To determine the fuel pumping quality under refrigeration we have distinguished a number of indicators: setting point (Tz), cloud point (Tp), filtration temperature limit (Tf).

The aim of this work is the experimental determination of the low-temperature properties of samples of gasoil and diesel fuel oil fractions and their comparison for possible transportation, storage and use in places with low temperatures.

Six samples of diesel fuel oil fractions (DF) and gasoil fractions (GF) were taken as an object of study. Operational characteristics were determined for each sample in the research.

The study was carried out using a low-temperature indicator of petroleum products INPN SX-800.

The operation of the device is based on a change in the optical permeability coefficient of diesel fuel oils with a gradual decrease in sample temperature.

The setting point is explained by the content of high molecular weight paraffin hydrocarbons of a normal structure, which primarily precipitate upon cooling [1]. The dependence of low-temperature properties on the molecular weight of hydrocarbons is established: the more hydrocarbons with a high molecular weight the worse the performance of the fuel. This dependence can be shown on the example of reference data for hydrocarbons of the "Alkanes" class, collected in Table 1 [2].

The data on the low-temperature properties of the samples are shown in Table 2.

When analyzing sample №1, the following data were obtained: Tz = -8.3 °C, Tp = -6.8 °C, Tf = -14.2 °C. The indicators are negative; therefore, the sample relates to diesel fuel fractions.

The obtained values of sample №2 are worse in compared to №1. Positive temperatures Tz = 8.3 °C, Tp = 11.2 °C, Tf = 9.5 °C. The sample is a fraction of atmospheric gasoil.

Table 2. Experimental low-temperature properties of gasoil and diesel fuel oil fractions

Sample number	Tp*, °C	Tz**, °C	Tf***, °C
DFC №1	-6.8	-18.3	-14.2
GC №2	11.2	8.3	9.5
GC №3	10.7	11.3	8.8
DFC №4	-17.5	-24.1	-23.5
DFC №5	-23	-28.1	-24.3
GC №6	12.3	12.4	10.9

Table 1. Reference data on the dependence of setting point on the molecular weight of hydrocarbons

Alkane	Tz, °C
n-ethyl-methylethane	-129.72
n-hexane	-95.32
n-heptane	-90.6

Samples №3 are gasoil fractions, as evidenced by their high setting points. Their use is optimally as additives for diesel fuel oil fractions.

Samples №4 has negative setting points. From the results we see that these are diesel fuel oil fractions.

Sample №5 has the best low-temperature characteristics: $T_z = -28.1\text{ }^\circ\text{C}$, $T_p = -23\text{ }^\circ\text{C}$, $T_f = -24.3\text{ }^\circ\text{C}$. To achieve the greatest result, various additives can

be used. The use of this sample as winter fuel is more appropriate.

Sample №6 is the least suitable for use as automotive fuel.

Thus, in the course of this work, the low-temperature parameters of two fractions, diesel fuel oil and gasoil, were experimentally obtained. It was found that the fractions have significant differences in low-temperature properties, which depends on their hydrocarbon composition.

References

1. Ivashkina E.N. // *IFOST 2012 The 7th International Forum on Strategic Technology, 2012.* – V.1. – P.120–123.
2. Frantsina E.V. // *Petroleum and Coal, 2017.* – V.59. – Iss.5. – P.729–735.

CATALYTIC SYNTHESIS OF LACTIDE

A.O. Piven, A.A. Noskova, K.V. Lazarev

Scientific adviser – Candidate of Chemical sciences, Associate Professor T.N. Volgina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, anastasiaapiven@gmail.com

Over the last years, the society is increasingly concerned about global environmental situation which includes plastic pollution. The contamination of the Earth with plastic has a negative impact on life.

The development and appliance of able to decompose polymers under specified conditions is a solution to this problem. Biodegradable polymers are materials that are able to break down into innocuous to the environment compounds during certain natural microbiological and biochemical processes. Polylactide, produced from a lactic acid dimer, is one of the most widespread biopolymers [1].

Due to its biocompatibility and sustainability, lactide-based polymers are used in various areas of life, from the production of short-life servicing goods such as disposable tableware, plastic wrap to medical products, such as surgical sutures, pins and capsules for meds [2]. This polymer is widely used due to its bio-compatibility and ecological safety.

Synthesis of lactide, cyclic lactic acid dimer, is an integral part of the polylactide production. Conditions of that processes, such as pressure, temperature and use of catalyst, heavily affect the quality and properties of the derivable monomer.

The purpose of this work is to synthesize lactide from lactic acid in the presence of silica gel catalyst and to study its structure, composition and purity of the monomer obtained.

Lactide synthesis is executed in three stages and includes concentration and condensation of lactic acid, depolymerisation of lactic acid oligomer and purification of raw lactide.

Lactic acid was concentrated and condensed in Heidolph Laborota 4003 Control rotary evaporator in the presence of silica gel, with a particle size of 1 mm, 2 mol. %. Depolymerisation of the lactic acid oligomer was performed on a direct distillation unit under vacuum of 10 mbar. Purification of raw lactide was performed by recrystallization from ethyl acetate. The experimental conditions are shown in table 1.

The molecular weight of the oligomer was determined by the end-group method. The lactide structure was analyzed by Infrared (IR) spectroscopy. The purity of the monomer was evaluated using gas chromatography. Lactide is a substance existing in the form of two optical isomers: *L*-lactide and *D*-lactide. However, the forms of *meso*-lactide and racemic mixture of *L*, *D*-lactides are also known. Depending on its configuration, the substance has a different melting point (T_m). The T_m for *L*- and *D*-isomers is $96\text{ }^\circ\text{C}$, for racemic mixture and *meso*-form is 125 and $54\text{ }^\circ\text{C}$ respectively.

The investigation of obtained monomer structure (data of IR-spectrum) showed next: the absorption band in the area of $3,000\text{--}2,900\text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of C–H bonds in the sample, the inten-

Table 1. Parameters of lactide synthesis from lactic acid

Stage	Temperature, °C	Pressure, mbar	Time, h
Concentration	150	1,000	0.3
Condensation	150–180	100	2
Depolymerisation	170–210	10	0.5

sive absorption band in the area of $1,700\text{ cm}^{-1}$ indicates the presence of a C=O bond and the presence of bands in the area of $1,450\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ characterizes the C–O– bond.

Studies showed that the obtained raw monomer with a melting point within $85\text{--}90^\circ\text{C}$ was a mixture of monomers. The chromatographic analysis revealed that in addition to lactides, the derived sample contained other derivatives (Table 2), such as lactic acid, meso-lactide and trace impurities of lactic acid oligomers.

References

1. *Cheolho Lee and Sungyeap Hong. AccessAn Overview of the Synthesis and Synthetic Mechanism of Poly (Lactic acid) // Modern Chemistry & Applications, 2014.– V.2.– Iss.4.– P.1–5.*
2. *Z. Tahmasebi Birgani, B. J. Klotz, C. A. Van Blitterswijk, P. Habibovic. Poly(lactic acid) microspheres for local delivery of bioinorganics for applications in bone regeneration // Advanced Biomaterials and Devices in Medicine, 2014.– V.1.– P.1–10.*

SILVER(I) COMPLEXES WITH A PYRIMIDINE LIGAND: SMART FLUOROPHORES

N.A. Shekhovtsov

Scientific adviser – PhD K.A. Vinogradova

Linguist – PhD M.B. Bushuev

Novosibirsk State University

630090, Russia, Novosibirsk, Pirogova str., 2

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry

630090, Russia, Novosibirsk, Akad. Lavrentiev Ave., 3, shna1998@mail.ru

Silver(I) complexes are a theme of interest as luminescent compounds with a wide range of photophysical and photochemical properties. Sensitivity of silver(I) complexes to such external stimuli as solvent vapors, mechanical grinding and temperature makes them appealing candidates for the design of smart luminescent materials and OLEDs exhibiting tunable emission properties [1]. Various relaxation mechanisms of the excited states have been established for silver(I) complexes, e.g. fluorescence, phosphorescence, TADF. In comparison with other types of emission sensitivity to external stimuli, the excitation wavelength dependent

Table 2. The gas chromatography results of raw and purified lactide

Substance	Concentration, % (wt.)	
	Raw lactide	Purified lactide
Lactic acid	0.000543	0.000007
Lactic acid dimer	0.010	0.00003
<i>meso</i> -lactide	19.740	2.722
<i>L-/D-</i> lactide	79.682	97.231
Lactic acid oligomers	0.567457	0.046962

The yield of raw lactide was about 80% (wt.) under experimental conditions and that of pure lactide in terms of raw lactide was 22–26% (wt.). After purification the melting point of lactide increase to 95°C and its quality is greatly improved. According to the table 2 in the purified lactide, the content of lactic acid, its linear dimer, *meso*-lactide and lactic acid oligomers of different molecular weights becomes significantly lower than in raw lactide.

photoluminescence is a rare property for silver(I) complexes. The aim of this research is to synthesize silver(I) complexes with 2-amino-4-phenyl-6-methylpyrimidine (L) and to study photoluminescence of L and the complexes at different excitation wavelengths and temperatures.

Silver(I) complexes with 2-amino-4-phenyl-6-methylpyrimidine ligand (L), $[\text{Ag}_3\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_{0.55}(\text{NO}_3)_3]_n$ (**1**) and $[\text{Ag}_2\text{L}_2(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2]$ (**2**), have been synthesized and structurally characterized (Fig. 1). According to single crystal X-ray diffraction, the complex **1** is a 3D coordination polymer. The structure reveals two

independent L molecules coordinated to silver atoms via N¹ and N³ atoms of pyrimidine units. The complex **2** is binuclear due to the bridging function of NO₃⁻ anions.

Photophysical properties of L and the complexes **1** and **2** have been investigated both experimentally in the solid state and theoretically. L demonstrates dual fluorescence: a high energy band at 375 nm is the emission of a monomer L while a low-energy band at 450 nm is the emission of a tautomeric dimer, L₂-imino, formed in the excited state double proton transfer (ESDPT) process. In the solid state the complexes **1** and **2** exhibit intriguing temperature- and excitation wavelength dependent photoluminescence as a result of interplay of three emission mechanisms (hereafter abbreviated as A, B and C

for the complex **1**; A', B' and C' for the complex **2**). The spectroscopic and computational results reveal that these emission mechanisms can be assigned to metal + nitrate anion to ligand L charge transfer phosphorescence (mechanisms A and A'); excimer ¹π-π* fluorescence (mechanism B), fluorescence of L₂-imino dimeric units formed due to ESDPT (mechanism B') and ligand-centered ¹π-π*/¹n-π* fluorescence (mechanisms C and C'). The luminescence of the complex **1** at λ_{ex} = 340 nm shows reversible thermochromic behavior, the emission color dramatically changes from blue-green at 77 K to yellowish green at 175 K and white at 300 K.

The reported research was funded by the grant of the President of the Russian Federation, №MK-1219.2020.3.

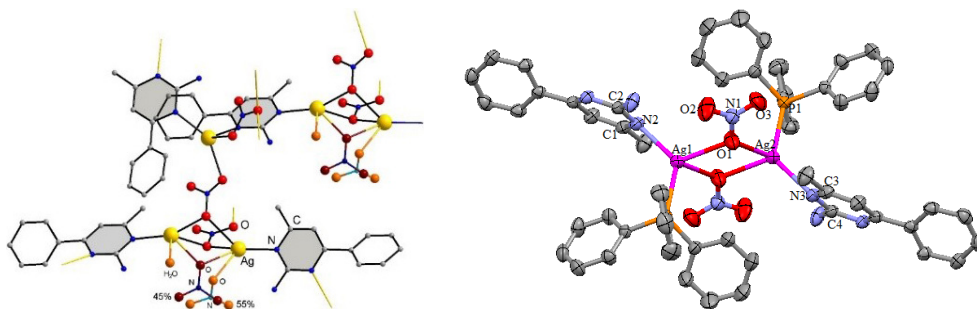


Fig. 1. Crystal structures of the complexes **1** (left) and **2** (right)

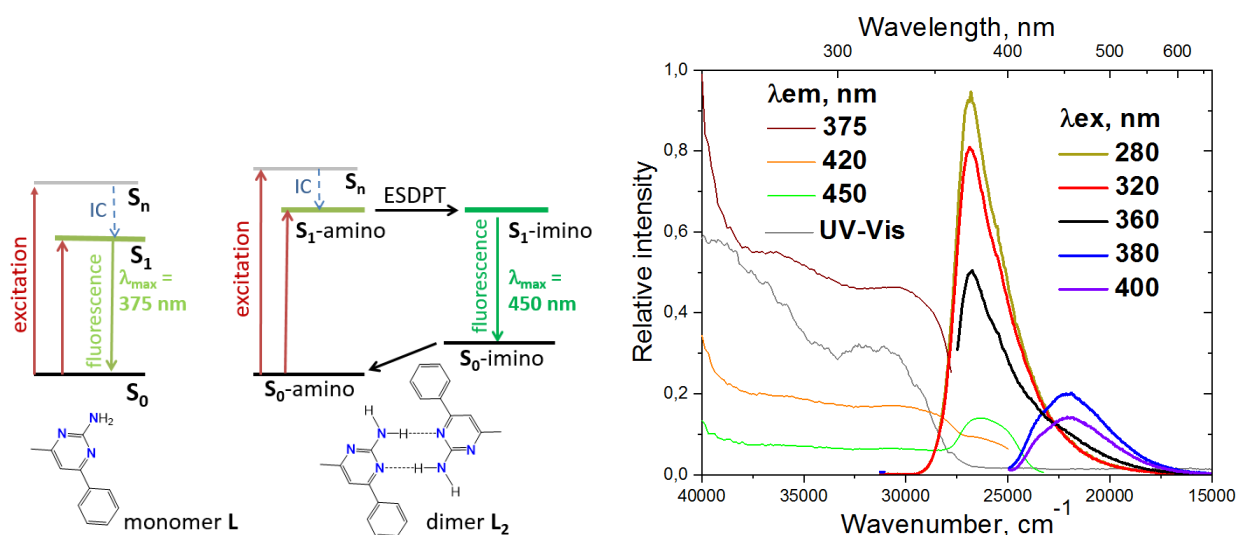


Fig. 2. Photophysical properties of L summarized in a simplified energy level diagram (left); excitation and emission spectra of L at 300 K (right)

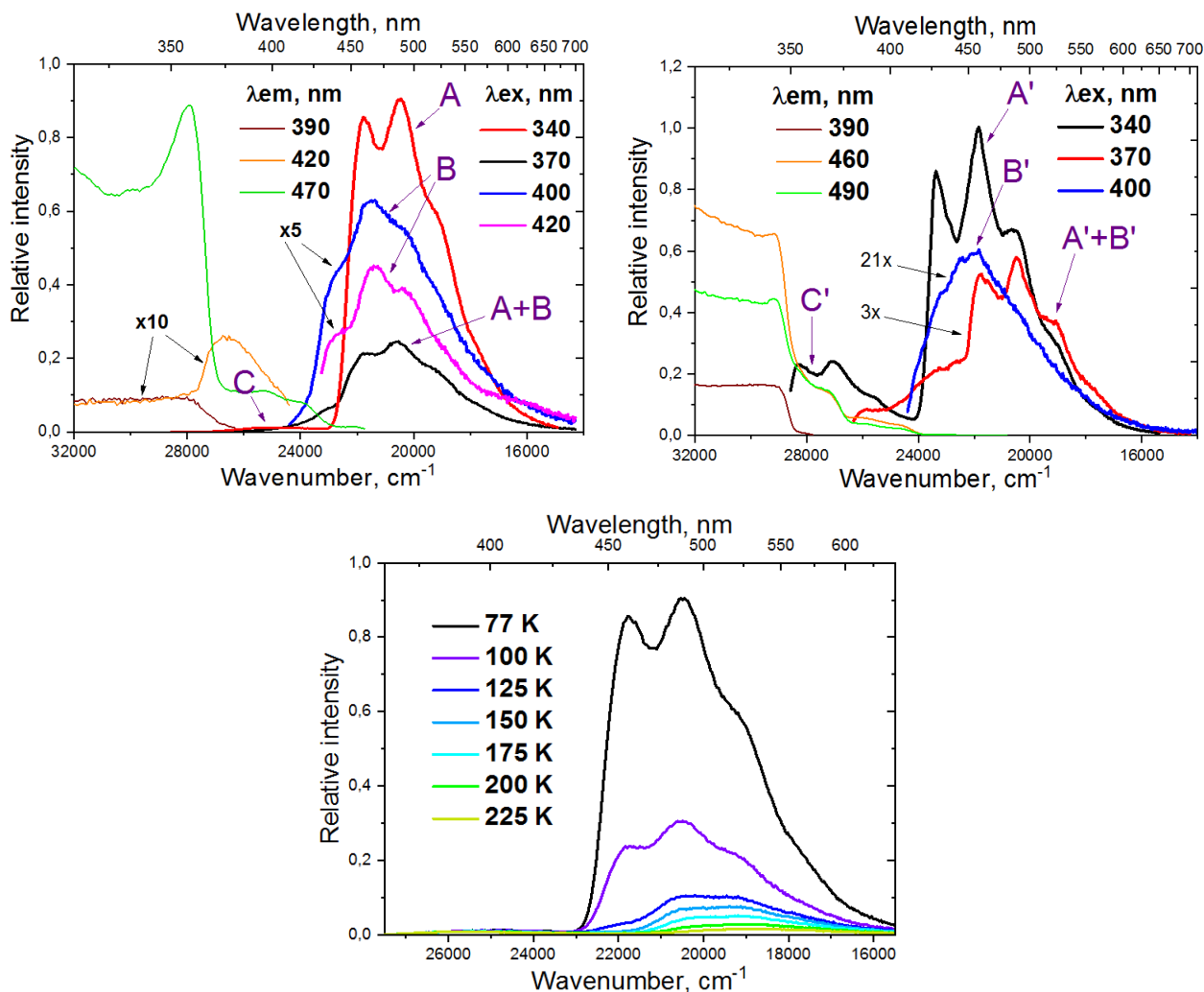


Fig. 3. Excitation and emission spectra of **1** (left) and **2** (middle) at 300 K; temperature dependence of the emission spectrum of **1** (right)

References

1. Romanov A.S., Jones S., Yang L., Conaghan P.J., Di D., Linnolahti M., Credington D., Bochmann M. // *Adv. Optical Mater.*, 2018.– №1801347.

BIODIESEL – PETROLEUM DIESEL – KEROSENE BLENDS CHARACTERISTICS ANALYSIS

D.V. Sosnina, N.E. Belozertseva

Scientific supervisor – PhD-student N.E. Belozertseva

Linguistic advisor – PhD-student N.E. Belozertseva

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, dariasosna@mail.ru

The search for alternative sources of energy and fuel that are renewable and environmentally friendly is currently becoming the most urgent task.

Biodiesel fuel (BioDF) is a new environmentally friendly and the most promising of the existing alternative fuels [1]. The main advantage of BioDF

is the possibility of using it not only in its pure form, but also as a blend component of petroleum diesel fuels (DF) [2].

At the same time, unsatisfactory low-temperature properties are a significant drawback of BioDF, which can be improved by mixing with depressant

Table 1. Physicochemical properties of DF/BioDF blends

DF/BioDF blends	ρ at 15 °C, kg/m ³	Viscosity at 20 °C		Viscosity at 40 °C	
		μ , MPa·s	ν , mm ² /s	μ , MPa·s	ν , mm ² /s
95/5	838.90	4.37	5.23	2.79	3.39
90/10	840.30	4.39	5.23	2.68	3.24
85/15	845.50	3.86	4.57	3.36	4.04
80/20	863.20	4.49	5.23	3.27	3.85

Table 2. Physicochemical properties of DF/BioDF/Kerosene blends

DF/BioDF/Kerosene blend	ρ at 15 °C, kg/m ³	Viscosity at 20 °C		Viscosity at 40 °C	
		μ , MPa·s	ν , mm ² /s	μ , MPa·s	ν , mm ² /s
90/5/5	836.90	4.30	5.15	2.71	3.29
85/10/5	840.00	4.90	5.86	2.99	3.63
80/15/5	848.20	3.71	4.38	2.46	2.95
75/20/5	847.40	4.19	4.95	2.64	3.17

Table 3. Low temperature properties of DF/BioDF and DF/BioDF/Kerosene blends

DF/BioDF blends	Cloud point	Pour point	DF/BioDF/Kerosene blends	Cloud point	Pour point
	°C			°C	
95/5	-4	-26	90/5/5	-5	-20
90/10	-3	-27	85/10/5	-5	-17
85/15	-3	-13	80/15/5	-5	-14
80/20	-3	-19	75/20/5	-4	-13

additives or components that have good low-temperature properties (light fractions, kerosene, etc.).

The purpose of the work is to study the feasibility of using kerosene as a low-temperature additive for DF/BioDF blends with BioDF content in the mixture from 5 to 20% vol.

To achieve this goal, we compare the properties of DF/BioDF/Kerosene blends with the properties of DF/BioDF blends.

For the prepared blends, the density (ρ) at 15 °C, dynamic (μ) and kinematic (ν) viscosity at 20 and 40 °C were determined, the results are presented in Tables 1, 2.

From the results presented in Table 1, it can be seen that with an increase in the content of BioDF, the density of the blends increases, the minimum viscosity is observed for a blend with a BioDF content of 15% vol.

Based on the results presented in Table 2, we can conclude that the addition of kerosene to DF/BioDF blends on average leads to a decrease in the density and viscosity of blends, which is associated with lower values of these parameters for the kerosene fraction.

An increase in the content of BioDF leads to a deterioration in the low-temperature properties of blends. In addition, the results presented in Table 3 show that the addition of kerosene to DF/BioDF blends leads to a slight decrease in cloud point of blends, but adversely affects pour point. This effect is explained by the content of oxygen-containing compounds in BioDF, which, interacting with kerosene, form substances with unsatisfactory low-temperature properties.

Thus, the addition of kerosene to DF/BioDF blends is not an effective and rational way to improve low-temperature properties.

References

1. *Tambulova O.V., Vaskan P.Ya., Slizkaya A.V., Khaiikyan V.L., Kustov A.V., Sapunov V.N. // Advances in chemistry and chemical technology, 2009. – V.XXII. – №6. – P.7–10 (in Russ.).*
2. *Belozertseva N.E., Bogdanov I.A., Altynov A.A., Balzhanova A.T., Belinskaya N.S., Kirgina M.V. // News of universities. Applied Chemistry and Biotechnology, 2020. – V.10. – №1. – P.114–123 (in Russ.).*

SELECTION THE OPTIMAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS FOR THE PROCESSING OF STABLE GAS CONDENSATE INTO GASOLINE COMPONENTS ON ZEOLITE

A.M. Temirbolat, A.A. Altynov
Scientific supervisor – PhD-student A.A. Altynov
Linguistic advisor – PhD-student A.A. Altynov

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aset_temirbolat@mail.ru*

The production of commercial automobile gasoline in accordance with the requirements of regulatory documents is the main task of any leading producer of petroleum products.

Automobile gasoline is regulated by a number of indicators: octane number by research and motor methods (RON and MON); saturated vapor pressure; density; content of olefins, aromatic hydrocarbons, benzene, etc.

The most significant indicators are RON, MON, and benzene content [1]. Today, it is important to obtain high-octane components of gasoline from non-traditional feedstock by processing on the zeolite catalysts [2].

The experiment was carried out on a laboratory catalytic unit using a zeolite catalyst of the KN-30 brand.

Using the Compounding software package, the characteristics of the feedstock stable gas condensate (table 2) and the products (Pr) obtained during the tests (table 3) were calculated, based on the results of chromatographic analysis.

Table 3 shows a strict dependence of the increase in RON and MON, as well as the content of benzene in zeoforming products with an increase in the process temperature. Analyzing the effect of the process pressure – the highest value of the RON, MON, as well as the lowest content of benzene is observed at a pressure of 0.35 MPa (average pressure).

Similar trends are observed for the feedstock space velocity – the maximum value of RON, MON, and the minimum content of benzene is achieved at the average feedstock space velocity (3 h⁻¹). Thus,

Table 1. Conditions for laboratory testing

Conditions	Pr 1	Pr 2	Pr 3	Pr 4	Pr 5	Pr 6	Pr 7	Pr 8	Pr 9	
T, °C	325	350	375						400	425
P, MPa	0.25					0.35	0.45	0.25		
V, h ⁻¹	2			3	4	2				

Table 2. Characteristics of stable gas condensate

Characteristic	Value
RON	67.2
MON	64.0
Benzene content, % vol.	0.17

Laboratory tests were performed with variations in process technological parameters such as temperature (T), pressure (P) and volume feed rate (V). The full process conditions are shown in table 1.

in contrast to the temperature (direct dependence), the dependence of the main indicators of the quality of zeoformats on the pressure and feedstock space velocity has an extreme. It is optimal to perform zeoforming of stable gas condensate at average temperature, pressure and feedstock space velocity.

From the point of view of involvement in the production of automobile gasoline, the most preferred products are products №4 and №6 (the lowest content of benzene at high RON and MON).

Based on the obtained results, it can be concluded that the zeoforming of stable gas conden-

Table 3. Characteristics of zeoforming products

Characteristic	Pr 1	Pr 2	Pr 3	Pr 4	Pr 5	Pr 6	Pr 7	Pr 8	Pr 9
RON	73.7	81.7	85.1	84.2	83.1	87.4	76.5	87.6	93.0
MON	70.4	77.2	79.9	79.7	78.8	82.6	71.8	81.9	86.5
Benzene content, % vol.	0.25	0.63	1.42	0.06	0.07	0.06	0.60	2.67	3.92

sate for the purpose of production commercial gasoline components is most appropriate for the following technological parameters: 1) $T=375\text{ }^{\circ}\text{C}$,

$P=0.25\text{ MPa}$, $V=3\text{ h}^{-1}$ (Product №4); 2) $T=375\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0.35\text{ MPa}$, $V=2\text{ h}^{-1}$ (Product №6).

References

1. USS 32513-2013 "Automotive fuels. Unleaded petrol. Specifications". – M.: Standardinform, 2014. – P.16.
2. Altynov A.A., Bogdanov I., Kirgina M.V. Study of the possibility of using stable gas condensate as a component of automobile gasolines //

Problems of Geology and Subsurface Development: Proceedings of the 22th International Scientific Symposium of students, Postgraduates and young Scientists Part II / Tomsk Polytechnic University. – Tomsk: TPU Publishing House, 2018. – P.369–370.

SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDES FOR NUCLEAR FUEL IN LOW-TEMPERATURE PLASMA

A.E. Tikhonov

Scientific adviser – assistant lecturer I.Yu. Novoselov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, aet13@tpu.ru

Ceramic nuclear fuel made of uranium dioxide has a number of significant drawbacks: low thermal conductivity, high brittleness, tendency to crack, a rather short cycle of use, and a limited resource of the uranium-235 isotope [1]. This has caused a slowdown in recent years in the development of nuclear energy in a number of countries.

A promising trend today is the creation of dispersion nuclear fuel, which is characterized by the absence of contacts between particles of fissile material due to their uniform distribution in the matrix and has the following advantages: high thermal conductivity and good mechanical properties, more complete fissile material burn, high radiation resistance and strength, localization of fission products in matrix [2].

Common disadvantages of the technologies used to obtain complex oxide compositions from solutions (usually nitric-acid) are: multi-staging, high cost of processing raw materials, inhomogeneous phase distribution, the need to use much chemicals.

At the same time, the technology of synthesis of oxides in air plasma has the following advantages: one-staging, homogeneous distribution of phases with a given stoichiometric composition, the ability to actively influence the size and morphology of particles [3, 4].

It should be noted that the processing of nitric-acid solutions in plasma is quite expensive. To reduce energy consumption, it needs to add any organic component into the solutions, which, when

oxidizing in the air plasma, creates additional energy, allowing to increase the consumption of the processed solution and, thus, increase the yield of the target product.

The work represents carried out thermodynamic modeling of plasmachemical synthesis of complex oxide compositions from water-organic nitrate solutions (WONS), consisting of fissile material (inclusion) and matrix. Uranium dioxide was considered as a fissile inclusion, and magnesium oxide as the matrix material, acetone were used as organic component. The proportion of fuel inclusion in the target complex oxide composition was selected within the range of 95%–85%, the proportion of the matrix within 5%–15%.

Based on the modeling results, the optimal WONS based on uranyl nitrate, magnesium nitrate and acetone were calculated, and the optimal modes (WONS–air ratios) of the WONS plasma treatment were calculated. It was shown that with an excess of air, non-target products (UO_3 , U_3O_8 , U_4O_9) are formed from the initial solutions, with a deficiency of air – products of incomplete thermal decomposition of hydrocarbons in WONS (soot). It was shown that the optimal air fraction varied in the range of 69%–71%.

The results of the studies can be used to calculate the plasmachemical synthesis of complex oxide compositions for dispersion nuclear fuel.

This work was financially supported by the Russian Science Foundation (project 18-19-00136).

References

1. Skorov D.M., Bychkov Yu.F., Dashkovsky A.M. *Reactor material science.*— Moscow: Atomizdat, 1979.— 344 p.
2. Alexeyev S.V., Zaytsev V.A., Tolstoukhov S.S. *Dispersion nuclear fuel.*— Moscow: Tekhnosfera, 2015.— 248 p.
3. Kosmachev P.V., Vlasov V.A., Skripnikova N.K. // *Russian Physics Journal*, 2017.— V.60.— №2.— P.46–50.
4. Novoselov I.Yu., Karengin A.G., Shamanin I.V., Alyukov E.S. *Plasmachemical synthesis of nanosized powders of yttria and zirconia from dispersed water-salt-organic mixtures* // *Polzunoskiy vestnik*, 2017.— V.1.— №3.— P.142–148.

ALKYLATED VERDAZYL AS INITIATORS FOR CONTROLLED/LIVING POLYMERIZATION

D.E. Votkina, P.V. Petunin

Scientific adviser – associate professor, PhD P.S. Postnikov

National Research Tomsk Polytechnic University

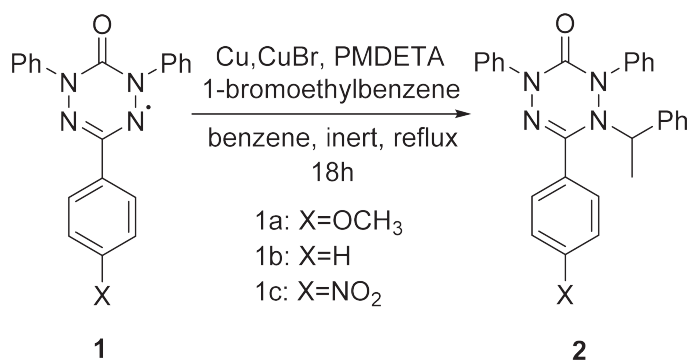
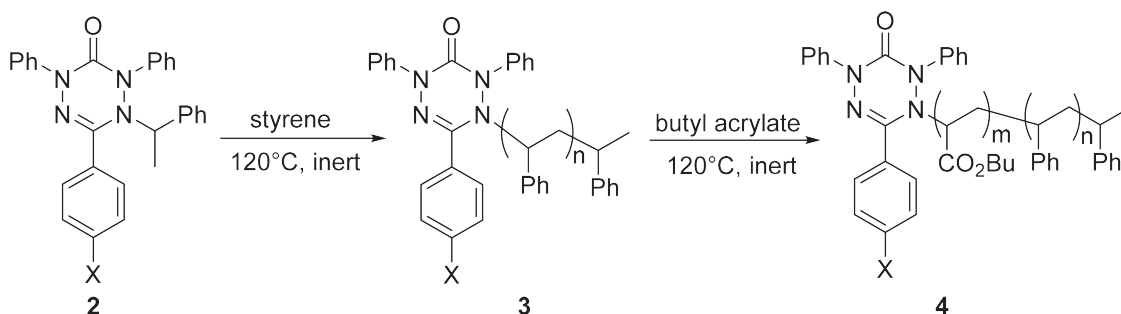
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, dvotkina@mail.ru

Nowadays, the controlled living polymerization has drawn much attraction in the field of preparation and design of novel polymer materials. The widespread applicability of living radical polymerization is explained by the broad opportunities in the preparation of polymers with the precise control of molecular weight and narrow molecular weight distribution. To date, nitroxides are the most effective and well-studied initiators for the initiation of polymerization. They allow synthesizing a polymer with desired properties as well as carrying out the polymerization at mild conditions [1, 2]. At the same time, other types of radicals have been studied poorly that offers opportunities for search new initiators for controlled/living polymerization.

We focused on 6-oxoverdazyls that have the same high stability as nitroxides at storage and during the polymerization process [3]. In addition, the presence of three aromatic substituents in the structure of the molecule allows us to finely tune the properties of initiators by electronic and steric effects influence.

Thus, the aim of this research is the preparation and evaluation of alkylated verdazyl radicals **2** as initiators of controlled living polymerization. First, radicals **1** were synthesized according to our recently developed pathway [4]. Further, alkylated verdazyls **2** with electron-donating and electron-withdrawing groups (scheme 1) were obtained taking into account method of alkoxyamines synthesis [5].

The next step is the implementation of initiators **2a–c** in thermal polymerization of styrene. As a result, it was found that the polymerization is con-

Scheme 1. Synthesis of alkylated 6-oxoverdazyls **2**Scheme 2. Polymerization with initiators **2**

trolled in the case of all three alkyl verdazyls. To study living character of the process, macroinitiator **3** was used for butyl acrylate polymerization. As a result, co-polymer **4** was obtained.

To sum up, the principal possibility of using alkylated verdazyl radicals as initiators for controlled living polymerization was shown. It was found that

nature of C3-substituents does not effect on polymerization results. Further, we plan to vary monomer applied as well as to perform photoinduced polymerization.

The reported study was funded by State Project “Science” №WSWW-2020-0011.

References

1. Gimes D. (Ed.). *Nitroxide mediated polymerization: from fundamentals to applications in materials science, 2016– 19.*– Royal Society of Chemistry.
2. Postnikov P., et.al., *Unprecedented plasmon-induced nitroxide-mediated polymerization (PI-NMP): a method for preparation of functional surfaces. Journal of Materials Chemistry A, 2019.*– 7(20).– 12414-12419.
3. Rayner G., et.al., *A comparison of verdazyl radicals modified at the 3-position as mediators in the living radical polymerisation of styrene and n-butyl acrylate, Polymer Chemistry, 2012.*– 3(8).– 2254–2260.
4. Petunin P.V. et.al. *Oxidative addition of verdazyl halogenides to Pd(PPh 3)4. New Journal of Chemistry, 2019.*– 43(38).– 15293–15301.
5. Matyjaszewski K., et.al., *Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization, Macromolecules, 1998.*– 31(17).– 5955–5957.

THE STUDY OF FEEDSTOCK AND PRODUCTS OF CATALYTIC CRACKING AND HYDROCRACKING

E.K. Vymyatnin, A.A. Oreshina

Research advisor – professor E.D. Ivanchina

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, EKVT70@gmail.com, sasha.oreshina.94@mail.ru

Today, there are many advanced oil refining processes, but the main ones and the most common are catalytic cracking (CC) and hydrocracking (HC), due to their technological flexibility and

versatility [1]. Hydrocracking is essentially a type of catalytic cracking carried out in a hydrogen environment. The main advantage of hydrocracking over catalytic cracking is the production of more

Table 1. Feedstock density and molecular weight

Hydrocracking				Catalytic cracking			
UH-1	MW	g/mol	256.2	SD-1	MW	g/mol	142.3
	Den	g/cm ³	808.5		Den	g/cm ³	946.0
UH-2	MW	g/mol	221.8	SD-2	MW	g/mol	149.2
	Den	g/cm ³	826.9		Den	g/cm ³	969.3
UH-3	MW	g/mol	233.1	UG-1	MW	g/mol	96.0
	Den	g/cm ³	790.4		Den	g/cm ³	758.2
SD 200-360	MW	g/mol	241.8	UG-2	MW	g/mol	98.6
	Den	g/cm ³	825.2		Den	g/cm ³	761.1
2nd line feed	MW	g/mol	315.7	feed 1	MW	g/mol	341.3
	Den	g/cm ³	906.7		Den	g/cm ³	892.7
2nd stage feed	MW	g/mol	367.6	feed 2	MW	g/mol	342.1
	Den	g/cm ³	836.2		Den	g/cm ³	889.9
1st line feed	MW	g/mol	357.7	feed 3	MW	g/mol	338.5
	Den	g/cm ³	914.5		Den	g/cm ³	890.6

here Den – density; UH – unstable hydrogenate; SD – summer diesel; UG – unstable gasoline

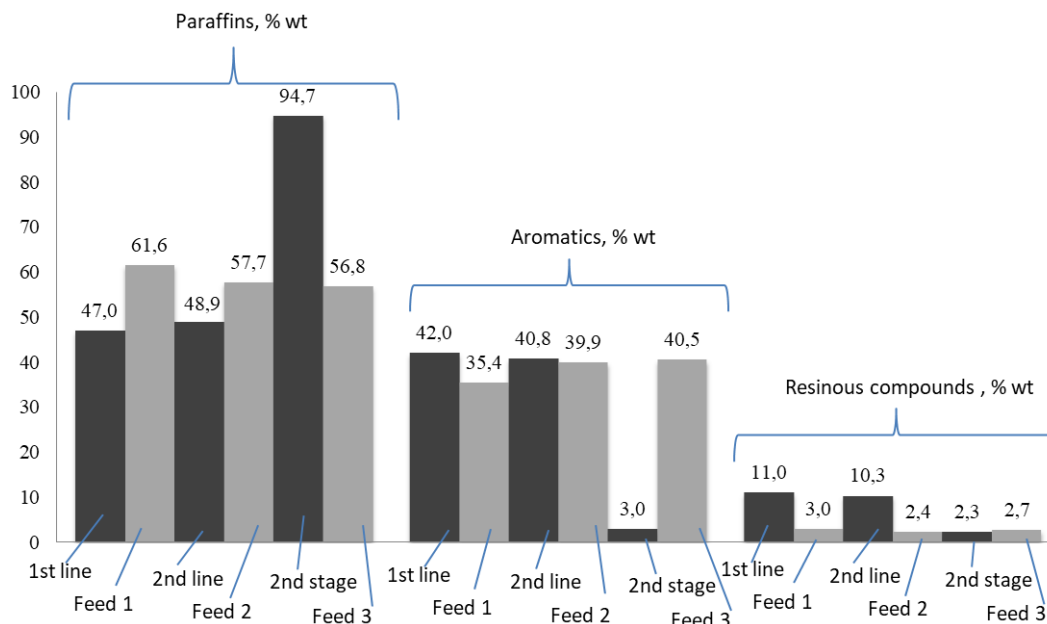


Fig. 1. Comparative chart of the CC and HC feedstock group composition analysis results

hydrogen-rich products due to the hydrogenation and saturation of aromatic rings [2]. In addition, hydrotreating takes place during the process, primarily removes sulfur and nitrogen. Also, in the hydrocracking process there is no loss of carbon caused by its deposition on the catalyst, which is typical for catalytic cracking [2].

The aim of this work is to compare the effectiveness of hydrocracking and catalytic cracking processes by studying the features of its feedstock and products.

Figure 1 shows the group composition determination results of CC (Feed 1, 2, 3) and HC (1st, 2nd line, 2nd stage) feedstock samples. Data was obtained by silica gel column chromatography. In addition the group composition of the products of these processes was determined. The group composition of two unstable gasoline samples was determined by gas chromatography. The average content

of aromatics – 43.26 % wt., olefines – 17.59 % wt. and paraffins – 39.15 % wt.

Table 2 presents the the molecular weight (MW) of the processes feedstock and products determined by cryoscopy, as well as their density measured by a Stabinger viscometer Anton Paar SVM3000.

The data on feedstock and products MW, density and group composition allows to estimate processes effectiveness.

In addition, the CC and HC feedstock and products sulfur content was determined using the energy-dispersive sulfur analyzer Spectroscan SL, which made it possible to estimate the effectiveness of the hydrotreating reactions of the HC process.

In the future, the data obtained in this study will be used to improve the HC and CC processes predictive models, which will become the basis of computer programs allowing to calculate the target products yield and monitor the catalyst activity.

References

1. Speight J.G. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. Oxford: Gulf Professional Publishing, Elsevier, 2011.– 806 pages.
2. Haitham M.S. Lababidi, Dduha Chedadeh, Ri-azi M.R. et al. Prediction of product quality for catalytic hydrocracking of vacuum gas oil. // *Fuel*, 2011.– V.90.– №2.– P.719–727.

STUDY OF THE THERMAL CONVERSION OF HEAVY PARAFFINIC OIL IN THE PRESENCE OF AN ADDITIVE BASED ON FERROSPHERES OF ENERGY ASHES

A.E. Zabanova^{1,2}

Scientific advisers – candidate of chemical sciences, associate professor, E.V. Beshagina¹;
candidate of chemical sciences, senior researcher, M.A. Kopytov²

¹National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue, ayuna.zabanova@mail.ru

²Institute of Petroleum Chemistry
634055, Russia, Tomsk, 4 Academic Avenue

Stocks of light and medium oil are rapidly declining, and now some oil refineries are faced with the need for heavy oil refining processes.

Resins and asphaltenes are high molecular weight components of heavy hydrocarbon feedstocks, they play an important role, largely determining its physicochemical properties.

Purpose of the research: Investigation of the thermal conversion of heavy paraffin oil in the presence of an additive based on ferrospheres (FS) of energy ashes.

Object of study: Fuel oil of heavy paraffinic oil from the Zuunbayan field (Mongolia) with a high resin content and solid paraffins.

As additives, we used magnetic fractions of ferrospheres, mainly consisting of magnetite. We chose the ferrospheres because they contain iron oxides, which can act as initiating or catalytic additives depending on the conditions [1]. In addition, ferrospheres are affordable and cheap raw materials, which are significantly cheaper than most heterogeneous catalytic systems. Also, the use of ferrospheres allows to partially solve the problem of utilization of ashes of thermal power plants.

Thermolysis was carried out in a tube furnace at a temperature of 450 °C for 2 hours.

The material composition was determined to obtain ideas about the transformations of fuel oil components during thermolysis (Fig. 1).

In the process of thermolysis of fuel oil with the addition of ferrospheres, the yield of tar in prod-

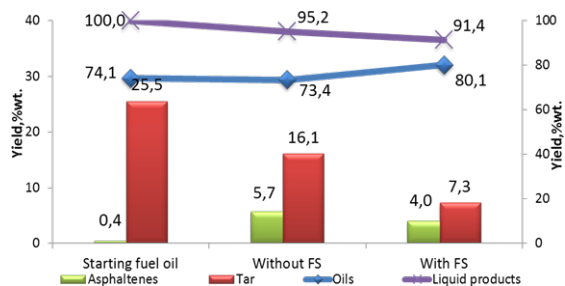


Fig. 1. The material composition of thermolysis products

ucts decreases by more than 2 times in comparison with thermolysis products without ferrospheres and by almost 3.5 times in comparison with the initial fuel oil. The addition of ferrospheres allows one and a half times to reduce the yield of asphaltenes and increase the yield of oils by 6 % wt.

Figure 2 shows the fractional composition of thermolysis products in terms of the feedstock. In the resulting products, the yield of gasoline fractions is 6.4 % wt. and 2.7 % wt., diesel – 21.6 % wt. and 24.2 % wt. for thermolysis products obtained without FS and in the presence of FS, respectively.

The introduction of FS does not significantly affect the overall yield of fuel fractions, but in this case, the content of tar-asphaltene components in the thermolysis products decreases and the total yield of hydrocarbon components increases from 73.4 to 80.1 % wt. (see oil output in Fig. 1). The proportion of hydrocarbon components increases due to fractions with a boiling point of more than 360 °C.

Changes in the material composition have a positive effect on such consumer qualities of the products [2] as viscosity, because the presence of resinous asphaltene components and hard paraffins affect these indicators.

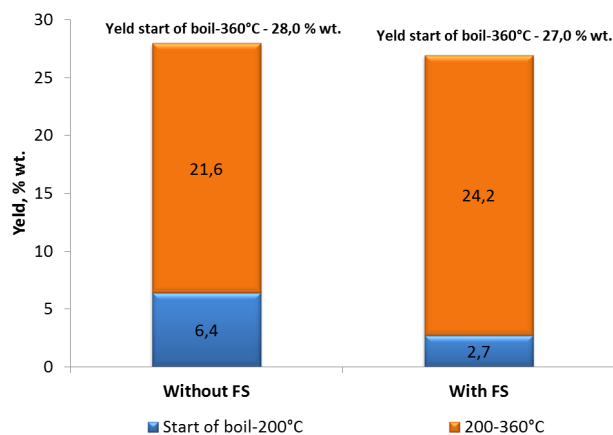


Fig. 2. Fractional composition of thermolysis products

References

1. *Kopytov M.A. and others. Thermal cracking of fuel oil in the presence of magnetic fractions of energy ash microspheres // News of the Tomsk Polytechnic University. Geo-resource engineering, 2009.– V.315.– №3.*
2. *Myachygin A.N. Ways and methods of reducing the viscosity of oil, 2011.*

Секция 8 | Химическая технология полимерных материалов

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИИМИД-N-ОКТИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ ROMP

А.С. Акимов, Д.А. Федотова

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dashafeedotova@gmail.com*

В современном мире полимерные материалы – это важные, и в большинстве случаев незаменимые, составляющие в различных областях деятельности человека. К настоящему времени известно множество полимерных материалов с различными свойствами и характеристиками. Так, например, полимеры на основе норборнена с различными типами заместителей применяются все больше из-за своих уникальных свойств. Подобные полимеры имеют достаточно хорошую механическую прочность, отличные диэлектрические свойства, а также могут быть использованы для производства различных композиционных материалов [1].

В дополнение к вышеперечисленным достоинствам нужно отметить, что одним из наиболее важных критериев является малые затраты при получении полимеров. Помимо этого, полимеры на основе норборнена, которые содержат в составе аминоксидные группы, могут являться перспективным сырьем для получения биологически активных материалов [2]. С помощью ROMP-полимеризации производных норборнена появляется возможность получить полимеры с такими свойствами как высокая термостойкость и механическая прочность. Полимеры, которые получены данным способом, обладают хорошими адгезионными и электроизоляционными свойствами.

Цель данной работы – это синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата, проведение ROMP-полимеризации и сополимеризации с ди-функциональным мономером.

Процесс получения 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата проводится в две стадии. На первой стадии получают гидрохлорид октилового эфира аминоксусной кислоты

при взаимодействии аминоксусной кислоты и октилового спирта в присутствии тионил хлорида. Выход продукта составил 81% от теоретически возможного. Вторая стадия – синтез мономера – 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата проводили в соответствии с методикой, которая описана в работе [3].

Полимеризацию 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октилацетата проводили в растворе толуола на масляной бане при начальной температуре 60 °С.

Определенное количество мономера растворяли в толуоле при постоянном перемешивании. После этого добавляли раствор катализатора Ховейды-Грabbса II поколения в толуоле. При этом соотношение катализатор : мономер по массе должно составлять 1 : 5000.

Полученную массу нагревали до 60 °С и выдерживали 30 минут. Затем повышали температуру до температуры кипения толуола 110,7 °С и проводили процесс еще в течении 2-х часов. Общее время полимеризации составляло не менее 2,5 часов. После окончания процесса образовавшийся полимер высаживали в избыток гексана и высушивали при комнатной температуре. Для дополнительной очистки от непрореагировавшего мономера и следов катализатора полученный полимер растворяли в хлороформе и высаживали в избыток гексана.

Для улучшения свойств полимера проводим сополимеризацию с ди- и/или три-функциональными мономерами, например, экзо, экзо-N, N'-этилен-ди (норборнен-5, 6-дикарбоксиимидом).

Получаемый шитый полимер должен иметь более высокие показатели и более высокую температуру стеклования. Соплимеризацию 5-норборнен-2,3-дикарбоксиимид-N-октил ацетата

с экзо, экзо-N,N'-этилен-ди(норборнен-5,6-дикарбокси-имидом) проводили в растворе толуола при мольном соотношении мономера к сомономеру 19:1. Сополимеризацию проводили аналогично выше приведенной методики полимеризации мономера. После окончания реакции

сополимер высаживали в избыток гексана и сушили от растворителя.

Далее очищенные полимер и сополимер был исследованы с использованием методов термического анализа и ИК-спектроскопии.

Список литературы

1. Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // *Polymer Chemistry*, 2014.– №52.– P.2477–2501.
2. J. Rule, and J. Moore // *Macromolecules*, 2002.– 35(21).– P.7878–7882.
3. M. Lanier, D. Schade, E. Willems, M. Tsuda, S. Spiering, J. Kalisiak, M. Mercola, J.R. Cashman, // *J. Med. Chem.*, 2011.– V.55.– №2.– P.697–708.

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПОЛИКАПРОЛАКТОНА И ГИДРОКСИАПАТИТА КАК МАТЕРИАЛ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ ПЕРСОНАЛИЗИРОВАННЫХ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ

И.О. Акимченко, Г.Е. Дубиненко, А.Л. Зиновьев
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент, С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, akimchenko.igor@gmail.com

По данным исследования, среди ключевых факторов приобретения инвалидности в мире, заболевания опорно-двигательного аппарата занимают второе место [1]. Заболевания опорно-двигательного аппарата поражают лиц всех возрастных групп во всех регионах мира. Ортопедия традиционно связана с разделом клинической медицины, изучающим повреждения опорно-двигательного аппарата (костей, суставов и т.д.), – с травматологией. Имманентно в состав ортопедии и травматологии входит протезирование. Хирургическая реконструкция, трансплантация и медикаментозная терапия являются текущими вариантами клинического лечения различных нарушений, связанных с тканями, включая разрушение и потерю костной ткани. Однако эти методы лечения имеют серьезные недостатки, такие как сильная боль, риск инфекций, воспаление оперируемого участка, иммунное отторжение, передача вирусных и прионных белков [2]. В последние годы важным направлением развития травматологии стало создание новых биорезорбируемых материалов, способных замещать поврежденные ткани и способствовать их регенерации. Основная цель создания таких материалов заключается в развитии технологий создания трехмерных структур, форма которых в точности повторяет строение поврежденных тканей.

Технологии 3D-печати широко используются благодаря их способности создавать сложные трёхмерные структуры с высокой воспроизводимостью и точностью. Метод FDM печати, заключающийся в нанесении последовательных слоев расплава полимера на подложку согласно цифровой модели, стал одним из наиболее популярных в качестве экономически эффективного способа изготовления деталей с контролируемой пористостью и размерами пор. На сегодняшний день, для печати медицинских изделий методом FDM используется филамент, изготовленный из биорезорбируемых полиэфиров таких как полимолочная кислота (PLA), поликапролактон (PCL), полигликолевая кислота (PGA) и их сополимеры [3]. Существенным фактором, ограничивающим широкое применение метода FDM для печати имплантатов для травматологии и ортопедии, является низкая функциональная активность полимерных имплантатов что затрудняет дифференцировку мезенхимальных стромальных клеток в остеобласты, ограничивая продукцию костной ткани уменьшая прочность фиксации имплантата в костном ложе. Перспективной стратегией решения этой проблемы является использование для печати филамента изготовленного из композиционных материалов на основе биodeградируемых полиэфиров и био-

логически активных наполнителей, таких как фосфаты кальция.

В данной работе была предложена новая методика получения высоконаполненного (до 60 масс. %) композиционного материала на основе PCL и гидроксиапатита смешением раствора PCL в органическом растворителе с высокодисперсным порошком гидроксиапатита в низкоскоростной шаровой мельнице. Из полученного композита был изготовлен филамент для FDM 3D печати и напечатаны опытные образцы. По результатам Рамановской спектроскопии было показано отсутствие остаточных органических растворителей в композицион-

ном материале. Термическая стабильность и кинетика кристаллизации полимерной матрицы оценивалась после каждого этапа термической обработки методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Изменение молекулярно-массового распределения в полимерной матрице оценивали методом гель-проникающей хроматографии. По результатам исследований были предложены оптимальные параметры экструзии филамента и 3D печати, позволяющие обеспечить высокую точность печати, термическую стабильность PCL-матрицы и сохранение её молекулярной структуры.

Список литературы

1. Cooper C. *Global, regional, and national incidence, prevalence, and years lived with disability for 354 diseases and injuries for 195 countries and territories, 1990–2017: a systematic analysis for the Global Burden of Disease Study 2017* // *The Lancet.*, 2018.– V.392.– №10159.– P.1789–1858.
2. Wang H. et al. *Biocompatibility and osteogenesis of biomimetic nano-hydroxyapatite/polyamide composite scaffolds for bone tissue engineering* // *Biomaterials*, 2007.– V.28.– №22.– P.3338–3348.
3. Li X. et al. *3D-printed biopolymers for tissue engineering application* // *International Journal of Polymer Science*, 2014.– V.2014.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ НОВОГО ПРОИЗВОДНОГО ПОЛИАНИЛИНА

А.Н. Андриянова, Л.Р. Латыпова, А.А. Мубаряков
Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Г. Мустафин

Уфимский Институт химии РАН
450054, Россия, г. Уфа, пр. Октября 71

Башкирский государственный университет
4500074, Россия, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32, anastasia.shishkina1993@mail.ru

Наиболее широко изучаемым представителем класса сопряженных полимеров является полианилин (ПАНИ) за счет его многочисленных свойств и возможных областей применения. Для улучшения свойств ПАНИ было получено о-замещенное производное полианилина – поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин] путем окислительной полимеризации мономера в водных растворах разных кислот. Для полученного ряда соединений было установлено влияние допирующего агента на формирование надмолекулярной структуры.

Модификация ПАНИ приводит к образованию неограниченного количества микро- и наноструктур. Такая структурная гибкость и зависимость от изменяемых условий позволяет установить взаимосвязь структура-свойство

наноразмерных материалов и разрабатывать потенциально возможные приложения, адаптированные для различных типов морфологий, в зависимости от необходимых свойств. Следует отметить, что наиболее важное свойство ПАНИ – электропроводность значительным образом зависит от типа образованной надмолекулярной структуры.

Морфология полученных образцов значительно отличается от структуры ПАНИ и ранее изученного поли-2-(1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин (РРА). ПАНИ в классическом представлении обладает фибриллярной структурой, подобно сети. Для производных ПАНИ с алкильными заместителями характерно образование глобулярной надмолекулярной структуры с четко разделенными друг от друга сферами, что было

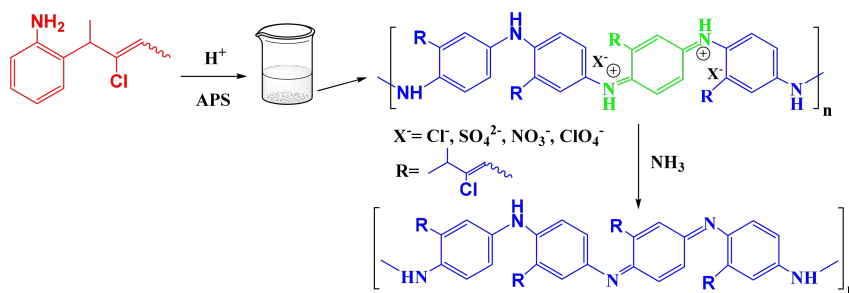


Рис. 1. Поли[2-(2-хлор-1-метилбут-2-ен-1-ил)анилин]

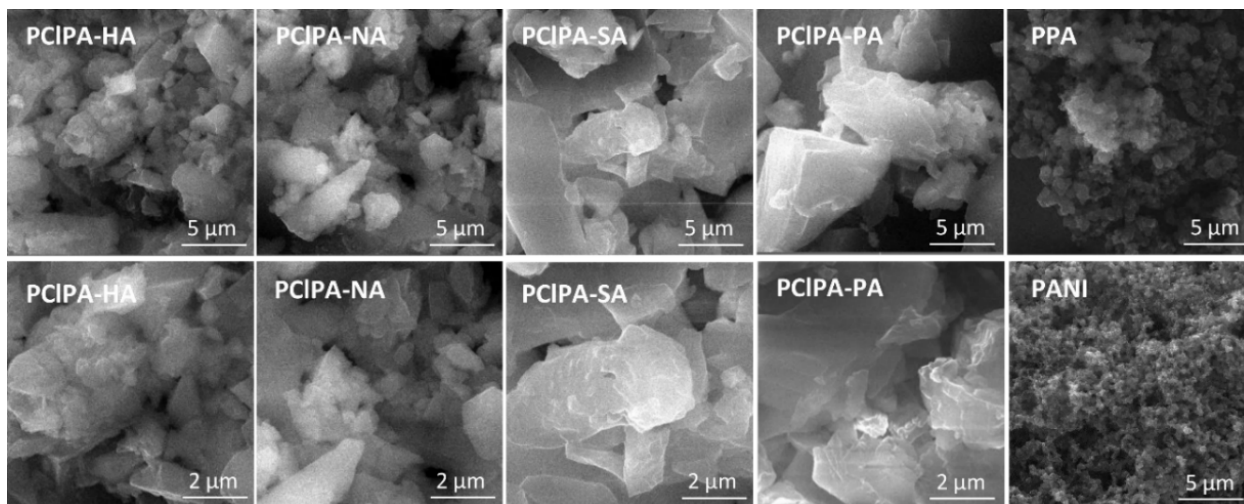


Рис. 2. СЭМ изображения полученных полимеров

продемонстрировано ранее для PPA и в работах других авторов. Исследуемые образцы PCIPA-NA, PCIPA-SA, PCIPA-NA, PCIPA-PA в процессе синтеза сформировали неоднородную иерархическую надмолекулярную структуру. Такое кардинальное отличие от PPA и PANI, вероятно, обусловлено включением атома хлора. Образец PPA и PCIPA-NA, были получены в одинаковых условиях, поэтому выявленные отличия в морфологии, вероятно, связаны с механизмом взаимодействия мономерных единиц. В литературе известны примеры галогенпроизводных PANI, которые обладают иерархической микроструктурой, не характерной для других замещенных аналогов ПАНИ.

Варьирование допирующего агента привело к изменению морфологии образцов. Использо-

вание HCl и HNO₃ способствует формированию наиболее мелкодисперсной структуры, в то время как использование H₂SO₄ и HClO₄ кислот способствует укрупнению образованных агломератов. Таким образом, надмолекулярная структура производных PANI значительным образом зависит от природы заместителя и допирующего агента. Важно отметить, что синтезированный полимер обладает лучшей растворимостью, чем ПАНИ. Кроме того, наличие двойной связи в заместителе делает возможным дальнейшую модификацию полимера.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-90147\19.

Работа выполнена по теме госзадания ААА-А-А19-119020890014-7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕР-БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЯНЫХ БИТУМОВ И МОДИФИЦИРОВАННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Д. Бейсенов

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dmb10@tpu.ru

На сегодняшний день все ещё остается актуальным вопрос о рациональном использовании атактического полипропилена (АПП), побочного продукта производства полипропилена, в силу его свойств, которые не позволяют его использовать в изделиях.

Управляющей компанией ОАО «СИБУР» были проведены промышленные испытания каталитических систем (КС) 4 и 5 поколений на основе титан-магниевого катализатора (ТМК) [1], по результатам которой было принято решение о переходе предприятия на технологический процесс с использованием КС 4-ого поколения с применением ТМК марки Lupx 1010НА. Это привело к увеличению молекулярной массы получаемого полипропилена, а также к увеличению доли изотактической части [2]. Увеличение доли изотактического полипропилена повлияло на качество и свойства атактической части, такие как увеличение адгезии, что повлекло за собой необходимость в исследовании свойств и разработки методов применения данного АПП в композициях в неметаллических защитных покрытиях.

Нами были исследованы: АПП – продукция завода полипропилена ООО «Томскнефтехим», полученная на каталитических системах 4-ого поколения с применением ТМК, а также его окисленные варианты (ОАПП), в реакторе колонного типа барботажем воздуха, при различных температурах (230–280 °С).

В ходе проведения исследования были получены данные о зависимости толщины, твердо-

сти, адгезии и прочности при ударе от выбора используемого образца АПП в составе полимер-битумной композиции (ПБК) при увеличении концентрации полимера от 1 до 15 масс. %.

Для **исходного АПП** при увеличении концентрации полимера в ПБК выявлены увеличение твердости от 0,5 до 0,8 кгс/мм², повышенная адгезия по методу решетчатых надрезов (МРН) – 0 баллов, низкая прочность при ударе в 3–5 см.

Для **ОАПП₂₃₀** при увеличении концентрации полимера в ПБК выявлены уменьшение твердости от 1 до 0,4 кгс/мм², низкие адгезивные свойства по МРН – 3–5 баллов, уменьшение прочности при ударе с 10 до 1 кгс/мм².

Для **ОАПП₂₆₀** при увеличении концентрации полимера в ПБК выявлены уменьшение твердости от 0,3 до 0,1 кгс/мм², адгезия по МРН – 1 балл, низкий показатель прочности при ударе 1 см.

Для **ОАПП₂₈₀** при увеличении концентрации полимера в ПБК выявлены уменьшение твердости от 0,8 до 0,4 кгс/мм², высокие адгезивные свойства по МРН – 0 баллов, уменьшение прочности при ударе с 30 до 5 см.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что после смены каталитической системы АПП приобрел свойства, не позволяющие применить его в качестве защитного покрытия в ПБК. Следовательно, полученные данные подтверждают актуальность и необходимость дальнейшей модификации ОАПП.

Список литературы

1. Ионов А.Р., Дудченко В.К., Трубоченко А.А., Мунтеану Д., Новошинский И.И., Майер Э.А. Промышленные испытания новой модификации титан-магниевого катализатора полимеризации пропилена // Известия ТПУ, 2012. – №3.
2. Майер Э.А., Ионов А.Р., Аркатов О.Л., Зыков В.В., Коваль Е.О., Дудченко В.К. // Пластические массы, 2011. – №11. – С.14–17.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРА ДЛЯ ROMP ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФРАКЦИИ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

А.Г. Бобков

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aptezz@yandex.ru

Перспективными материалами для производства композиций с высокими механическими и температурными характеристиками являются ненасыщенные полимеры, которые содержат норборненовые фрагменты в своей основной цепи.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (ROMP) является эффективным процессом полимеризации для получения макромолекулярных структур с расширенными функциональными возможностями и структурными свойствами. С каждым годом все больше и больше возрастает интерес к полученным с помощью ROMP полимерным структурам с привлекательными свойствами. Одним из преимуществ метода ROMP является полимеризация сильно напряженных циклических мономеров с функциональными группами [1].

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла проводится в присутствии катализаторов Граббса. Катализаторы Граббса третьего поколения в тех реакциях, в которых катализаторы Граббса второго поколения делают процесс быстрым, но неконтролируемым, обеспечивают высокую реакционную способность, а также контролируемую длину полимерной цепи и низкую полидисперсность [2].

Объектом исследования является процесс получения мономера для ROMP полимеризации – диметилового эфира норборнендикарбоновой кислоты. В настоящее время существует

лабораторный способ получения диметилового эфира норборнендикарбоновой кислоты [3]. К недостаткам этого способа можно отнести отсутствие в России производителей исходных реагентов, а именно диметилмалеата и дициклопентадиена.

В данной работе предлагается альтернативный способ получения, а именно синтез мономера из побочных продуктов пиролиза бензина. При этом в качестве диенофила в реакции Дильса-Альдера используется диметилэфир fumarовой кислоты. Это позволит избежать указанных выше недостатков, так как все сырье в данном случае производится в России. Особенностью данного процесса является стадия получения мономера которая включает в себя процесс извлечения циклопентадиена из фракции жидких продуктов пиролиза за счет избирательной реакции.

Первая стадия представляет собой реакцию этерификации fumarовой кислоты с метиловым спиртом. На второй стадии полученный диметилэфир fumarовой кислоты взаимодействует с циклопентадиеном пироконденсата с образованием мономера – 2,3-диметил-5-норборнен-2,3-дикарбоксилата [4]. Реакция получения мономера представлена на рисунке 1.

В зависимости от состава фракции жидких продуктов пиролиза условия проведения диенового синтеза будут меняться.

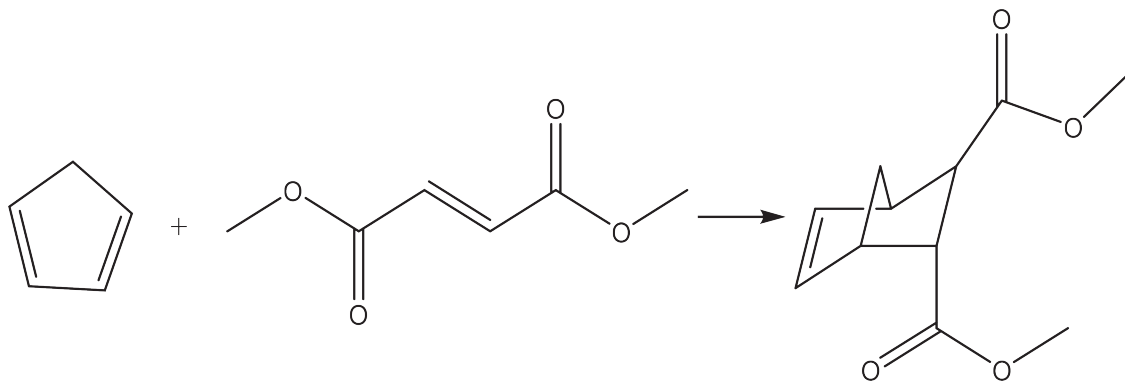


Рис. 1. Реакция получения мономера

Список литературы

1. Sahota N., Ferrence G.M., Lash T.D. // *The Journal of Organic Chemistry*, 2017.– Is.82.– P.9715–9730.
2. Camm K.D., Castro N.M., Liy Y., Czechura P., Snelgrove J.L., Fogg D.E. // *Journal of the American Chemical Society*, 2007.– V.129.– Is.14.– P.4168–4169.
3. Боженкова Г.С. Дисс. ... канд. хим. наук.– Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет.– Томск, 2016.– 125 с.
4. Buchmeiser M.R., Sen S., Unold J., Frey W. // *Angewandte Chemie International Edition*, 2014.– Is.53.– P.1–6.

СРАВНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕР-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВМПЭ С РАЗЛИЧНЫМ ИСХОДНЫМ РАЗМЕРОМ ПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ 3D-ПЕЧАТЬЮ И ГОРЯЧИМ ПРЕССОВАНИЕМ

Д.Г. Буслович^{1,2}, Л.А. Корниенко¹, Ю.В. Донцов²
 Научный руководитель – д.т.н., профессор С.В. Панин^{1,2}

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
 634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, svp@ispms.tsc.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dgb2@tpu.ru

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) имеет особое место среди полимерных материалов благодаря высокой износостойкости, прочности, долговечности и биосовместимостью. Однако ненаполненный СВМПЭ имеет низкий показатель текучести расплава (ПТР), что не позволяет перерабатывать его традиционными методами, а также испытывает значительный износ при длительной эксплуатации, особенно в условиях сухого трения. При этом низкая температура плавления, невысокое значение модуля упругости, а также деформируемость при воздействии на СВМПЭ высоких нагрузок ограничивают его дальнейшее применение в высоконагруженных элементах конструкций, изделиях и узлах трения. На данный момент были предприняты многочисленные попытки для снижения вязкости расплава: добавление полипропилена (ПП) является наиболее эффективным с точки зрения увеличения ПТР, поэтому в данной работе был выбран именно этот наполнитель.

Задачей исследования являлось оценка влияния способа и режимов совмещения компонентов, а также изготовления полимерных композитов на триботехнические и механические свойства, а также формирование надмолекулярной структуры полимер-полимерных композитов на основе СВМПЭ с различным размером

порошка (5–15, 120, 330 мкм) с 20 вес. % полипропилена.

В данной работе были использованы порошки СВМПЭ марки GUR-2122 в виде агломератов 120 мкм с размером частиц 5-10 мкм, GUR-4120 размером частиц 120 мкм и GUR-4022-6 размером частиц 330 мкм. Молекулярная масса обоих типов СВМПЭ составляла 4,2–4,5 млн. угл.ед. В качестве пластифицирующих добавок использован порошок полипропилена марки PP21030 (ПТР=3 г/10 мин.).

Для эффективного совмещения мелких частиц СВМПЭ с крупными частицами полимерных наполнителей дополнительно проводили их экструзионное смешение в двухшнековом экструдере «Rondol» (10 mm Twin Screw Extruders, Microlab). Гранулы со средним размером 3–5 мм получали путем последующей механической рубки экструдата. Объемные заготовки полимерных композитов изготавливали: а) компрессионным спеканием двухкомпонентных порошковых [1]; б) компрессионным спеканием гранулята двухкомпонентных смесей; в) методом FDM (Fused Deposition Modeling) из гранул. Механические характеристики образцов определяли на испытательной машине «Instron 5582» при растяжении образцов в форме двойной лопатки. Износостойкость образцов определяли

по схеме «шар-по-диск» на трибометре CSEM CH2000 [2].

Экструдруемые СВМПЭ композиты, полученные методом горячего прессования гранул и FDM-печати, по механическим и триботехническим характеристикам превосходят композиты, полученные горячим прессованием порошков, что обусловлено более равномерным распределением частиц полипропилена в матрице. СВМПЭ и СВМПЭ+ПП демонстрируют очень разные характеристики трения и износа.

Список литературы

1. Панин С.В., Буслович Д. Г., Корниенко Л.А., Донцов Ю.В. Разработка двухкомпонентных полимер-полимерных композиций на основе СВМПЭ для аддитивных технологий // *Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса, Томск, 30 Сентября–5 Октября 2019.*– Томск: ТПУ, 2019.– С.89–90.
2. Панин С.В., Буслович Д.Г., Корниенко Л.А., Донцов Ю.В. Трехкомпонентный композит на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена для аддитивных технологий производства // *Современные материалы и технологии новых поколений: сборник научных трудов II Международного молодежного конгресса, Томск, 30 Сентября–5 Октября 2019.*– Томск: ТПУ, 2019.– С.237–238.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ПЕРФТОРИРОВАННЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

К.А. Васильева

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Мананкова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, christina_vasilieva@mail.ru*

Химия фтора и производство фторсодержащих химикатов и материалов являются одной из наиболее быстро развивающихся отраслей химической науки и промышленности. Так, потребление фторсодержащих полимеров возрастает на 6–8% процентов в год.

Из органических соединений фтора наибольшее значение имеют те, которые содержат своей молекуле значительное количество атомов фтора (полифтор- и перфторпроизводные) [1]. Эти соединения нашли свое применение благодаря своей инертности, термической и химической стойкости [2].

Присутствие фтора в химических соединениях позволяет создавать материалы с новыми, необычными свойствами, открывает новые качественные уровни в результате модификации известных материалов [3]. К таким материалам относятся полимеры на основе дициклопентадиена (ДЦПД).

Композит СВМПЭ+20 вес%. ПП рекомендован для использования в качестве фидстока для дальнейшего получения изделий триботехнического назначения методами аддитивных технологий

Благодарности. Работа выполнена в рамках плана фундаментальных научных исследований государственных академий наук 2013–2020 гг. приоритетное направление III.23., а также работа также поддержана грантом РФФИ №19-38-90106.

Молекулы дициклопентадиена можно представить, как сочлененные циклы норборнена и циклопентена. Полимеры на основе ДЦПД характеризуются уникальной жесткостью и ударной прочностью, а также низкой плотностью [4]. Обладают чрезвычайно высокой устойчивостью к воздействию кислот и щелочей во всем диапазоне рабочих температур. Высококачественная внешняя поверхность дает возможность получить элементы с покрытием и привлекательным внешним видом путем несложной обработки [4].

Основываясь на вышеперечисленных свойствах мономеров на основе ДЦПД и фторсодержащих соединениях, можно предположить, что в соединения ДЦПД с перфторрадикалом будут обладать следующими свойствами: термическая и химическая стойкости, высокая механическая стойкость, низкая теплопроводность, высокая степень электроизоляции [5], прочностью, стойкостью перед нагрузками. Данный материал

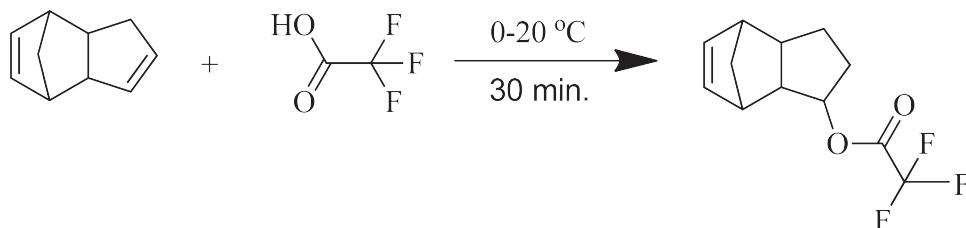


Рис. 1. Схема взаимодействия трифторуксусной кислоты и ДЦПД

сможет составить конкуренцию изделиям из металла, и что, самое важное, – избавит нефтехимическую промышленность от необходимости избавляться от ДЦПД, как от отхода.

Целью данного научного исследования является синтез и исследование соединений на основе ДЦПД и трифторуксусной кислоты.

Схема получения показана на рисунке 1.

Реакцию взаимодействия дициклопентадиена и трифторуксусной кислоты проводят при низких температурах (0–20 °С) в среде растворителя при продолжительности реакции 15 минут.

Возможен синтез мономера без растворителя и при увеличенном времени реакции – 30 минут. В качестве растворителя был использован дихлорметан.

Продукт реакции экстрагировали метанолом. Далее смесь исследовали с помощью ИТХС и ГХМС-анализа.

Результаты показали, что в реакционной смеси содержится 60–65% продукта- 9-трифторацетилнорборнена, что является оптимальным выходом мономера, необходимого для последующей полимеризации.

Список литературы

1. Фтор и его производные под ред. Дж. Саймона, перев. с англ. Издатинлит.– Т.1, 1953.– Т.2.– 1956.
2. Соединения фтора: Синтез и применение: Перю с япон. / Под ред. Н. Исикавы.– М.: Мир, 1990.– 407 с.
3. А.Я. Якубович, Фторорганические соединения с функциональными группами (алифатический ряд), Успехи химии, 25, 3(1956).
4. Циклопентадиен – новый источник для пленкообразователей. Научно-исследовательский технико-экономических Исследований.– Москва., 1986.
5. Киселев С.А. Реакционная способность эфиров 2,3-норборнендикарбо-новой кислоты в процессе метатезисной полимеризации на катализаторе типа Ховейда-Грabbса: автореф. дис. канд.хим. наук / С.А. Киселев.– Томск: ТПУ, 2015.– 132 с.

РАЗРАБОТКА АНТИКОРРОЗИОННЫХ БИТУМНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С ДОБАВКАМИ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Д.С. Гицеско

Научный руководитель – к.т.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dimonibook@gmail.com

В настоящее время спрос на полипропилен очень высок как в мире, так и в России в частности. На данный момент полипропилен является третьим полимером в мире по потреблению, уступая только полиэтилену и поливинилхлориду. В России с 2000 по 2015 годы потребление пропиленов увеличилось почти в шесть раз: с 200 до 1200 тысяч тонн. Очевидно, что спрос на этот полимер будет продолжать расти, а значит,

должны улучшаться способы получения и расти объёмы производства полипропилена.

Сейчас, независимо от способа производства полипропилена, около 1% от общей массы продукта, получаемого при производстве, составляет атактический полипропилен (АПП) – материал более низкого качества по сравнению с изотактическим полипропиленом, а потому ча-

Таблица 1. Результаты испытаний защитных покрытий

Полимер-добавка	МА, %	Содержание полимера в композициях, %	Твердость по Кнупу, кгс/мм ²	Адгезия, балл по МРН	Прочность при ударе, см
ОАПП		1	0,3	1	3
		15	0,1	1	3
ОАППС	5	1	0,4	1	5
		15	0,2	1	1
ОАППС	7,5	1	0,5	1	3
		15	0,1	1	3
ОАППС	10	1	0,2	1	3
		15	0,1	1	3
ОАППС	15	1	0,1	1	3
		15	0,2	1	3

сто не находящий применения в производстве и отправляющийся на утилизацию [1].

Среди полиолефинов атактический полипропилен (АПП) является в наибольшей степени реакционноспособным полимером, который может быть легко модифицирован химически, что позволяет направленно регулировать широкий диапазон его физико-химических свойств.

Нефтяной битум – один из самых крупнотоннажных продуктов нефтехимии, который широко используется в строительстве, оставаясь при этом ключевым компонентом кровельных и гидроизоляционных материалов.

Однако возрастающие требования к эксплуатационным характеристикам и долговечности материалов на битумной основе требуют их модификации. Наиболее перспективным направлением в модификации битума является использование полимеров.

Полимерные добавки способствуют расширению диапазона рабочих температур битума (уменьшают температуру хрупкости и повышают температуру размягчения) и обеспечивают сохранение упругости связующего в течение длительного периода (повышение долговечности материала).

Цель данной работы состояла в разработке антикоррозионного защитного покрытия, содержащего добавки атактического полипропилена, с высокими прочностными характеристиками.

В качестве объекта исследования выступала битумно-полимерная композиция, которая готовилась смешением 40% растворов в толуоле при различных соотношениях битума и полимера. В качестве полимерной добавки использовали АПП, окисленный при температуре 260 °С (ОАПП) и модифицированный (ОАППС) различным количеством малеинового ангидрида (МА).

Для определения свойств защитных покрытий исследуемые образцы наносили на подготовленные металлические поверхности методом налива и определяли следующие свойства: твердость по Кнупу, кгс/мм² (ГОСТ Р ИСО 4545-1-2015); адгезию по методу решетчатого надреза (МРН), баллы (ГОСТ 31149-2014); прочность при ударе, см (ГОСТ 4765-73).

Во всех случаях толщина покрытий не превышала 10 мкм. В результате определения технико-эксплуатационных свойств покрытий было замечено, что в этих условиях покрытия обладают хорошей адгезией к металлическим поверхностям.

Результаты исследований показали, что окисленный воздухом атактический полипропилен и его малеинизированные производные могут быть использованы в качестве полимера-модификатора битумных покрытий.

Список литературы

1. Дебелова Н.Н., Горленко Н.П., Нехорошев В.П., Саркисов Ю.С., Завьялова Е.Н., Завьялов П.Б. // *Известия Томского политехни-*

ческого университета, 2013.– Т.322.– №3.– С.91–94.

МОДИФИКАЦИЯ БИТУМНЫХ ПОКРЫТИЙ ТЕМНОЙ НЕФТЕПОЛИМЕРНОЙ СМОЛОЙ С НИТРО- И АМИНОГРУППАМИ

А.Д. Горюнов, К.С. Прокопчук

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, eisart@mail.ru

Битумы – жидкие, полутвердые, твердые углеводороды, представляющие собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов нефти и их гетеропроизводных, содержащих кислород, серу, азот и металлы [1].

В связи с недостаточно хорошими защитными свойствами битума является актуальным модификация битумных покрытий. Модификатором может служить темная нефтеполимерная смола (ТНПС) [2].

Объектами исследования являются битум БН 90/10 и ТНПС. Темные нефтеполимерные смолы получены окислением тяжелой смолы пиролиза в присутствии кобальтового сиккатива при 170 °С в течение 4,5 часов (ТНПС₁) и марганцевого сиккатива при 190 °С в течение 8,0 часов (ТНПС₂). Для придания смолам необходимых характеристик были получены нитрованные ТНПС (N-ТНПС₁ и N-ТНПС₂) с последующим их восстановлением (А-ТНПС₁ и А-ТНПС₂).

Целью данной работы является модификация битумных покрытий смолами и получение битумно-смоляных покрытий с высокими прочностными и адгезионными характеристиками.

Используемые для модификации ТНПС были нитрованы 63%-ой азотной кислотой и восстановлены чугунной стружкой, обработанной 36%-ой соляной кислотой.

Битумные композиции получены смешением растворов битума и смол, массовое содержание каждой смолы в битумных композициях составляло от 1 до 15 % масс.

Все смоляные, битумные и битумно-смоляные покрытия были нанесены на металлические пластинки методом налива раствора. Изучение свойств нанесенных покрытий производилось стандартными методами.

На основании проведенных испытаний можно утверждать, что самостоятельно смолы не могут быть использованы в качестве защитных покрытий. Установлено, что их можно ис-

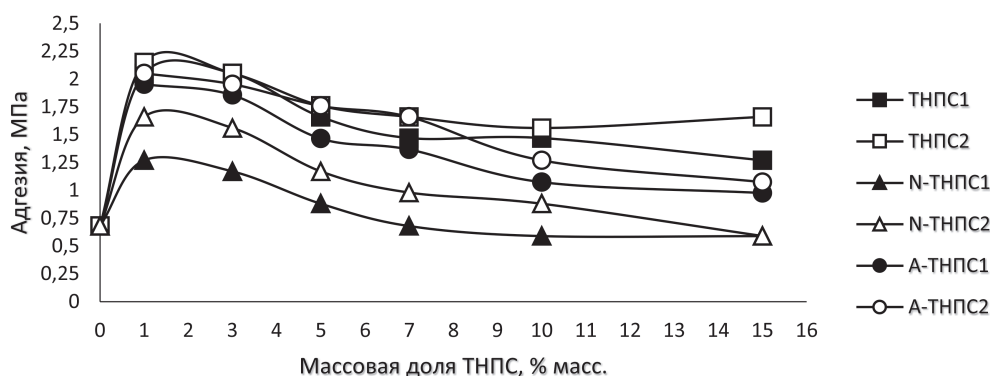


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности при отрыве от содержания ТНПС в композиции

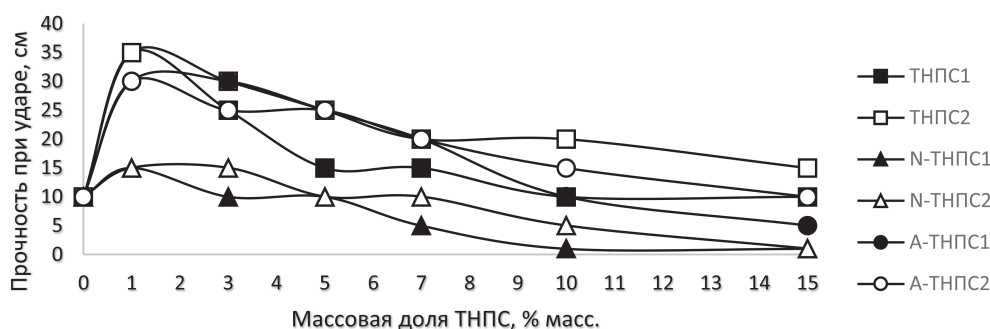


Рис. 2. Зависимость прочности при ударе от содержания ТНПС в композиции

пользовать в составе битумно-смоляных композиций как модификаторы битума. Результаты испытаний приведены на рисунках 1 и 2.

На основе полученных данных можно выявить ряд закономерностей.

1. Наилучшими адгезионными и прочностными характеристиками обладают композиции с содержанием смолы от 1 до 3 % масс.

2. Лучшим модификатором битума является ТНПС₂.

3. Свойства композиций, содержащих ТНПС с нитрогруппами, хуже, чем у композиций, содержащих ТНПС и ТНПС с аминогруппами.

Таким образом, результаты работы свидетельствуют о возможности получения защитных покрытий с улучшенными прочностными и адгезионными характеристиками при использовании ТНПС и А-ТНПС в качестве модификаторов битума.

Список литературы

1. Гун Р.Б. *Нефтяные битумы*. – М.: Химия, 1973. – 432 с.
2. Поканова Ю.В. *Нефтяные битумы*. – С.Пб.: Изд. Синтез, 2005. – 154 с.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ НА СВОЙСТВА НАПОЛНЕННЫХ ЕЮ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Е.М. Готлиб, Е.С. Ямалеева, А.Р. Валеева, Р.Ш. Нцуму, В.А. Шабалов
Научный руководитель – д.т.н., профессор Е.М. Готлиб

*Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68*

*Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева
420111, Россия, г. Казань, ул. К. Маркса 10, alinka.valeeva.97@mail.ru*

Введение

Отходы переработки риса в мире составляют миллионы тонн и содержат в своем составе такие ценные компоненты как целлюлоза, лигнин, пентозан и др. [1]. При этом при сжигании 1 т шелухи риса можно получить от 120 до 200 кг золы, содержащей до 95–99% аморфного SiO₂ [2]. Диоксид кремния из золы рисовой шелухи отличается от других известных видов кремнийсодержащего сырья тем, что он находится в аморфном состоянии, содержит меньшее количество примесей металлов и является химически более активным.

Экспериментальная часть

В качестве наполнителя композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвержденной аминифенолом АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004), применялась зола, полученная сжиганием рисовой шелухи при 350 и 800 °С.

Жизнеспособность композиций определялась по времени гелеобразования при комнатной температуре.

Адсорбция эпоксидной смолы на поверхности ЗРШ определялась, путем выдержки смеси ЭД-20 – наполнитель в ацетоне при комнатной температуре в течение 6 часов, с последующей фильтрацией раствора и определения массы твердого осадка. рН водных суспензий золы рисовой шелухи определяли методом рН-метрии с помощью комбинированного измерителя марки Seven Multi.

Обсуждение результатов

Исследования показали, что ЗРШ несколько уменьшает время гелеобразования композиций, то есть оказывает каталитический эффект на процесс отверждения (табл. 1). Это связано, вероятно, с наличием на поверхности диоксида кремния, полученного из ЗРШ, силанольных групп [2].

Кроме того, имеет место адсорбция эпоксидной смолы на поверхности ЗРШ (табл. 1), которая приводит к избытку отвердителя в композиции, что также способствует ускорению процесса отверждения. Этот эффект проявляет-

Таблица 1. Жизнеспособность наполненных ЗРШ эпоксидных композиций и степень адсорбции ЭД-20 на поверхности золы

Тип наполнителя	Жизнеспособность, мин	Степень адсорбции ЭД-20 на поверхности ЗРШ, %
Без наполнителя	45	-
ЗРШ (полученная при T=350 °С)	41	3,28
ЗРШ (полученная при T=800 °С)	38	2,36

Примечание: содержание наполнителя 10 мас.ч на 100 мас.ч ЭД-20.

Таблица 2. Содержание гель фракции в наполненных ЗРШ эпоксидных композициях и рН этого наполнителя

Тип наполнителя	рН	Содержание гель – фракции, % мас.
Без наполнителя	–	93,00
ЗРШ (полученная при 350 °С)	10,31	90,25
ЗРШ (полученная при 800 °С)	8,92	90,58

ся в большей степени при наполнении ЗРШ, полученной при более низкой температуре.

В присутствии ЗРШ, формируется более плотная сетчатая структура, на что указывает данные гель-золь анализа (табл. 2). Хотя содержание геля в эпоксидной композиции, при наполнении ее 10 мас.ч золы рисовой шелухи, незначительно уменьшается, учитывая нерастворимость в ацетоне ЗРШ, можно считать, что густота сетки растёт. Это имеет место в большей

степени при наполнении золой, полученной при 8000С, из-за большего содержания в ее составе диоксида кремния [3]. Кроме того, поверхность ЗРШ имеет щелочной характер (табл. 2), что способствует активации процесса раскрытия эпоксидных групп при отверждении.

Рост степени дисперсности ЗРШ способствует увеличению эффективности межфазных взаимодействий и большей величине наблюдаемых эффектов.

Список литературы

1. Сергиенко В.И., Земнухова Л.А., Егоров А.Г. *Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал, 2004. – №3. – С.117–124.*
2. Kumar S. Sangwan P., Dhankhar R. Mor V., Bidra S. *Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review Res. // J. Chem. Env. Sci., 2013. – V.1. – №5. – P.126–129.*
3. Nwosu-Obieogu Kenechi, Chiemenem Linus, Adekunle Kayode, *Utilization of Rice Husk as Reinforcement in Plastic Composites Fabrication- A Review // American Journal of Materials Synthesis and Processing, 2016. – V.1. – №3. – P.32–36.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

С.Н. Данилова, С.Б. Ярусова, Е.Г. Игнатьева
Научный руководитель – д.т.н., профессор А.А. Охлопкова

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова
Институт естественных наук
677000, Россия, Республика Саха (Якутия), г. Якутск, ул. Белинского 58, dbksnsdjj@mail.ru

²Институт химии ДВО РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр. 100-лет Владивостоку 159, urusova_10@mail.ru

В связи с интенсивным развитием регионов Сибири, Дальнего Востока и Арктики необходимость в надежной эксплуатации технических средств в экстремальных климатических условиях становится актуальной. Замена традиционных деталей узлов трения и уплотняющих частей горнодобывающей промышленности и транспортных средств на полимерные композиционные материалы (ПКМ) обусловлено их высокой прочностью и износостойкостью, не уступая по эксплуатационным характеристикам даже высокопрочным сплавам и металлам. Одним из морозо- и износостойких полимерных матриц для изготовления высокопрочных композиционных материалов является сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Однако, подверженность этого материала к окислению в результате трибохимических процессов, а также низкие значения модуля упругости и жесткости ограничивают область его применения [1, 2]. Для устранения этих недостатков в СВМПЭ добавляют различные наполнители, в том числе наноразмерные частицы волластонита. Волластонит является метасиликатом кальция с микроволокнистой структурой и имеет игольчатый габитус частиц, благодаря этому оказывает армирующее действие на полимерную матрицу, повышая деформационно-прочностные свойства.

Целью данной работы является исследование влияния синтетического волластонита, полученного методом автоклавного синтеза при температуре 220 °С из отходов производства борной кислоты (борогипса), на физико-механические и трибологические характеристики ПКМ на основе СВМПЭ.

Объектом исследования является СВМПЭ фирмы Celanese (GUR 4022, Китай). В качестве армирующего наполнителя использовали волластонит, полученный из борогипса.

Образцы для испытаний получали в гидравлическом вулканизационном прессе ПКМВ-1000 в режиме горячего прессования: $P=10$ МПа, $t=175$ °С, время выдержки $\tau=20$ мин. Для диспергирования агломератов частиц волластонита и для равномерного распределения наполнителя в объеме полимера провели предварительную механоактивацию наполнителя в планетарной мельнице Активатор 2S (Россия) в течение 2 мин (3000 об/мин, $a_{\text{ц}}=90$ G).

Трибологические параметры образцов определяли на трибометре UMT-3 (CETR). Прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве ПКМ определяли на испытательной машине Autograph AGS-J (Shimadzu). Было установлено, что композиционные материалы, наполненные неактивированным волластонитом (НВ), характеризуются повышением прочности при растяжении на 23% и снижением скорости массового изнашивания в 3 раза по сравнению с ненаполненным СВМПЭ. В случае использования в качестве наполнителя, активированного волластонита (АВ), наблюдается увеличение относительного удлинения при разрыве на 20% и модуля упругости на 19% по сравнению с исходным полимером. Показано, что значение прочности при растяжении данного композита показывает такое же увеличение как у ПКМ, содержащего НВ. Обнаружено, что композит СВМПЭ/АВ характеризуется снижением скорости массового изнашивания в 4 раза и коэффициента трения на 42% относительно СВМПЭ. Наблюдаемое явление можно объяснить диспергированием агломератов волластонита при предварительной механоактивации в планетарной мельнице, и равномерным распределением частиц в объеме полимерной матрицы СВМПЭ [3].

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50117.

Список литературы

1. Краснов А.П., Наумкин А.В., Юдин А.С., Соловьёва В.А., Афоничева О. В., Буяев Д. И., Тихонов Н.Н. // *Трение и износ*, 2013.– Т.34.– №2.– С.154–164.
2. Vaena J.C., Wu J., Peng Z. // *Lubricants*, 2015.– V.3.– №2.– P.413–436.
3. Okhlopkova T.A., Borisova R.V., Nikiforov L.A., Spiridonov A.M., Okhlopkova A.A., Jeong D.Y., Cho J.H. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2016.– V.37.– P.439–444.

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Б.М. Доржиева, А.Л. Зиновьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, dorzheeva26@mail.ru

Сополимеры (ПЛГА) на основе молочной кислоты (МК) на данный момент очень важны для применения в области биомедицины по причине их биосовместимости и деградации в естественных условиях с выделением нетоксичных веществ. Обычно их используют для создания имплантатов для фиксации костей, искусственной кожи, тканевых скэффолдов и для доставки лекарств [1]. Сама полимолочная кислота с низкой молекулярной массой была получена Карозерсом путем поликонденсации молочных кислот в 1932 году [2].

ПЛГА обычно получают путем полимеризации с раскрытием кольца лактида и гликолида. Однако, синтез и очистка данных диэфиров из соответствующих олигомеров процесс достаточно сложный, многостадийный и дорогостоящий и, как правило, молекулярный вес сополимеров не особо высок [3], что объясняется следующими причинами: окисление реакционной смеси, низкая термостабильность полимера в состоянии расплава, а также выход и свойства сополимера сильно зависят от концентрации и типа катализатора. Поэтому представляло интерес оценить процесс, где исходными реагентами

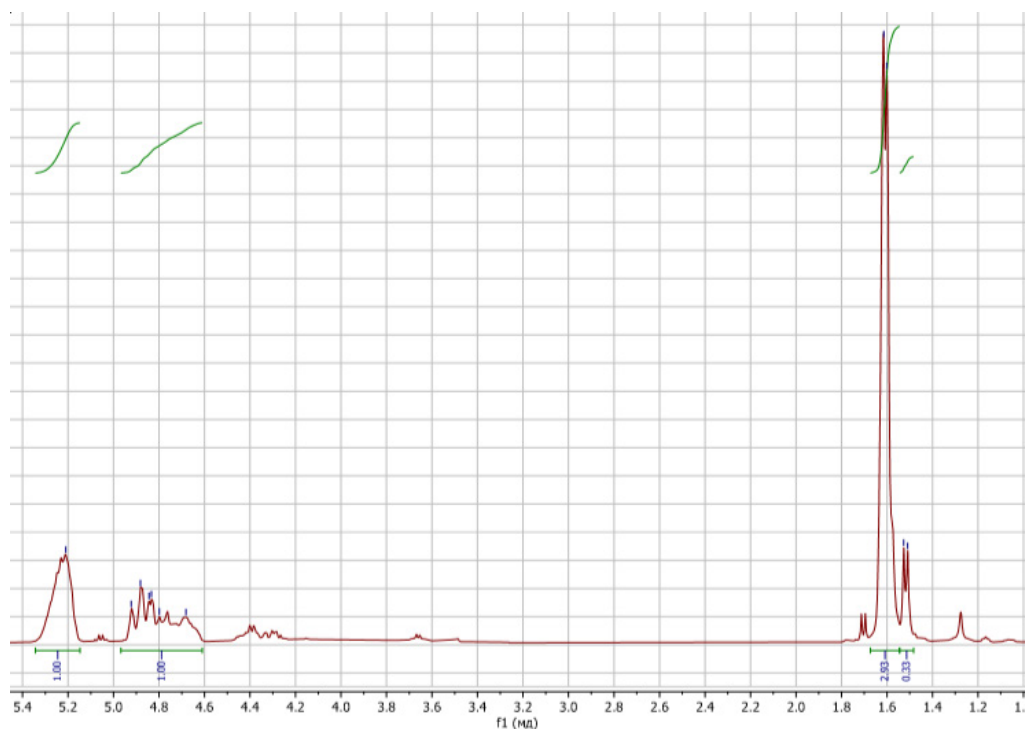


Рис. 1. ПМР-спектр ПЛГА

Таблица 1. Сравнение молекулярной массы (ММ) сополимеров

ГПХ	T, °C	P, мбар	ММ, г/моль
1***	120	≈ 50	≈ 34 000
2**	120	≈ 50–60	≈ 35 000
3*	200	400	≈ 45 000
4*	180	200	≈ 44 000
5*	200	400	≈ 46 000
6*	140	50	≈ 50 000

* синтез в инертной системе аргона, катализатор – SiO_2 ($C \approx 0,5, 0,5, 0,5, 1$ масс. %, соответственно); ** без аргона, катализатор – SiO_2 ($C \approx 0,5$ масс. %); *** без аргона, катализатор – ZnO ($C \approx 0,5$ масс. %); Прим. Обороты на роторном испарителе и время для всех синтезов: 60 об. /в мин., время реакции 14 часов.

для синтеза сополимеров непосредственно являются МК и гликолевая кислота (ГК). В таблице 1 представлены полученные данные.

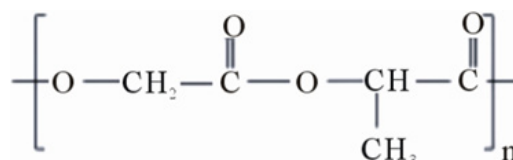
Протонная спектроскопия (ПМР) подтвердила структуру полученных ПЛГА. На спектрах наблюдались характерные пики CH -, CH_3 -групп ($\approx 4,88$ и $1,6$ м.д.), относящихся к МК; также пики CH_2 -группы ГК ($\approx 5,21$ м.д.). А также пики концевых CH_2 -, CH_3 -групп ($\approx 4,38$ и $1,52$, соответственно).

Список литературы

1. Huihui Yin, Rui Wang, Huan Ge, Xiuqin Zhang, Zhiguo Zhu. // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2015.– V.6.
2. Qinwei Gao, Ping Lan, Huili Shao, and Xuexiao Hu. // *Polymer Journal*, 2002.– №11.– P.786–793.
3. Muhammad Ayyoob, Xin Yang, Ho-Joon Park, Soo-young Park, Ji Heung Kim, Sung Woo Nam,

Таблица 2. Результаты

Синтез ПЛГА	Взятое соотношение МК : ГК, %	Экспериментальное соотношение МК : ГК по ПМР, %
3	70 : 30	66 : 34
4	70 : 30	66 : 34
5	70 : 30	66 : 34
6	70 : 30	65 : 35

**Рис. 2.** Структурная формула ПЛГА

Основываясь на значениях интегральных площадей были произведены расчеты на содержание МК и ГК в сополимерах [4] по формулам: для МК и ГК, соответственно.

$$\frac{(\text{CH})_3 J/3}{((\text{CH})_3 J/3) + ((\text{CH})_2 J/2)} \cdot 100\%;$$

$$\frac{(\text{CH})_2 J/2}{((\text{CH})_3 J/3) + ((\text{CH})_2 J/2)} \cdot 100\%$$

and Young Jun Kim. // *Fibers and Polymers*, 2019.– №5.– P.887–895.

4. Cynthia D'Avila, Carvalho Erbetta, Ricardo José Alves, Jarbas Magalhães Resende, Roberto Fernando de Souza Freitas, Ricardo Geraldo de Sousa. // *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, 2012.– 18 p.

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ НА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ

Я.Е. Ермолаев, Д.В. Мырзахметова

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glenke@tpu.ru

Изучены окислительно-восстановительные свойства 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу (ПММ) и изменение спектральных характеристик их комплексов с ионами железа при

определении антиоксидантной активности. Оптимизацию условий взаимодействия восстановителей с исследуемыми системами проводили на примере исследования взаимодействия их с аскорбиновой кислотой ввиду ее последующего

Таблица 1. Зависимость аналитического сигнала от времени контакта (t, мин)

Индикаторная система	t	Уравнение (C_{Asc} , мг/мл)	r	ДООС, мг/л
Fe(III) – 2,2'- дипиридил	10	$A_{520} = 0,07 + 1,27 C_{Asc}$	0,9917	0–0,05
	30	$A_{520} = 0,09 + 1,91 C_{Asc}$	0,9802	0–0,05
	45	$A_{520} = 0,10 + 4,11 C_{Asc}$	0,9950	0–0,03
	60	$A_{520} = 0,11 + 3,92 C_{Asc}$	0,9950	0–0,03
Fe(III) – 1,10-фенантролин	10	$A_{510} = 0,12 + 6,89 C_{Asc}$	0,9859	0–0,05
	30	$A_{510} = 0,16 + 9,97 C_{Asc}$	0,9821	0–0,05
	45	$A_{510} = 0,17 + 14,26 C_{Asc}$	0,9980	0–0,03
	60	$A_{510} = 0,17 + 14,86 C_{Asc}$	0,9950	0–0,03

Таблица 2. Зависимость аналитического сигнала от концентрации восстановителя (Red)

Индикаторная система	Red	Уравнение, (C, мг/мл)	r	ДООС, мг/л
Fe(III) – 2,2'- дипиридил	Аскорбиновая кислота	$A_{510} = 14,26 \cdot C_{Asc} + 0,17$	0,9980	0–0,03
	Танин	$A_{510} = 10,51 \cdot C_T + 0,18$	0,9935	0–0,03
	Рутин	$A_{510} = 4,65 \cdot C_p + 0,14$	0,9885	0–0,03
	Кверцетин	$A_{510} = 16,86 \cdot C_{KB} + 0,21$	0,9629	0–0,02
Fe(III) – 1,10-фенантролин	Аскорбиновая кислота	$A_{520} = 4,11 \cdot C_{Asc} + 0,10$	0,9950	0–0,03
	Танин	$A_{520} = 4,16 \cdot C_T + 0,12$	0,9875	0–0,03
	Рутин	$A_{520} = 2,02 \cdot C_p + 0,08$	0,9838	0–0,02
	Кверцетин	$A_{520} = 6,67 \cdot C_{KB} + 0,08$	0,9937	0–0,03

использования в качестве вещества-стандарта при определении АОА.

ПММ с иммобилизованными индикаторными системами 2,2'-дипиридила и 1,10-фенантролина при контакте с раствором аскорбиновой кислоты, окрашивается в красный и в оранжевый цвет соответственно за счет восстановления Fe(III) до Fe(II) в полимерной фазе [2]. Продолжительность контакта ПММ определяет интервал линейности зависимости аналитического сигнала от концентрации аскорбиновой кислоты в растворе (таблица 1).

Значительное влияние на определение аскорбиновой кислоты оказывают NO_3^- , NO_2^- , Pb^{2+} , Cu^{2+} , в их присутствии относительное отклонение аналитического сигнала составляет более 10%. Мешающее влияние катионов металлов устраняется введением в анализируемый раствор добавки ЭДТА в качестве маскирующего агента. Зависимости аналитического сигнала от содержания восстановителя в растворе ли-

нейные, параметры градуировочных зависимостей представлены в таблице 2.

Показана возможность использования ПММ для твердофазно-спектрофотометрического определения 0,4 до 30 мг/л АО с пределом обнаружения, рассчитанным по $3s$ – критерию 0,1 мг/л, при объеме анализируемой пробы 25 мл. Предложенная методика проста в исполнении и осуществима с помощью стандартного спектрофотометрического оборудования. Показана применимость предложенной методики к анализу пакетированных и натуральных соков на содержание аскорбиновой кислоты. Преимуществом разработанной методики определения аскорбиновой кислоты по сравнению с титриметрическим методом является экспрессность анализа и возможность анализа образцов натуральных и пакетированных соков с мякотью, имеющих собственную интенсивную окраску, без предварительной пробоподготовки.

Список литературы

1. N. Kaur, S. Kumar // *Tetrahedron*, 2011.– V.67.– P.9233–9264.
2. E. Krylova, N. Gavrilenko, N. Saranchina, M. Gavrilenko // *Proc. Eng.*, 2016.– V.68.– P.355–358.

СИНТЕЗ ДИПЕРФТОРГЕПТИЛОВОГО ЭФИРА ЭНДИКОВОЙ КИСЛОТЫ ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА

А.Г. Зайкова, А.А. Мананкова

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, alesia.1607@mail.ru

Реакция Дильса-Альдера имеет важное значение в органической химии, позволяющая получать различные сложные органические соединения с уникальными свойствами. Данная реакция сопровождается взаимодействием диена и диенофила с образованием циклического продукта [1]. Доказано, что реакция является стереоспецифичная, цис- транс-изомерия зависит от пространственного расположения заме-

стителей в исходных веществах. В зависимости от способа присоединения диена к диенофилу различают два продукта реакции эндо-аддукт и экзо-аддукт. Так при взаимодействии циклопентадиена с малеиновым ангидридом предпочтительно образуется эндо-аддукт [2]. С помощью реакции Дильса-Альдера можно получить различные органические соединения, например полициклические соединения, алкидно-сти-

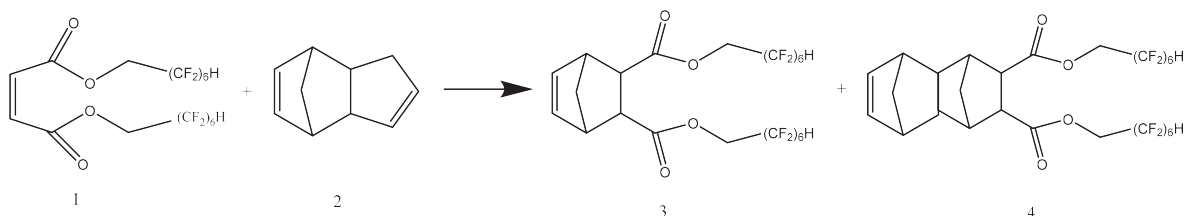


Рис. 1. Реакции конденсации димерфторгептилового эфира малеиновой кислоты с дициклопентадиеном

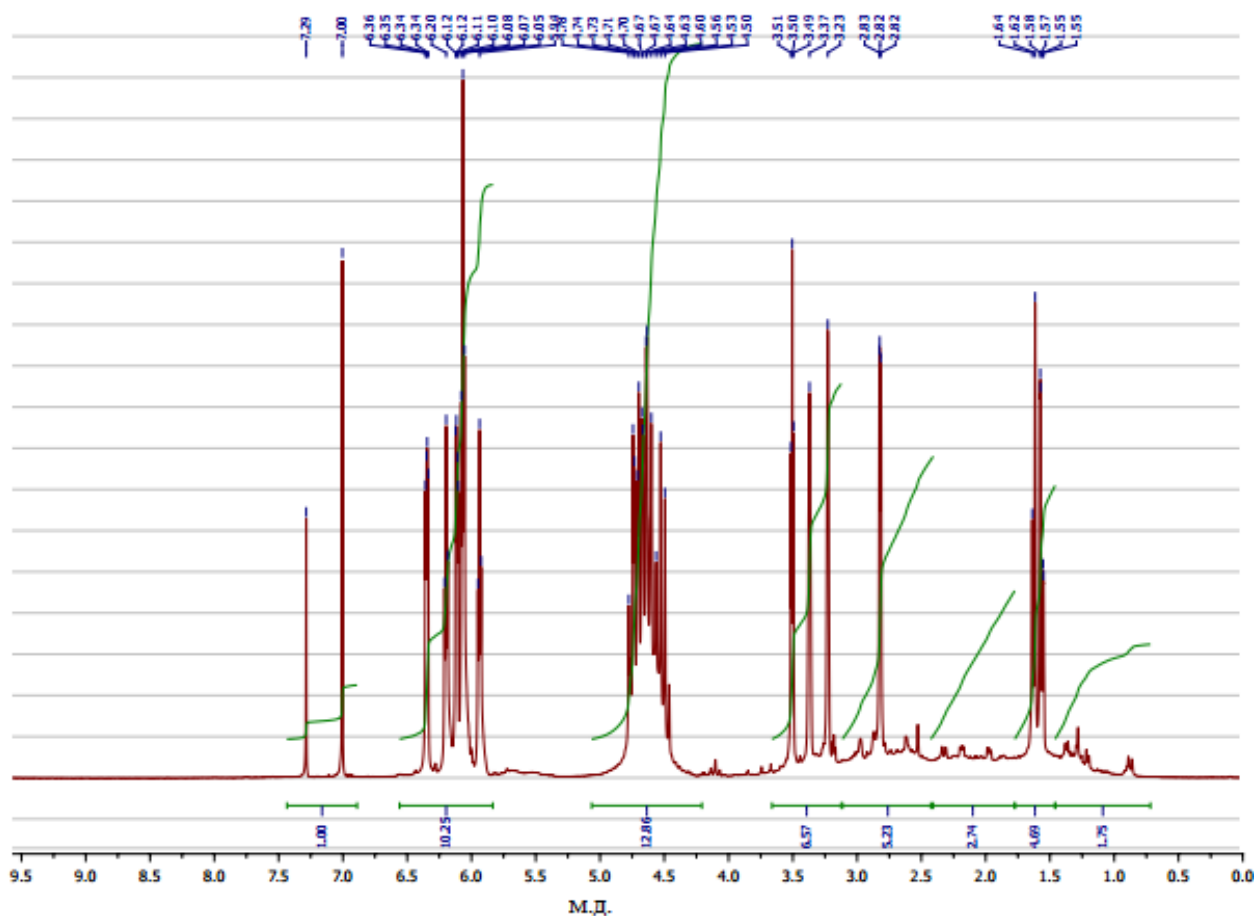


Рис. 2. ЯМР 1H -спектр продукта реакции Дильса-Альдера

рольные олигоэфиры, стероиды и др. Реакция Дильса-Альдера может быть применена для получения лакокрасочных покрытий способных самовостанавливаться под влиянием внешних раздражителей. Данное покрытие получено при взаимодействии фуранового и малеимидного фрагментов [3].

Целью данной работы является получение мономера – диперфторгетилового эфира эндиновой кислоты по реакции Дильса-Альдера. Диперфторгептиловый эфир эндиновой кислоты 3, представленный на рисунке 1, получен при взаимодействии диперфторгептилового эфира малеиновой кислоты 1 и дициклопентадиена 2.

Синтез осуществляли в течение 24 ч при температуре 185 °С. В результате реакции Диль-

са-Альдера получена вязкая желтоватая жидкость, анализ которой проводили методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором (ГХМС), ЯМР ^1H -спектроскопией. Установлено, что параллельно с получением продукта 3 образуется продукт 4, за счет конденсации циклопентадиена к веществу 3. В ЯМР-спектре (рис. 2) присутствует мультиплет характерный для CH_2 -группы шестичленного кольца в области 1,55–1,64 м.д., сигнал протона CH -связей в области 2,52–3,51 м.д., сигнал протона CH_2 -группы алифатической части в области 4,50–4,78 м.д., сигнал протона для $=\text{CH}$ -связи шестичленного кольца в области 7,0 м.д. и сигнал протона для концевых CH -групп в области 5,94–6,36 м.д.

Список литературы

1. Коновалов А.И. Реакционная способность аддендов в реакции диенового синтеза // *Успехи химии*, 1983.– Т.11.– С.1852–1878.
2. Зауер Е. Механизм реакции Дильса-Альдера // *Успехи химии*, 1969.– Т.4.– С.624–661.
3. June Aizpurua, Loli Martinb Elena Formoso, Alba Gonzalez, Lourdes Irusta One pot stimuli-responsive linear waterborne polyurethanes via Diels-Alder reaction // *Progress in Organic Coatings*, 2019.– V.130.– P.31–43.

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРА- И ГЕКСАДЕЦЕНОВ В ПРИСУТСТВИИ МЕЗОПОРИСТОГО АЛЮМОСИЛИКАТА

И.И. Зайнуллин², В.С. Байтеряков²

Научные руководители – к.х.н., н.с. С.В. Бубеннов¹; д.х.н., в.н.с. Н.Г. Григорьева^{1,2}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября 141

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, bubennov@list.ru

В последнее десятилетие появились работы по использованию и переработке высших α -олефинов C_{12} – C_{16} в смазочные материалы, не уступающие гидрированным тримерам децена (ПАОМ-4) по своим физико-химическим характеристикам, в особенности, термоокислительной стабильности, вязкости, температуре застывания [1–3]. Это позволяет уменьшить потери моторного масла во время использования и продлить интервал его замены. Кроме того, олигомеры C_{12} и C_{16} используются в качестве масел для нефтяных бурильных установок [4], а также растворителей, пластификаторов, жидкостей для смазки картера [3] и др. Производство практически важных олигомеров непредельных соединений включает каталитическую олигомеризацию и гидрирование полученных продуктов. Известными катализаторами олиго-

меризации α -олефинов служат, как правило, кислоты Бренстеда и Льюиса, металлоорганические соединения. К недостаткам указанных катализаторов относят – нейтрализацию и отмывку кислот, большое количество стоков, коррозию оборудования. В последнее годы появились работы по олигомеризации олефинов C_{14} – C_{16} в присутствии гетерогенных катализаторов, однако для этих катализаторов недостатком является низкий выход продуктов [5–6]. В связи с этим, необходимы новые исследования по поиску более эффективных гетерогенных катализаторов олигомеризации α -олефинов C_{12} – C_{16} .

Целью данной работы является разработка гетерогенно-каталитических способов синтеза олигомеров олефинов C_{14} и C_{16} , основанных на применении алюмосиликатных катализаторов с мезопористой структурой.

Олигомеризацию тетрадецена-1 и гексадецена-1 осуществляли в непрерывно вращающихся автоклавах в следующих условиях: мезопористый алюмосиликат ASM, содержание катализатора в расчете на олефин 5–30 % мас, $T=160\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\tau=5\text{--}10$ ч. Анализ продуктов олигомеризации олефинов проводили методами ГЖХ и ВЭЖХ, структуру олигомеров анализировали с помощью методов ^1H , ^{13}C и DEPT – ЯМР спектроскопии.

Основными продуктами реакции являются изомеры и олигомеры олефинов, а также продукты крекинга данных мономеров. Установлено, что в присутствии алюмосиликата ASM олигомеризация высших α -олефинов проходит с высокой конверсией и образованием олигомеров, имеющих число звеньев в цепи $n=2\text{--}3$. В изученных условиях в присутствии ASM степень превращения C_{14} достигает 90%, а C_{16} – 87%. Наибольшая селективность образования олигомеров C_{14} достигает 87,5%, а для C_{16} она составляет около 65,5%. Общий выход олигомеров α -олефинов C_{14} и C_{16} в присутствии ASM

достигает 54–65%. Образование продуктов деструкции исходных мономеров и полученных олигомеров не превышает 10–25%, либо они вообще отсутствуют. Отметим, что лишь при максимальных значениях температуры (от 260 °C) и количества катализатора 30% происходит увеличение содержания продуктов деструкции в составе продуктов реакции. Таким образом, исследована олигомеризация α - C_{14} и α - C_{16} в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM. Установлено, что продуктами превращения указанных мономеров на ASM является смесь ди- и тримеров C_{14} и C_{16} с селективностью до 87,5% при конверсии 62,5–90%. Показано, что состав олигомеров можно регулировать, изменяя условия реакции.

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 и Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов, проект №СП-2137.2018.1. с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН.

Список литературы

1. Патент US №0299291, 2007.
2. Патент US №4912280, 1990.
3. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: Химия, технология и применение.– М.: Техника, 2006.– 192 с.
4. Патент US №0167510, 2008.
5. Gee J.C., Williams S.T. // *Journal of Catalysis*, 2013.– V.303.– P.1–8.
6. Knifton J.F., Sanderson J.R.// *Catalysis letters*, 1994.– V.28.– P.223–230.

ИЗМЕНЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРОЦЕССАХ ХИМИЧЕСКОЙ ОТДЕЛКИ

Г.А. Касымова, К.И. Баданов

Научный руководитель – к.т.н., профессор К.И. Баданов

Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати
080000, Казахстан, г. Тараз, ул. Толе би 60, kasymova.galiya@mail.ru

На химические свойства целлюлозы основное влияние оказывают ее активные центры, в качестве которых выступают гидроксильные группы.

В предлагаемой работе изучено изменение поверхностных характеристик хлопкового волокна после проведения химических воздействий технологических растворов в процессах подготовки хлопчатобумажных тканей к крашению и печатанию. исследования проводились в лаборатории наноинженерных методов исследований им. А.С. Ахметова Таразского государственного университета им. М.Х. Дула-

ти. Обработанные волокна были исследованы с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-7500F производства японской фирмы «JEOL». Результаты представлены на рис. 1

Из представленного микроснимка можно наблюдать, что хлопковые целлюлозные волокна имеют два четко выраженных канала, разделенных определенным промежутком. Данный промежуток представляет собой часть сплюсненного канала. Хлопковые волокна по своей форме несколько закручены вокруг своей оси. Поэтому каналы волокна имеют форму спирали. Сплюснутая часть каналов волокна пони-

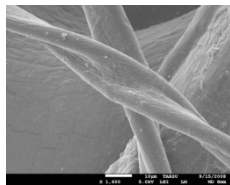


Рис. 1. Вид целлюлозного волокна до обработки в технологических растворах

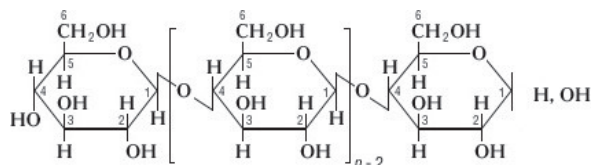


Схема 1.

жает гидрофильность и смачиваемость волокна и суровой хлопчатобумажной ткани в целом. Этим объясняется плохая смачиваемость суровой ткани. Были изучены факторы, влияющие на изменение формы поверхности хлопкового волокна. При этом было исследовано действие разных химических технологических растворов. Это воздействие изучалось в соответствии с порядком проведения технологических процессов подготовки. В первую очередь исследовано влияние процессов расшлихтовки, в которых были использованы слабые растворы серной кислоты. Далее следует щелочная отварка, т.е. обработка в растворах щелочей при кипении водных растворов. Далее для беления были использованы окислители. Для мерсеризации использовались насыщенные растворы гидроксида натрия (NaOH). При мерсеризации хлопчатобумажная ткань под натяжением обрабатывалась в концентрированном растворе NaOH. При этом обработка проводилась при пониженной температуре. Схематично это можно представить:

Список литературы

1. *Badanova A.K., Badanova R.R., Badanov K.I. Changes of superficial properties of cotton cellulose in processes of preparation and*

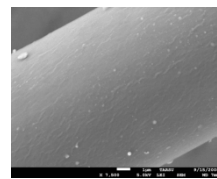
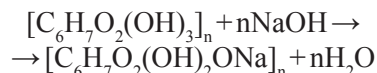


Рис. 2. Приобретение волокном формы цилиндра после щелочных обработок



После мерсеризации объема волокна значительно увеличивается. Это сопровождается расправлением сплюсненного межканального пространства. По внешнему виду волокно приобрело форму цилиндра. Можно предположить, что такое изменение волокна будет способствовать лучшей сорбции технологических растворов во внутреннюю часть волокна. Таким образом улучшится доставка различных химических препаратов во внутренние слои волокна.

Изменение формы поверхности волокна влечет за собой изменение сорбционных и адгезионных свойств. Цилиндрическая форма волокна позволит равномерно распределить различные химические препараты. Это играет огромное значение в пигментной печати, где важную роль играет равномерное распределение связующего по поверхности волокна и ткани в целом. Улучшаться качественные характеристики напечатанных рисунков. Учитывая данные результаты можно более эффективно проводить процессы подготовки х/б тканей. Благодаря использованию электронного сканирующего можно визуально оценить изменение не только поверхности волокна, но и его формы.

finishing of textile materials. // 110S-AEJ-SA-American-Eurasian Journal of Sustainable Agriculture, 20014.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НЕКОНДИЦИОННОГО ПОЛИЛКТИДА

Н.Л. Килин, В.В. Кревсун

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, nik-kilin@mail.ru

С увеличением потребления полимеров актуальной проблемой становится утилизация накопившегося полимерного мусора. Одним из возможных решений данной проблемы является использование биоразлагаемых полимеров, которые при определенных условиях способны деградировать в окружающей среде до простых и безвредных соединений.

Одним из самых распространенных биоразлагаемых полимеров является – полилактид. Его производят на основе молочной кислоты, которая присутствует в человеческом организме, что обуславливает его биосовместимость с организмом и позволяет применять его в медицине в качестве хирургических нитей, костных штифтов, имплантатов, капсул для наполненных медицинских препаратов и т.д. Так же полилактид нашел свое применение в изготовлении упаковочных материалов [1].

Даже несмотря на то, что в окружающей среде деструкция полилактида протекает в сотни раз быстрее, чем у его синтетических аналогов (от 6 месяцев до 3 лет), заменить полностью рынок современных упаковочных материалов биоразлагаемыми полимерами пока не представляется возможным, так как их производство является достаточно дорогостоящим процессом. Снизить себестоимость позволит возврат от-

ходов в производство в виде вторичного сырья или за счет сокращения числа технологических стадий, в случае, когда производство будет базироваться не только на молочной кислоте, а на лактиде и других эфирах молочной кислоты [2].

Целью данной работы является разработка способа получения эфиров молочной кислоты (в частности лактида) из некондиционных отходов полилактида путем их термокаталитической деструкции.

Каталитический термолиз проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки в течении 30 минут в присутствии катализатора ZnO в количестве 1 % от загружаемой массы полимера, при температуре 150–200 °С и давлении 10 мбар.

Идентификацию лактида осуществляли с помощью ИК-спектроскопии. Эффективность процесса оценивали по массовому выходу лактида, качественный и количественный состав мономера определяли методом газовой хроматографии.

Проведенные эксперименты показали, что состав полимерных отходов не оказывает значительного влияния на выход и чистоту мономера (табл. 1). Выход лактида-сырца составляет: 68–82 % (масс.), а чистого лактида в пересчете на лактид-сырец 48–65 % (масс.).

Таблица 1. Выход лактида-сырца и чистого лактида (% , масс.) при термической деполимеризации полилактида в присутствии ZnO (1 % масс.)

Образец	Характеристика полимерных отходов			
	Товарный	ПЛА	ПЛА/TiO ₂	ПЛА/Fe ₂ O ₃
Лактид-сырец	75,53	68,35	77,12	82,09
Чистый лактид	53	49,3	48	65

Таблица 2. Состав лактидов-сырцов по результатам газовой хроматографии

Компонент	Характеристика полимерных отходов			
	Товарный	ПЛА	ПЛА/TiO ₂	ПЛА/Fe ₂ O ₃
Молочная кислота	$6,6 \cdot 10^{-4}$	$7,7 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Димер молочной кислоты	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-4}$
m-лактид	0,96	1,25	10,19	7,88
L, D-лактид	98,874	98,7	89,647	91,98
Олигомер молочной кислоты	0,12	$1 \cdot 10^{-4}$	0,10	0,09

Структура полученного мономера подтверждена данными ИК-спектроскопии: наличие С–Н-связи ($3000\text{--}2900\text{ см}^{-1}$), С=О-связи (1700 см^{-1}), С–О-связи ($1450\text{--}600\text{ см}^{-1}$). По данным хроматографических исследований (табл. 2) видно, что полученный лактид-сырец содержит не только стереоизомеры, но и проме-

жуточные продукты термической деполимеризации полилактида.

Таким образом, было показано, что при термической переработке отходов полилактида с высоким выходом может быть получен мономер – лактид.

Список литературы

1. Тимирбаева Г.Р. Биоразлагаемые полимеры: тенденции развития рынка // Вестник Казанского технологического университета, 2010.– №9.– С.724–727.
2. Венделин Г., Хакль М., Фейхтингер К. Способ переработки полимолочной кислоты. Заявка: RU 2010150609 А. Дата публикации заявки: 20.06.2012 Бюл. №17.

ВЛИЯНИЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА И НАНО СЕРЫ НА ТЕПЛОСТОЙКОСТЬ БИТУМА

Д.Р. Кинзибаев

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.И. Абдуллин

Башкирский государственный университет

Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Мингажева 100, chimiker@mail.ru

Одним из способов улучшения свойств битумов и асфальтобетона на их основе является введение в состав битумов полимерных модификаторов [1, 2]. Введение полимерного модификатора в битум повышает температуру размягчения вяжущего, расширяет температурный интервал пластичности и увеличивает трещиностойкость асфальтобетона. Однако модификация битума, широко используемым в дорожной отрасли, блок-сополимером стирола и бутадиена (СБС) не может обеспечить получение качественного

материала из-за фазового расслоения в структуре битума [3]. Решение проблемы фазового расслоения полимерно-битумного вяжущего (ПБВ) на основе СБС возможно введением серы в битум [4]. Как известно, сера используется как вулканизирующий агент, вызывающий сшивание макромолекул полимера, а также асфальтеновых структур, входящих в состав битума, что в конечном счете может привести к улучшению физико-химических свойств вяжущего.

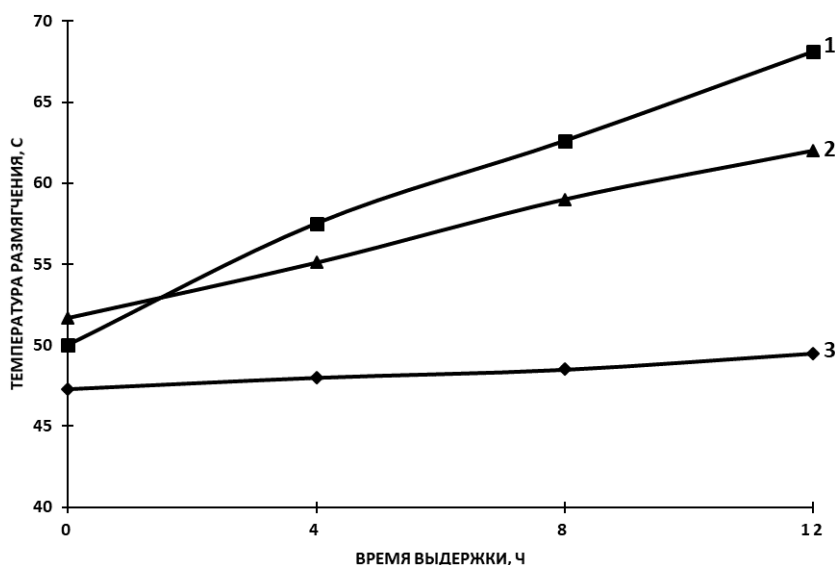


Рис. 1. Влияние продолжительности выдержки при 130°C на температуру размягчения ПБВ на основе 1% 1,2-СПБ: 1 – наносера 1%; 2 – техн. сера 1%; 3 – битум.

Задачей настоящей работы являлось изучение влияния синдиотактического 1,2-полибутадиена и серы на физико-химические свойства нефтяного битума.

В качестве полимерного модификатора использовали синдиотактический 1,2-полибутадиен (1,2-СПБ) с молекулярной массой 116000, с содержанием звеньев 1.2-полимеризации – 85% (остальное – звенья 1.4-присоединения), со степенью синдиотактичности – 53%, а также суспензию нано серы (10 нм) в масле И-40 (содержание серы 43%, остальное масло) и техническую серу.

Синдиотактический 1,2-ПБ растворяли в битуме при температуре 130–140 °С в течение 2 часов, после вводили серу и начинали отсчет времени выдержки при температуре 130 °С.

Одной из важнейших технологических и эксплуатационных характеристик битумов является их устойчивость к старению при повышенных температурах. Известно, что старение битума приводит к ухудшению физико-химических свойства вяжущего. Экспериментально установлено, что выдержка битума при 130 °С

до 12 ч приводит к повышению теплостойкости вяжущего на ~5 °С (рис. 1).

Введение в битум 1% 1,2-СПБ и нано серы приводит к повышению температуры размягчения (T_p) на 3 °С, а технической серы – на 4 °С. По-видимому содержащийся в составе суспензии наноразмерной серы масло И-40 несколько снижает T_p после смешения с битумом (рис. 1). Однако увеличение продолжительности выдержки ПБВ при 130 °С приводит к повышению температуры размягчения. Так, выдержка до 12 ч ПБВ на основе нано серы приводит к увеличению T_p на 36%, тогда как использование технической серы только на – 20%. Существенное увеличение температуры размягчения при совместном использовании полидиена и серы связано, по-видимому, с протеканием процесса серной вулканизации полимера при нагревании.

Таким образом, экспериментальные результаты показали, что синдиотактический 1,2-полибутадиен и сера оказывают влияние на теплостойкость полимерно-битумного вяжущего и могут быть рекомендованы для производства дорожно-строительных материалов.

Список литературы

1. Schaur A., Unterberger S., Lackner R. // *European Polymer Journal*, 2017.– V.96.– P.256–265.
2. Глазырин А.Б., Кинзибаев Д.Р., Абдуллин М.И. // *Вестник Башкирского Университета*, 2015.– Т.20.– №4.– С.1193–1197.
3. Liang M., Xue X., Weiyu F., Hui L., Xiaobo W., Baodong X. // *Construction and Building Materials*, 2015.– V.74.– P.235–240.
4. Aguirre de Carcer I, Rosa Masegosa M., Teresa Vicas M., Sanchez-Cabezudo M., Catalina S., Prolongo M., Verynica C., Barcelo F., Paez A. // *Construction and Building Materials*, 2014.– V.52.– P.245–252.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА НА ВЫХОД И ЧИСТОТУ МОНОМЕРА – ЛАКТИДА

В.В. Кревсун, К.В. Лазарев

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vkrevsun@gmail.com

Полилактид (ПЛА) – один из представителей биоразлагаемых полимеров [1], используемый в качестве упаковочного материала, материала для изделий медицинского назначения [2], таких как имплантаты, хирургические нити, капсулы лекарственных препаратов и т.п. В связи с высокими издержками производства цена ПЛА достаточно высока, поэтому перспек-

тивным направлением является вторичная переработка отходов на основе данного полимера с получением мономера – лактида.

Цель экспериментальной части работы заключалась в исследовании характера влияния природы полимера и его молекулярной массы на качество полученного в результате проведения деполимеризации лактида. Для исследо-

Таблица 1. Характеристика исследуемых образцов

Образец	Вид лактида	Сырье деполимеризации
1	очищенный	ПЛА товарный
2	сырец	пластинки из ПЛА товарного
3	очищенный	пластинки из ПЛА товарного
4	очищенный	ПЛА товарный без наполнителей
5	очищенный	ПЛА с белым пигментом
6	сырец	пластинки из ПЛА с белым пигментом

вания образцов лактида использовался метод газовой хроматографии, позволяющий идентифицировать компоненты пробы и определить их количественное содержание в образце. Анализ проводился на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000». В качестве объектов исследования были выбраны образцы лактида, полученного при деполимеризации товарного ПЛА ($M_w = 128\,000$), ПЛА без наполнителей (получен переосаждением из товарного ПЛА), ПЛА с белым пигментом (получен смешением товарного ПЛА с TiO_2 при $185\,^{\circ}C$ в течение 10 мин), пластинок ПЛА товарного и ПЛА с белым пигментом (получены прессованием соответствующих образцов полилактида при температуре $180\,^{\circ}C$). Деполимеризация проводилась в присутствии ZnO (1 % масс.) в качестве катализатора при температуре $200\,^{\circ}C$ и давлении 10 мбар. Информация об анализируемых образцах представлена в таблице 1.

В результате термической обработки, при получении полимерных изделий и композиций,

средняя молекулярная масса полимера уменьшается из-за частичной деструкции макромолекул. Таким образом, молекулярная масса полилактида с пигментом снижается по сравнению с молекулярной массой товарного ПЛА, а молекулярная масса пластинок ниже, чем молекулярная масса полимера, из которого они получены. Переосаждение ПЛА приводит к повышению средней молекулярной массы, что связано с отделением низкомолекулярных примесей. Результаты количественного анализа состава образцов лактида-сырца и образцов очищенного лактида, полученных в результате термокаталитической деструкции различных типов сырья, приведены в таблице 2.

В результате исследования было выявлено, что в образцах лактида-сырца, полученных при деполимеризации полилактида, содержание лактида (% масс.) в среднем составило 90,1 %, мезо-лактида – 9,8 %, молочной кислоты – $4,7 \cdot 10^{-3}$ %, олигомеров молочной кислоты – 0,12 %, димера молочной кислоты – $9,0 \cdot 10^{-3}$ %. Присутствие мезо-лактида снижает качество мономера в связи с низкой температурой плавления данного изомера ($t_{пл(мезо-лактида)} = 54\,^{\circ}C$, $t_{пл(L-лактида)} = 96\,^{\circ}C$). Образцы очищенного лактида характеризуются более низким содержанием молочной кислоты, ее димера и мезо-лактида ($7,0 \cdot 10^{-4}$ %, $4,1 \cdot 10^{-3}$ % и 3,3 % соответственно), среднее содержание лактида в них составило 96,6 %. Содержание лактида в образцах, полученных при деполимеризации ПЛА с пигментом и при деполимеризации пластинок, спрессованных из полимера, оказалось ниже, чем его содержание в образце, полученном в результате термокаталитической деструкции товарного полилактида.

Таблица 2. Компонентный состав образцов, % масс.

Образец	Молочная кислота	Димер	М-лактид	Лактид	Олигомеры
1	$6,599 \cdot 10^{-4}$	$1,492 \cdot 10^{-3}$	0,956	98,874	0,168
2	$2,390 \cdot 10^{-3}$	$9,000 \cdot 10^{-3}$	10,193	89,647	0,149
3	$3,842 \cdot 10^{-4}$	$4,346 \cdot 10^{-4}$	7,884	91,982	0,133
4	$8,428 \cdot 10^{-4}$	$1,000 \cdot 10^{-2}$	1,684	98,177	0,128
5	$9,242 \cdot 10^{-4}$	$4,286 \cdot 10^{-3}$	2,596	97,361	0,038
6	$7,000 \cdot 10^{-3}$	$9,000 \cdot 10^{-3}$	9,330	90,561	0,093

Список литературы

1. Кадырова А.Т., Хайруллин Р.З. // Научный альманах, 2017.– Т.3.– №3.– С.394–397.
2. Легонькова О.А., Асанова Л.Ю. // Высокотехнологическая медицина, 2017.– Т.4.– №1.– С.16–31.

СИНТЕЗ ТРИ-ФУНКЦИОНАЛЬНОГО МОНОМЕРА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЕГО В РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

М.С. Кузнецов, А.А. Редикульцев

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока; к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, msk35@tpu.ru

Полифункциональные мономеры являются важными соединениями во многих реакциях сополимеризации и поликонденсации. Их использование позволяет синтезировать разветвлённые полимеры, которые обладают улучшенными физико-механическими свойствами. Также свойства полученных полимеров и сополимеров зависит от функциональности используемых мономеров, что позволяет синтезировать разнообразное количество полимеров, каучуков и олигомеров.

Целью данной работы является синтез три-функционального мономера – трис-экзо,экзо-(5-нонборнен-2,3дикарбоксимидо-этил)амина и использование его в реакциях сополимеризации. Получаемые сшитые полимеры должны обладать более высокими физико-механическими показателями и более высокую температуру стеклования.

Реакцию получения (рисунок 1) три-функционального мономера проводили следующим образом. В колбу с ледяной уксусной кислотой поместили эндиковый ангидрид и триэтиламин в мольном соотношении 3 : 1. Снабдив колбу перемешивающим устройством и холодильником, содержимое нагревают при постоянном перемешивании на масляной бане. После окончания реакции полученную смесь выливали в холодную дистиллированную воду. Выпавший осадок отфильтровали, дважды промыли дистиллированной водой и высушили. После этого продукт перекристаллизовывали из ацетона для очистки от непрореагировавших исходных веществ. В результате был получен трис-экзо,экзо-(5-нонборнен-2,3дикарбоксимидоэтил)амина с выходом 79% от теоретически возможного.

Для идентификации полученного полифункционального мономера провели ИК-спектроскопию. На спектре присутствуют полосы в области поглощения 2990–2900, 2873, 2850, 1450 см⁻¹ относящиеся к колебаниям атомов в группах CH₂, полосы поглощения в области 1764–1687 см⁻¹ относящиеся к группам C=O и полосы поглощения в области 1390–1300 см⁻¹ относящиеся к колебаниям O=C–N. Результаты ИК-спектроскопии сравнили со спектром трис-экзо,экзо-(5-нонборнен-2,3дикарбоксимидоэтил)амина из базы данных.

По результатам сравнения спектров между собой видно, что спектр полученного продукта совпадает с спектром трис-экзо,экзо-(5-нонборнен-2,3дикарбоксимидоэтил)амина из базы данных. Следовательно, мы можем точно утверждать, что синтезированное вещество является трис-экзо,экзо-(5-нонборнен-2,3дикарбоксимидоэтил)амином.

В дальнейшем планируется изучение влияния полученного три-функционального мономера на свойства получаемых сополимеров.

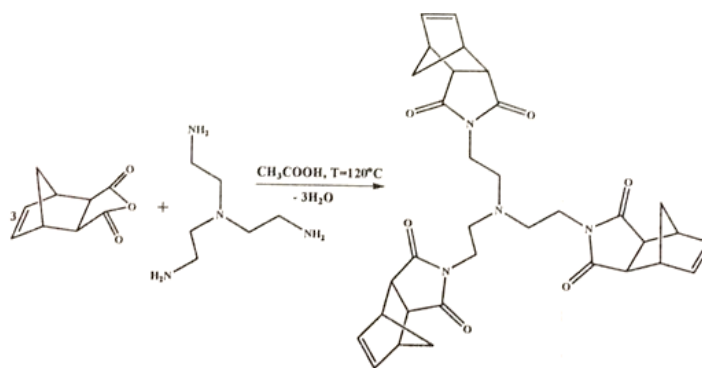


Рис. 1. Реакция получения трис-экзо,экзо-(5-нонборнен-2,3дикарбоксимидоэтил)амина

Список литературы

1. Боженкова Г.М. // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и*

молодых ученых (Томск, 25–29 мая 2015 г.) / Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во ТПУ, 2015.– Т. II.– С. 254.

ПРОВЕДЕНИЕ РЕАКЦИИ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N- ЭТИЛАЦЕТАТА С ЭКЗО,ЭКЗО-N,N'-ГЕКСИЛЕН- ДИ(НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДОМ)

А.В. Курило, И.Н. Опейкин, М.А. Помешалкина

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rekonkast@gmail.com

Сложно переоценить роль полимеров в современном обществе. В наши дни их влияние распространяется на тысячи отраслевых структур и область науки не становится исключением. Потребность в высокомолекулярных соединениях как уже активно используемых и получаемых в производстве, так и в совершенно новых, способных решать те или иные задачи увеличивается год от года. Особо востребованными становятся термостойкие и прочные полимеры.

При создании конструкций с высокой температурой эксплуатации часто используют циклоцепные полиимиды. Амины, полифункциональные кислоты с наличием циклов в структуре, сложные эфиры и ангидриды часто используются в качестве мономеров при их получении. На данный момент наука располагает ограниченным набором исходных мономеров вышеописанного вида. Таким образом, получив новые перспективные мономеры и полимеры на их основе можно расширить границы применения полиимидов.

Настоящая работа посвящена получению сополимера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата с экзо,экзо-N,N'-гексилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимидом).

В ходе данной работы планируется получение сополимера с более высокими физико-механическими свойствами (стойкость к агрессивным средам, механическая прочность и т.п.) и, более высокой температурой стеклования, по сравнению с гомополимером.

Методика получения мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида N-этилацетата описана в [1]. Сономер экзо,экзо-N,N'-гексилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимид) получен по методике, описанной в [2].

Сополимеризацию проводили в толуоле по реакции, представленной на рисунке 1. Реакцию проводили в присутствии инициатора – катализатора Ховейды-Граббса второго поколения – (1,3-бис-(2,4,6-триметилфенил)-2-имидазолидинилден)-дихлоро-(орто-N,N-диметил-аминометил-фенилметил)-рутений. Бифункци-

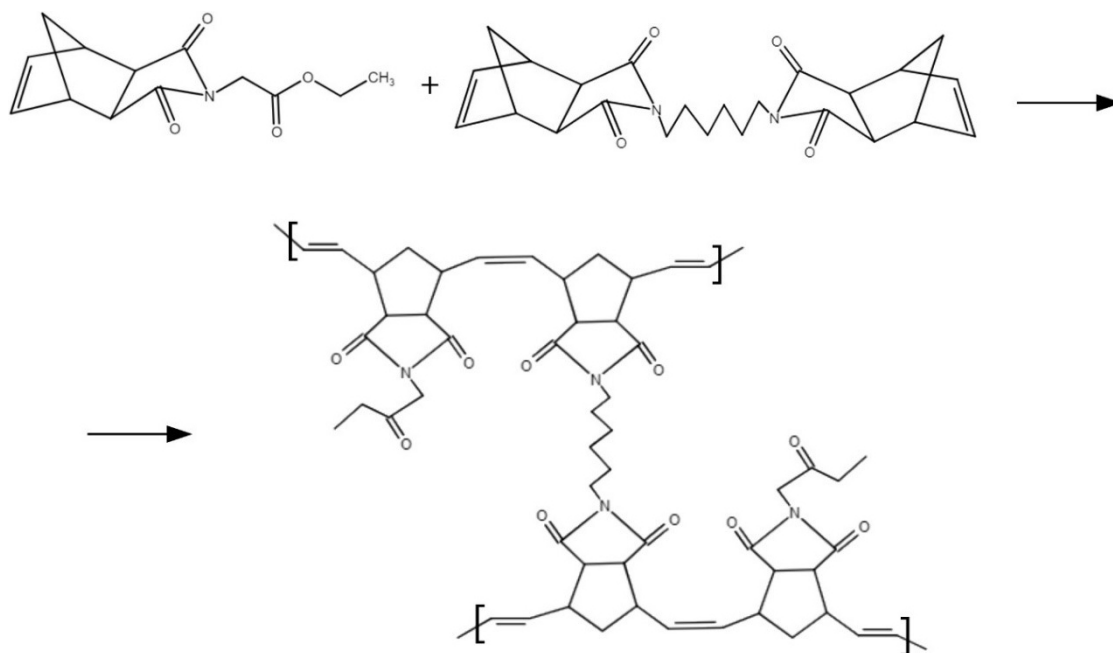


Рис. 1. Реакция сополимеризации 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетата с экзо,экзо-N,N'-гексилен-ди(норборнен-2,3-дикарбоксимидом)

ональный сомономер добавляли в количестве 5 мол. % от количества мономера. Полимеризацию проводили на масляной бане при начальной температуре 60 °С в инертной атмосфере (азот).

Для удаления катализатора и непрореагировавших сомономеров полученный продукт растворяли в хлороформе до полного растворения при подогреве в ультразвуковой ванне до 40 °С

с последующим переосаждением в избытке гексана.

Структура полученного полимера изучена с использованием ИК-спектроскопии. Анализ спектра сополимера в сравнении со спектром гомополимера показал, что в спектре присутствуют изменения характерные для присутствия С–Н групп сомономера.

Список литературы

1. Пылев В.А., Молчанова А.А., Аладышев И.С. Синтез 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата и его полимеризация // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П.*

Кулёва, 20–23 мая 2019 г., г. Томск.– Томск: ТПУ, 2019.– С.570–571.

2. Боженкова Г.С. Дисс. ... канд. хим. наук.– Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет.– Томск, 2016.– 125 с.

РАЗРАБОТКА ПОЛИ-ПАВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛАМИДА С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ НЕФТЕОТДАЧИ ПЛАСТОВ

Г.К. Кусаинова

Научный руководитель – д.х.н., профессор К.Ж. Абдиев

Satbayev University

050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сапиева 22а

Эффективность извлечения нефти с применением современных методов разработки нефтедобывающей отрасли всего мира можно считать неудовлетворительной. Для увеличения нефтедобычи требуются применение новых или усовершенствование уже известных методов увеличения нефтеотдачи. Одним из широко применяемых методов являются физико-химические методы, к которым обычно относят применение поверхностно-активных растворов (ПАВ), которые обеспечивают диспергирование и удаление со стенок скважины или из пласта твердых частиц и фильтрата бурового раствора, а также водонефтяной эмульсин.

Все чаще применяют водорастворимые высокомолекулярные ПАВ являющие диспергатором, эмульгатором и флокулянтom одновременно. Механизм действия флокулянтom основан на явлении адсорбции молекул флокулянта на поверхности коллоидных частиц, образование сетчатой структуры молекул флокулянта, слипанию коллоидных частиц за счет сил Ван-дер-Ваальса [1]. Между коллоидными частицами при действии флокулянтom образуются трехмерные структуры, которые в свою очередь способны к

более быстрому и полному отделению жидкой фазы. Особое место среди флокулянтom занимают вещества, обладающие биоцидными свойствами. Биоцидами называют химические вещества, предназначенные для борьбы с вредными (в том числе болезнетворными) микроорганизмами [2, 3].

В данной работе был проведен глубокий анализ свойств известных промышленных мономеров и подобраны следующие мономеры для синтеза новых поли – ПАВ (флокулянтom), обладающих структурообразующими и биоцидными свойствами: N,N-диметил-N,N-диаллил-аммоний хлорид (ДМДААХ) и N-[(3-триметиламино)пропил]метакриламид (ТМАПМА). Методом радикальной сополимеризации в присутствии инициатора были синтезированы новые поли-ПАВ-сополимеры ТМАПМА-ДМДААХ с различным мольным составом.

Методами кондуктометрического титрования, ИК- и ЯМР-спектроскопии были определены мольные составы синтезированных сополимеров. Установлено, что мольное содержание ТМАПМА в сополимерах ТМАПМА-ДМДААХ всегда больше, чем в исходных смесях моно-

меров. Это дает основание предполагать, что в реакции радикальной сополимеризации более активным является мономер ТМАПМА. Выход сополимера изменяется от 80 до 90 мас. % в зависимости состава исходной смеси мономеров.

Влияние полученных сополимеров на рост сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) изучались в различных концентрациях. При их росте наблюдается развитие черной пленки с металлическим отливом на внутренней поверхности пробирки. Установлено, что предоставленные образцы сополимера ТМАПМА-ДМДААХ полностью подавляют развитие СРБ при всех исследованных концентрациях. В пробирках с образцами не наблюдалось развитие черной пленки

с металлическим отливом. Высокое биоцидное действие сополимеров можно объяснить повышенной адсорбционной активностью их макромолекул на межфазной границе раздела фаз [4].

Синтезированное новое поли-ПАВ-сополимер ТМАПМА-ДМДААХ обладают не только флокулирующими и структурообразующими свойствами, но биоцидным действием. Это позволит применять его в качестве флокулянта и структурообразователя при нефтедочке для удаления различных вредных дисперсных твердых частиц и для закрепления стены скважины, а также в качестве биоцидного материала для подавления роста сульфатредуцирующих бактерий.

Список литературы

1. *Gomes I.B., Malheiro J., Mergulhao F., Millard J.-Y., Simoes M. // Pathogens and Disease, 2016.– V.74.– Iss.4.– <https://doi.org/10.1093/femspd/ftw014>.*
2. *Nikolai A. Sivov. New Concepts in Polymer Science. Biocide Guanidine Containing Polymers: Synthesis, Structure and Properties. Leiden. Boston, 2006.*
3. *Abdullah Alamri, Mohamed H El – Newehy and Salem S Al – Deyab. // Chemistry Central Journal, 2012.– V.6.– P.111–123.*
4. *Abdiyev K., Dauletov Ye., Nuraje N., Toktarbay Zh., Zhursumbaeva M. // Journal of Surfactants and Detergents, 2019.– Available at 22: 1129–1137. DOI 10.1002/jsde.12283.*

СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОКСИМИДА-N-ПЕНТИЛАЦЕТАТА МЕТОДОМ ROMP

А.В. Марченко

Научные руководители – к.х.н., доцент Л.С. Сорока, к.х.н., доцент А.А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, anastasia.march.96@gmail.com

На сегодняшний день получение промышленно важных химических продуктов и полупродуктов основано на использовании каталитических процессов. Наиболее интенсивно развивающихся в настоящее время, направлений в области каталитических процессов является метатезис олефинов. Благодаря последнему получают различные продукты с уникальными свойствами [1]. Одним из значимых видов реакций метатезиса является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла с использованием рутениевых катализаторов. В качестве мономеров для получения стереорегулярных и монодисперсных полимеров и сополимеров используются напряженные циклические системы, такие как производные норборнен дикарбоновой кислоты [2].

Целью данной работы является полимеризация и сополимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентилацетата с использованием катализатора Ховейды-Граббса II поколения.

Синтез мономера 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентил ацетата проводили по двухстадийной методике описанной в предыдущей работе [3].

Полимеризацию 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-N-пентил ацетата (рисунок 1) проводили в растворе толуола на масляной бане при начальной температуре 60 °С.

Определенное количество мономера 1 растворяли в толуоле. После этого добавляли раствор катализатора Ховейды-Граббса II поколения в толуоле. При этом соотношение катализатор : мономер по массе должно составлять 1 : 5 000.

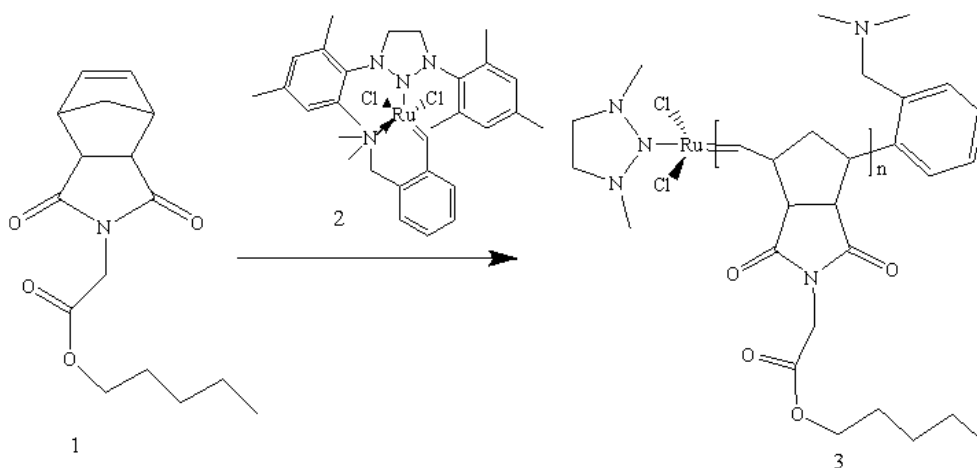


Рис. 1. Полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-*N*-пентил ацетата в растворе

Полученную массу нагревали до 60 °С и выдерживали 30 минут. Затем повышали температуру до температуры кипения толуола 110,7 °С и проводили процесс еще в течении 2-х часов. Общее время полимеризации составляло не менее 2,5 часов. После окончания процесса образовавшийся полимер высаживали в избыток гексана и высушивали при комнатной температуре. Полимер имеет линейное строение, соответственно не обладает высокими физико-механическими показателями. Для их улучшения и сравнения вводим в систему сшивающий агент (сомономер, рисунок 2).

Получаемый сшитый полимер должен иметь более высокие показатели и более высокую температуру стеклования. Сополимеризацию 5-норборнен-2,3-дикарбоксимида-*N*-пентил ацетата с экзо, экзо-*N,N'*-этилен-ди(норборнен-5,6-дикарбокси-имидом) проводили в растворе толу-

ола при мольном соотношении мономера к сомономеру 19:1. Сополимеризацию проводили аналогично выше приведенной методики полимеризации мономера. После окончания реакции сополимер высаживали в избыток гексана и сушили от растворителя.

Далее очищенные полимеры были исследованы с использованием методов термического анализа и ИК-спектроскопии.

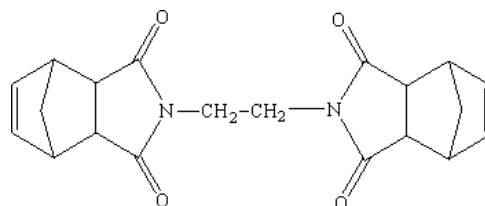


Рис. 2. Сомономер – экзо, экзо-*N,N'*-этилен-ди(норборнен-5,6-дикарбоксиимидом)

Список литературы

1. Кашиковский В.И., Григорьев А.А. // Катализ и нефтехимия, 2006.– №14.– С.10.
2. Piotti M.E. Ring opening metathesis polymerization / Curr. Opin/ Solid Academic Press: London, 1997.– 489 p.
3. Марченко А.В. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XX Международной научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых (Томск, 20–23 мая 2019 г.) / Томский политехнический университет.– Томск: Изд-во ТПУ, 2019.– С.561.

ХАРАКТЕРИСТИКИ БИТУМНЫХ ПОКРЫТИЙ С ДОБАВКАМИ МОДИФИЦИРОВАННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Л.А. Михеева

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И.Бондалетова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lyubov.m.97@mail.ru*

Материалы из металлов под воздействием факторов окружающей среды подвергаются разрушению, которое называется коррозией. Ежегодно коррозия металлов приводит к миллиардным убыткам, поэтому защита от коррозии имеет чрезвычайно большое значение.

Для защиты используют различные покрытия: керамику, битумы, пластмассы, резины, противокоррозионные пасты, лакокрасочные материалы.

Среди лакокрасочных материалов заметное место занимают композиции на основе битумов, т.к. они доступны и просты в изготовлении. Достоинства битумных покрытий: водонепроницаемость, химическая стойкость, электрохимическая нейтральность. В свою очередь у них имеются недостатки: низкая адгезия к поверхности металла, высокая хрупкость при пониженной температуре и невысокие защитные характеристики. Поэтому для получения высококачественных покрытий битум модифицируют различными добавками: полимерами, олигомерами, низкомолекулярными соединениями. Такой добавкой может быть полипропилен (ПП), в частности атактический полипропилен (АПП).

Полипропилен занимает лидирующее место в мире среди полимерных материалов по объему потребления. В России потребление ПП с каждым годом растет. Так в 2018 году объем производства ПП в России составлял около 1,4 тыс. тонн. Увеличению потребления ПП способствовал ввод в строй новых современных про-

изводств (ООО «Сибур Тобольск» и ООО «Полиом») и расширение марочного ассортимента выпускаемой продукции [1].

При производстве ПП получают изотактический, синдиотактический и атактический полипропилен. Основной стереической разновидностью является изотактический полипропилен. Атактический полипропилен является побочным продуктом (3–5%), и реализация его затруднена из-за пространственно-неоднородной структуры, которая негативно влияет на физико-химические свойства полимера: переменная молекулярная масса, низкая температура размягчения, высокая текучесть. Улучшить эксплуатационные характеристики и расширить области применения можно с помощью изменения структуры АПП за счет введения новых функциональных групп.

Цель работы заключается в получении битумных покрытий с добавками модифицированного АПП и изучение их характеристик.

В данной работе в качестве модифицированного АПП используется атактический полипропилен окисленный при 260 °С кислородом воздуха (1000 л/час) в течение 48 часов, с последующей малеинизацией (концентрация малеинового ангидрида – 5%) в течение 6 часов при 190 °С (ОАПП₅²⁶⁰).

Для получения защитных покрытий были синтезированы композиции с содержанием АПП 1–15%. Покрытия на их основе наносили на подготовленные металлические пластинки

Таблица 1. Результаты исследования покрытий на основе полученных композиций

Состав композиции, %		Адгезия *, балл	Твердость, кг	Прочность при ударе, см
ОАПП ₅ ²⁶⁰	битум			
0	100	1	0,2	10
1	99	1	0,2	5
3	97	1	0,2	10
7	93	1	0,2	15
10	90	1	0,2	10
15	85	1	0,2	10

* – по четырехбалльной шкале [2].

из 50% растворов битума и ОАПП₅²⁶⁰ в толуоле, свойства которых приведены в таблице 1.

Установлено (таблица 1), что добавки модифицированного АПП не приводят к заметному изменению физико-механических свойств

битумных покрытий, поэтому могут быть использованы для разработки антикоррозионных покрытий с повышенной стойкостью к воде, соляным растворам, щелочам и кислотам.

Список литературы

1. Бредис М.А. Рынок полиолефинов в России [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://article.unipack.ru/77170/>.
2. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – М.: ИПК Издательство стандартов, 1996.

ОСОБЕННОСТИ ГЛУБОКОЙ ПЕЧАТИ НА ПЭТФ/АЮх ПЛЕНКЕ С ЗАЩИТНЫМ ПОКРЫТИЕМ

И.И. Муратов, Р.М. Гарипов, А.А. Ефремова
Научный руководитель – д.х.н. Р.М. Гарипов

Казанский национальный исследовательский технологический университет
420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, iskander.muratov@mail.ru

Производство и использование гибкой упаковки является одним из наиболее активно развивающихся сегментов упаковочной индустрии. Это обусловлено ее сравнительно невысокой стоимостью и хорошими потребительскими свойствами. Для успешной реализации товара внешний вид упаковки играет важную роль, и в большой степени зависит от качества полиграфического оформления. Полиэтилентерефталатные (ПЭТФ) пленки являются хорошей основой для нанесения печати, и часто используются в структуре многослойных упаковочных материалов с межслойной печатью. Для промышленной печати на ПЭТФ пленках можно использовать флексографскую или глубокую печать. Преимуществами глубокой печати являются мягкость тоновых переходов, насыщенность красочных оттисков, реалистичность цветов.

Одной из проблем при глубокой печати на полимерных пленках, определяющей адгезию красочных слоев, является несоответствие поверхностной энергии пленок с поверхностным натяжением используемых сольвентных красок. При нанесении на ПЭТФ пленку красок методом глубокой печати требуется поверхностная обработка пленки либо в виде коронной обработки, либо нанесением праймера.

Для получения высокобарьерных ламинатов перспективным является использование ПЭТФ пленок с нанослоем оксида алюминия АЮх. Однако это приводит к существенному снижению адгезии краски [2]. Для устранения этого недостатка использование коронной обработки

недопустимо, так как происходит нарушение целостности барьерного нанослоя. Поэтому для повышения адгезии красочных слоев к пленкам ПЭТФ/АЮх рекомендуется дополнительное праймирование. В качестве праймера в данной работе предложена полиакриловая композиция (Pr), которую можно наносить на пленку ПЭТФ/АЮх методом глубокой печати.

В качестве объектов исследования в работе использованы пленки ПЭТФ/АЮх толщиной 12 мкм и ПЭТФ/АЮх/Pr толщиной 14 мкм, полученная нанесением полиакриловой композиции на пленку ПЭТФ/АЮх методом глубокой печати на промышленной установке Heliostar (Windmoller & Holscher, Германия). Красочные оттиски были нанесены на образцы ПЭТФ пленок с помощью пробопечатного станка K Printing Proofer (RK Print, Великобритания). Для печати использовали краски PV-77 (Siegwerk, Германия) на основе поливинилхлорида и краски NitroBase WZ-60 (Flint Group, Великобритания) на основе нитроцеллюлозы.

В работе определена свободная поверхностная энергия исследуемых ПЭТФ пленок с помощью тестовых маркеров Accu Dune Test (США), заполненных чернилами с известным значением поверхностного натяжения. Показано, что свободная поверхностная энергия пленки ПЭТФ/АЮх составляет 48 Дин/см, а после нанесения праймера (пленка ПЭТФ/АЮх/Pr) она уменьшается до 36 Дин/см.

С помощью денситометра RT-120 (Techkon, Германия) была определена оптическая плот-

ность оттисков красок PV-77 и NitroBase WZ-60 на растровых полях в диапазоне 25–90%. Установлено, что праймирование приводит к уменьшению растискивания.

Методом отслаивания адгезионного скотча марки 3M (США) от красочных оттисков на разрывной машине AG-X Plus (Shimadzu, Япония) определена адгезия красочных слоев на участках со 100% заливкой к поверхности ПЭТФ пленок. Установлено, что адгезия красочного оттиска краски PV-77 к пленке ПЭТФ/AlOx составляет 0,1 Н/25 мм, при этом происходит полное отслоение красочного оттиска от поверхности пленки. После нанесения праймера отслоение красочного оттиска не наблюдается, что говорит о высокой адгезии красочного от-

тиска. Значение усилия отслаивания составляет 4,84 Н. Адгезия красочных оттисков на основе краски NitroBase WZ-60 к пленке ПЭТФ/AlOx составляет 4,01 Н/25 мм, при этом значительная часть красочного слоя переходит на поверхность скотча. Для пленки с праймером перенос краски на скотч практически отсутствует. Значение усилия отслаивания для данного образца составляет 4,26 Н/25 мм.

Таким образом, изучено влияние праймирования пленки ПЭТФ/AlOx. Показано, что дополнительное праймирование пленки, предложенной нами полиакриловой композицией, повышает адгезию печатных красок, нанесенных методом глубокой печати.

Список литературы

1. Муратов И.И., Гарипов Р.М., Ефремова А.А., Хасанов А.А. // *Полиграфия: технология, оборудование, материалы: материалы X на-*

уч.-практ. конф. с международным участием, 2019.– С.159–165.

ПОЛУЧЕНИЕ ЛАКТИДА ИЗ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ НА СИЛИКАГЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

А.А. Носкова, А.О. Пивень

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, noskova1500@gmail.com*

В последние годы всё чаще и чаще в обществе встаёт множество вопросов, связанных с экологической обстановкой в мире. Загрязнение Земли пластиком оказывает вредное воздействие на всё живое. Решением этой проблемы стало создание и применение таких полимеров, которые способны при определённых условиях разлагаться на безвредные для неживой и живой природы соединения. Биоразлагаемые полимеры – это материалы, разлагающиеся под действием естественных природных (микробиологических и биохимических) процессов. Один из самых распространённых биополимеров – полилактид, который получают из димера молочной кислоты (лактида).

Полимеры на основе лактида используются в различных сферах жизни человека, начиная от производства изделий с коротким сроком службы (одноразовая посуда, различная упаковка) и заканчивая медицинскими изделиями (хирургические нити, штифты). Такое разнообразное применение данного полимера объясняется та-

кими свойствами, как биосовместимость и экологичность.

Неотъемлемой частью производства полилактида является синтез циклического димера молочной кислоты – лактида, условия получения которого (давление, температура, катализатор) сильно сказываются на качестве и свойствах получаемого мономера.

Целью настоящей работы является синтез лактида из молочной кислоты в присутствии силикагелевого катализатора, исследование структуры, состава и степени чистоты, полученного мономера.

Различают три основных стадии синтеза лактида: концентрирование и конденсация молочной кислоты; деполимеризация олигомера молочной кислоты; очистка лактида-сырца.

Концентрирование и конденсацию молочной кислоты проводили в ротационном испарителе Heidolph Laborota 4003 Control в присутствии силикагеля (размер частиц 1 мм, 2 мол. %). Деполимеризацию олигомера молочной кисло-

Таблица 1. Параметры синтеза лактида из молочной кислоты

Стадия	Температура, °С	Давление, мБар	Время, ч
Концентрирования	150	1 000	0,3
Конденсации	150–180	100	2
Деполимеризации	170–210	10	0,5

ты проводили на установке прямой перегонки под вакуумом (10 мБар). Очистку полученного лактида-сырца проводили методом перекристаллизации из этилацетата. Условия проведения эксперимента приведены в таблице 1.

Молекулярную массу олигомера определяли методом концевых групп. Структуру лактида анализировали посредством ИК-спектроскопии. Чистоту мономера оценивали с помощью газовой хроматографии. Лактид – вещество, которое может существовать в виде двух оптических изомеров: *L*-лактид и *D*-лактид, однако также известны формы *мезо*-лактида и рацемической смеси *L*, *D*-лактидов. В зависимости от конфигурации, вещество обладает различной температурой плавления ($T_{пл}$), так $T_{пл}$ для *L*- и *D*-изомеров составляет 96 °С, рацемата – 125 °С, *мезо*-формы – 54 °С.

**Рис. 1.** ИК-спектр лактида

Проведенные исследования показали, что полученный нами мономер, температура плавления которого лежит в диапазоне 107–110 °С, представляет собой смесь мономеров: индивидуальных *L*- и *D*-форм и рацемической смеси. В условиях эксперимента выход лактида-сырца составил 37% (масс.), а чистого лактида в пересчете на лактид-сырец – 22% (масс.). Структура полученного мономера представлена на рисунке 1.

Полоса поглощения в области 3 000–2 900 см^{-1} свидетельствует о наличии в образце связи C–H, интенсивная полоса поглощения в области 1 700 см^{-1} свидетельствует о наличии связи C=O, наличие полос в области 1 450–600 см^{-1} характеризуют связь C–O–.

Хроматографический анализ показал, что помимо лактидов в полученном образце также присутствуют и другие производные: молочная кислота, *мезо*-лактид и незначительные примеси олигомеров молочной кислоты.

СИНТЕЗ ЭФИРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Е.Я. Полетыкина, А. Зиновьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, e.y.poletykina@gmail.com

Эфиры являются важным и распространённым классом химических веществ, так как этот класс соединений активно используют в парфюмерии, фармацевтике, медицинской отрасли, а также для получения пластификаторов, растворителей и многое другое.

Не смотря на активное использование различных растворителей их производство опасно, так как приводит к загрязнению окружающей среды продуктами нефтехимии. К таким отходам относятся органические растворители (хлоралифатические, ароматические и хлорароматические углеводороды, кетоны, эфиры и др.), представляющие собой легколетучие и токсичные вещества, способные при захоронении

или сжигании образовывать высокотоксичные вещества. Отсюда возникла необходимость разработки производства «зеленых» растворителей, способных заменить токсичные [1].

«Зеленые» химические вещества способны свести к минимуму воздействие на окружающую среду при использовании их в химическом производстве. Идеальный зеленый растворитель должен иметь низкое давление паров, высокую температуру кипения, должен быть нетоксичным и подлежать биологическому разложению, иметь возможность растворения во многих химических соединениях и быть получен из возобновляемых источников [2].

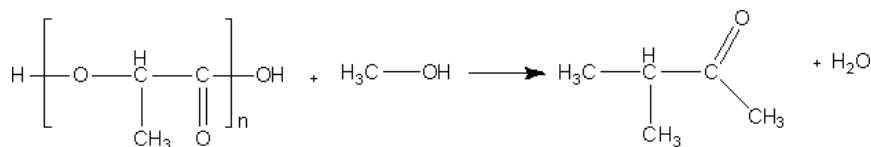


Рис. 1. Получение метилового эфира молочной кислоты

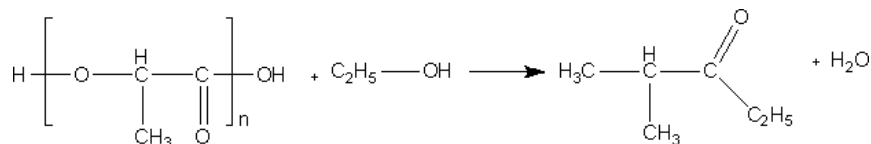


Рис. 2. Получение этилового эфира молочной кислоты

Эфиры молочной кислоты как раз относятся к «зеленым» растворителям. Они производятся из возобновляемых ресурсов, не токсичны для окружающей среды и человека.

Основными веществами для получения эфиров молочной кислоты служат: молочная кислота, олигомеры молочной кислоты, лактид, полилактид.

Использование молочной кислоты в качестве сырья затруднительно, так как молочная кислота содержит большое количество воды, которая оказывает негативное влияние на равновесие реакции. Процесс этерификации становится более длительным и требуется отгонка воды. Этих недостатков нет при использовании в качестве исходного сырья олигомеров молочной кислоты. Олигомеры и другие вещества используют сухими.

В качестве катализаторов в промышленности используют серную кислоту, её использова-

ние ведёт к загрязнению окружающей среды из-за образования сточных вод. Из-за этого возник спрос на более экологически безопасные катализаторы, например силикагель, который в итоге не образует сточных вод.

Наиболее привлекающими свое внимание считаются метиловый, этиловый и н-бутиловый эфиры. Они используются в фармацевтической и косметической промышленности и как растворители для лаков [3]. Метиловый и этиловый эфиры водорастворимые, а бутиловый эфир молочной кислоты малорастворим.

В работе проводилась этерификация олигомеров молочной кислоты с различными спиртами, в качестве катализатора использовался силикагель. Олигомер подготавливали перед синтезом осушкой.

Ниже представлены реакции получения метилового и этилового эфира молочной кислоты:

Список литературы

1. Sheldon R.A. *Green solvents for sustainable organic synthesis: state of the art* // *Green Chemistry*, 2005. – №5. – P.267–278.
2. Diaz-Alvarez A.E., Francos J., Lastra-Barreira B., Crochet P., V. Cadierno. *Glycerol and derived solvents: new sustainable reaction media for organic synthesis* // *Chemical Communications*, 2011. – №22. – P.47.
3. *Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. Lactic Acid.* // VCH Publishers, 2005. – P.37–45.
4. Грандберг И.И. *Органическая химия: учебник для академического бакалавриата* / И.И. Грандберг, Н.Л. Нам. // Издательство Юрайт, Москва, 2018. – 608 с.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМНО-СМОЛЯНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТЕМНОЙ ПИРОЛИЗНОЙ СМОЛЫ

К.С. Прокопчук, А.Д. Горюнов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, surprised1@mail.ru*

Тяжелая пиролизная смола является побочным продуктом, получаемым в результате пиролиза нефтегазового сырья. Тяжелая пиролизная смола – вязкая жидкость со специфическим запахом, содержит углеводороды C_{10} и выше: аценафтен, флуорен, алкилнафталины, бифенил, метилбифенил, а также смолистые вещества [1].

Смолистые вещества, выделенные из тяжелой смолы пиролиза отгонкой низкомолекулярных компонентов на роторном испарителе при температуре 200 °С и пониженном давлении и названные темной пиролизной смолой (ТПС), являются объектом исследования. Использование ТПС позволяет решить вопрос дальнейшего использования побочных продуктов нефтехимии [1].

В настоящее время разработка технологий и рецептур защитных битумно-смоляных покрытий (БСП) является актуальной. Полученная смола (ТПС) обладает способностью к пленкообразованию, что позволяет использовать ее в битумно-полимерных защитных покрытиях [1]. В связи с этим в данной работе ТПС и ее производные выступают в качестве модификатора битума. Модификатор химически не взаимодействует с битумом, но изменяет его свойства, растворяясь или диспергируясь в нем [2].

Целью данной работы является изучение свойств защитных покрытий на основе битума и темной пиролизной смолы или ее производных: нитрованной ТПС и смолы, полученной восстановлением нитрованной ТПС.

Производные ТПС получали следующими способами: нитрованием азотной кислотой (60 °С, 2 ч); нитрованием нитрующей смесью (азотной и серной кислотой, 60 °С, 2 ч); восстановлением нитрованной ТПС (60 °С, 3 ч). Битумно-смоляные композиции (БСК) получали методом смешения. Количество смолы в композициях варьировали в интервале от 1 до 15% массовых. Покрытия получали методом полива раствора композиции на металлические и алюминиевые пластинки. Все испытания проводили согласно стандартным методикам.

Результаты исследования физико-механических свойств покрытий на основе битума и ТПС, битума и нитрованной азотной кислотой ТПС (Н-ТПС), битума и восстановленной смолы (В-ТПС) представлены в таблице 1. Физико-механические характеристики покрытий с использованием производных ТПС, полученных нитрованием нитрующей смесью, на 10–15% ниже.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что использование, как битума, так и исходной ТПС и ее производных в качестве самостоятельных покрытий неэффективно.

Введение акцепторных полярных групп ($-NO_2$) в состав ТПС понижает физико-механические свойства битумно-смоляных покрытий, в то время как донорные группы ($-NH_2$) способствуют повышению их прочностных свойств.

Результаты, приведенные в таблице, также свидетельствуют, что использование ТПС и ее

Таблица 1. Физико-механические характеристики покрытий

%	Адгезия, кг/см ²			Прочность при ударе, см		
	Смешение					
	ТПС*	Н-ТПС	В-ТПС	ТПС	Н-ТПС	В-ТПС
0	5,98			10		
1	25,93	19,94	22,93	45	40	40
3	24,93	17,95	21,94	40	30	35
7	12,96	13,96	11,97	15	20	20
15	9,97	10,97	8,97	10	5	15
100	4,99	6,98	6,51	<1	<1	<1

* ТПС – продукт после выделения из тяжелой смолы пиролиза и хранения в течение 6–7 месяцев в атмосферных условиях.

производных в составе БСК в количестве 1–3 % является оптимальным

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности использования

ТПС и ее азотсодержащих производных в качестве модификаторов битума в составе защитных битумно-смоляных покрытий.

Список литературы

1. Мухина Т.Н., Баранов Н.Л., Бабаиш С.Е. и др. Пиролиз углеводородного сырья.– М.: Химия, 1987.– 240 с.
2. Вольфсон С.И., Хакимуллин Ю.Н., Закирова Л.Ю., Хусаннов А.Д., Макаров Д.Б., Хозин

В.Г. Модификация битумов, как способ повышения их эксплуатационных свойств // Вестник технологического университета, 2016.– Т.19.– №17.– С.29–33.

СИНТЕЗ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Д.С. Репкин, А.Л. Зиновьев

Научный руководитель – к.х.н., доцент В.Т. Новиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, repkindm@gmail.com

Полилактид (PLA) является биоразлагаемым полиэфиром, полученный из молочной кислоты (МК). МК обычно синтезируется в результате бактериальной ферментации или из продуктов нефтехимии. PLA широко известен как биоразлагаемый полимер, на основе которого широко изготавливаются медицинские изделия различного назначения благодаря своей жесткости, прозрачности, технологичности и биосовместимости [1]. Этот полимер также демонстрирует хорошую термическую обрабатываемость, что позволяет применять различные методы переработки, такие как экструзия, литье под давлением, прессование, термоформование [2]. Кроме того, PLA имеет средний уровень проницаемости для воды и кислорода, сравнимый с полистиролом [3, 4].

Получение полилактида [5] включает в себя следующие стадии:

1. Получение олигомера молочной кислоты (ОМК);

2. Деполимеризация ОКМ до лактида;
3. Полимеризация лактида с раскрытием цикла до PLA.

Поэтому представляло интерес исследовать процесс получения ОКМ с силикагелем в качестве катализатора. Рабочие условия синтеза, с зависимостями времени от давления (А), и времени от температуры (Б) приведены на рисунке 1.

Для получения ОКМ в колбу загружается 80%-ый раствор молочной кислоты (Purac) с добавлением 1% силикагеля, в качестве катализатора и карбоновой кислоты, в качестве модификатора. Затем колба подсоединяется к роторному

Таблица 1. Физико-механические характеристики покрытий

Модификатор	Выход, %
Уксусная кислота	68
Масляная кислота	67
Винная кислота	68

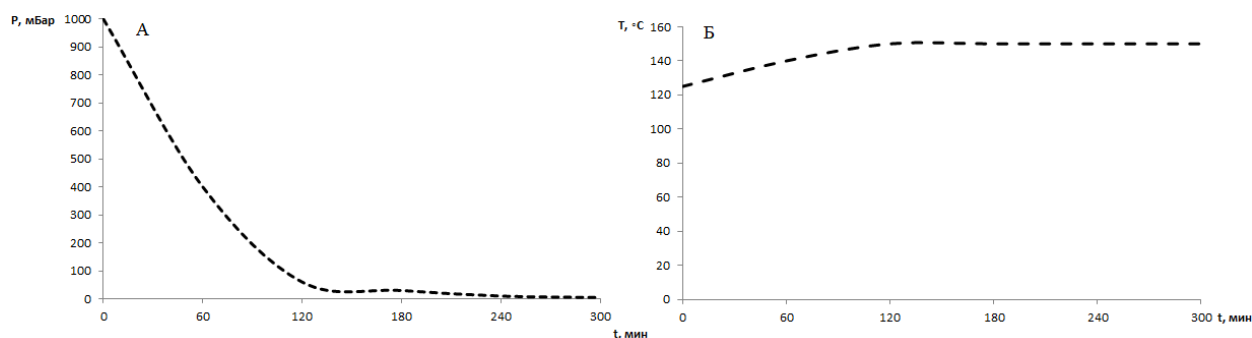


Рис. 1. Рабочие условия синтеза ОКМ

испарительное число оборотов 60 об/мин. Реакция проводится в инертной среде (аргон).

Выход ОМК в зависимости от модификатора представлен в таблице 2.

В процессе концентрирования МК и получения ОМК при низком давлении происходит отгонка воды и МК, вследствие чего снижается выход олигомера.

При дальнейшей деполимеризации модифицированного ОМК был получен лактид-сырец с хорошим выходом и высоким содержанием лактида (более 95%). Таким образом, использование данных модификаторов при синтезе ОМК позволяет получить с большей чистотой лактид-сырец по сравнению с ранее описанным модификатором (янтарная кислота) [7].

Список литературы

1. C.J. Weber, V. Haugaard, R. Festersen, G. Bertelsen, *Production and applications of biobased packaging materials for the food industry*, *Food Addit. Contam.* 19(2002) 172–177.
2. Ю.Е. Похарукова, В.Т. Новиков, В.Н. Глотова // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*, 2017.– №1.– С.134.
3. S. Mattioli, M. Peltzer, E. Fortunati, I. Armentano, A. Jimenez, J.M. Kenny, *Structure, gas-barrier properties and overall migration of poly(lactic acid) films coated with hydrogenated amorphous carbon layers*, *Carbon* 63(2013) 274–282.
4. J.W. Rhim, S.I. Hong, C.S. Ha, *Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films*, *LWT – Food Sci. Technol.* 42(2009) 612–617.
5. *Poly(lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*. Edited by Rafael Auras, Loong-Tak Lim, Susan E.M. Selke, and Hideto Tsuji. John Wiley & Sons., 2010.– P.499.
6. Donald Garlotta. *A Literature Review of Poly(Lactic Acid)*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2002.– V.9.– №2.– P.63–84.
7. Wen-Jun Yi, Li-Jun Li, Zhen Hao, Min Jiang, Chang Lu, Yi Shen, Zi-Sheng Chao. *Synthesis of L-Lactide via Degradation of Various Telechelic Oligomeric Poly(L-lactic acid) Intermediates*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017.– 56.– 4867–4877.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИБУТИЛОВОГО ЭФИРА НОРБОРНЕНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ПОЛИМЕРА НА ЕГО ОСНОВЕ

А.В. Сальникова

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Anna.salnikova.98@mail.ru

В современной химии полимеров наблюдается значительный интерес к дициклопентадиену, как к сырью для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (ROMP). Этот интерес обоснован тем, что получаемые полимеры и сополимеры на его основе, отличаются высокой термостойкостью, отличными диэлектрическими и электроизоляционными свойствами, механической прочностью и водонепроницаемостью [1].

Для изменения свойств и характеристик полимеров в лучшую сторону, необходимо исследование полимеризации мономеров с различными функциональными группами. Так, например, сшивка линейных молекул при полимеризации

производных норборнена может повысить эксплуатационные характеристики полимеров, полученных на их основе [3–4]. Данная информация очень важна для нас, а целью данной работы мы определяем изучение и постановку синтеза и полимеризации дибутилового эфира норборнендикарбонической кислоты. В дальнейшем проведем исследование свойств полученных веществ.

Синтез необходимого мономера – дибутилового эфира норборнендикарбонической кислоты (4) проводили по реакции Дильса-Альдера. В качестве диенофила использовали дибутилтилмалеат (3) (схема 1).

Преимущества этой процедуры заключаются в том, что [3]:

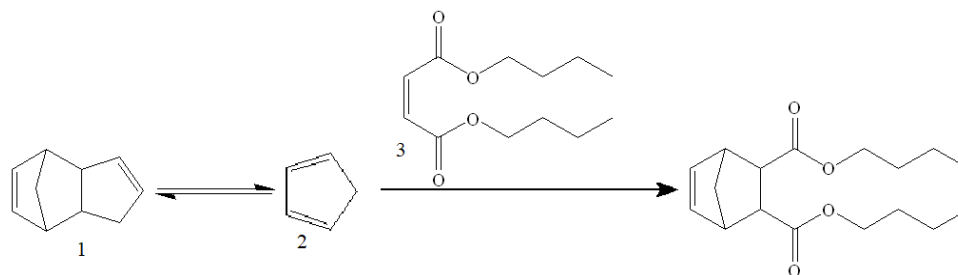


Схема 1.

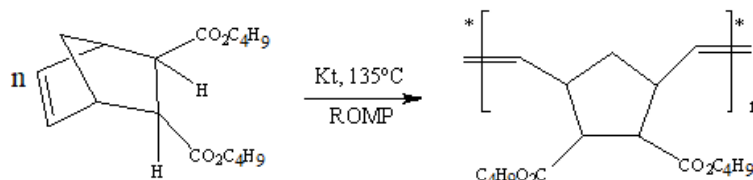


Схема 2.

- Циклопентадиен (2) реагирует по мере его образования, что сокращает возможность образования олигомерных продуктов.
- Используется большая часть исходного дидициклопентадиена. Температура реакции достаточно высокая, что позволяет получать термодинамически предпочтительные продукты реакции.
- Реакция «зеленая», потому что не используются растворители, катализаторы и другие дополнительные реагенты.

Синтез мономера проводили следующим образом, дибутилмалеат (3) (75 ммоль) и дидициклопентадиен (1) (32,5 ммоль) нагревали при 180 °С на масляной бане с обратным холодильником под атмосферным давлением в течении четырех часов. Выход мономера составил 79%.

Соотношение эндо и экзо-эфирных форм, определяемых по методу газовой хроматографии с масс-селективным детектором, составило 81% и 19% соответственно [2].

Реакцию полимеризации дибутилэндиката (4) проводили при температуре 120–140 °С в течении 1,5 ч. Синтез проводили в присутствии катализатора типа Ховейды–Грabbса II (Схема 2).

В ходе полимеризации параметры были постоянными. Операции осуществлялись в условиях инертной атмосферы. Синтезированный полимер пересаждали в этиловом спирте, после предварительного растворения в хлороформе. Затем анализировали полученные результаты методом ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии.

Список литературы

1. G.S. Bozhenkova, A.P. Samochernova, R.V. Ashirov, A.A. Lyapkov // *Current Organic Synthesis*, 2017.– V.14.– P.1–6.
2. D. Huertas, M. Florsche, V. Dragojlovic // *GreenChemistry*, 2009.– V.11.– P.91–95.
3. J. Meinwald and N. J. Hudak, *Organic Syntheses Coll.*, 1963, 4, 738 Search PubMed, <http://www.orgsyn.org/orgsyn/pdfs/CV4P0738.pdf>, accessed on April 13, 2008.
4. B. Loupy, F. Maurel and A. Sabatie-Gogova, *Tetrahedron*, 2004.– V.60.– P.1683–1691.

СВОЙСТВА АЦИЛИРОВАННОГО АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

И.Н. Сбитнев

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 431562@gmail.com*

За счет нерегулярности структуры атактического полипропилена и, как следствие, ухудшение комплекса свойств, существует необходимость химической модификации полимера.

Химической модификацией называют целенаправленное изменение механических, химических или физических свойств полимера путём введения в макромолекулу новых функцио-

нальных групп, сшиванием, сополимеризацией и.д. [1, 2].

Объектом исследования в данной работе является атактический полипропилен (АПП), полученный на титан-магниевом катализаторе (ТМК): $TiCl_4/D_1/MgCl_2-AlR_3/D_2$, где D_1 и D_2 – стереорегулирующие добавки: D_1 – внутренний донор; D_2 – внешний донор. В качестве внешне-

Таблица 1. Результаты эксперимента (в среде гептана)

Соотношение – 1 : 1

Исследуемые величины	АПП (уксусная кислота)		АПП (уксусный ангидрид)	
	В присутствии катализатора	Без катализатора	В присутствии катализатора	Без катализатора
$T_{тек.}^{\circ}C$	120	120	124	115
Карб. Ч., мг КОН/г	11,4	3,55	14,03	6,67
Б.Ч. г/100г	7	6,9	7,1	6,8
Мг	20 000	19 000	20 000	19 000
Адгезия, балл	1	1	1	1
Соотношение – 1 : 0,5				
$T_{тек.}^{\circ}C$	110	105	114	113
Карб. Ч., мг КОН/г	0,6	0,36	0,72	0,22
Б.Ч. г/100г	7,1	6,8	6,7	6,65
Мг	19 000	20 000	20 000	20 000
Адгезия, балл	1	1	1	1

Таблица 2. Результаты эксперимента (в среде ксилола)

Соотношение – 1 : 1

Исследуемые величины	АПП (уксусная кислота)		АПП (уксусный ангидрид)	
	В присутствии катализатора	Без катализатора	В присутствии катализатора	Без катализатора
$T_{тек.}^{\circ}C$	121	120	119	118
Карб. Ч., мг КОН/г	3,46	1,12	4,23	2,4
Б.Ч. г/100г	7,2	7,1	7,1	7,1
Мг	18 000	18 000	17 000	17 000
Адгезия, балл	1	1	1	1
Соотношение – 1 : 0,5				
$T_{тек.}^{\circ}C$	118	115	110	105
Карб. Ч., мг КОН/г	1,1	0,66	1,93	1,69
Б.Ч. г/100г	6,9	6,8	7,1	7,1
Мг	17 000	17 000	17 000	17 000
Адгезия, балл	1	1	1	1

го донора использовался N-донор – н-пропил-триметоксисилан; внутренний донор – дибутилфталат [3].

Ацилирование атактического полипропилена проводили уксусной кислотой и уксусным ангидридом при соотношении АПП/ацилирующий агент – 1 : 1, 1 : 0,5 по массе. Процесс проводили в среде гептана при 100 °С и ксилола при 140 °С в течение двух часов; в присутствии катализатора $AlCl_3$ (в количестве 20 % масс. от ацилирующего агента) и без него. Результаты эксперимента приведены в таблице 1, 2.

Выводы:

Список литературы

1. Карасёва С.Я. Химические реакции полимеров: учеб. пособие / С.Я. Карасёва, В.С. Саркисова, Ю.А. Дружинина. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с.: ил.
2. Филимошкин А.Г., Воронин Н.И. Химическая модификация полипропилена и его производных. – Томск: Изд-во Том. ун-та, 1990. – 180 с.
3. Долгопоск Б.А., Тинякова Е.И. Металлоорганический катализ в процессах полимеризации. – М.: Наука, 1985. – 534 с.
4. Одабабян Г.В., Швец В.Ф. Лабораторный практикум по химии и технологии органического и нефтехимического синтеза. – М.: «Химия», 1992. – 240 с.
5. ГОСТ 15140-78 Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии (с Изменениями №1, 2, 3).

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ПЕНТЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕЗОПОРИСТОГО ЦЕОЛИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА H-Beta

Д.В. Серебренников¹, Г.М. Баширова²
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Н.Г. Григорьева^{1,2}

¹Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
450075, Россия, г. Уфа, пр. Октября 141, d25c25@yandex.ru

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
450062, Россия, г. Уфа, ул. Космонавтов 1

Олигомеризация легких олефинов – это хорошо известная эффективная технология производства экологически чистых синтетических топлив, таких как бензин, реактивное и дизельное топливо, не содержащих серы и ароматических соединений. Фосфорная кислота, нанесенная на двуокись кремния (также известная как твердая фосфорная кислота -SPA-), была первым промышленным катализатором олигомеризации, разработанным фирмой UOP в 1935 году. Фосфорнокислотный катализатор при эксплуатации создает ряд проблем с окружающей средой, связанных с использованием неорганической кислоты, имеет относительно короткий срок службы. В 1980-х годах исследователи фирмы Mobil разработали гетерогенный катализатор олиго-

меризации легких олефинов на основе цеолита ZSM-5, который позволил получать бензиновую или дизельную фракции, просто регулируя условия эксплуатации их MOGD-процесса. Цеолиты относятся к числу наиболее широко используемых гетерогенных катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии [1] благодаря уникальным свойствам, таким как высокая площадь поверхности, сильная кислотность, селективность по форме и высокая термическая и гидротермальная стабильность. Поскольку активные центры в цеолитах преимущественно находятся внутри микропор с размерами около 1 нм, разработано несколько стратегий для улучшения массопереноса и более эффективного использования кристаллов цеолита. К ним относится создание

вторичной мезопористости внутри каркаса цеолита (цеолиты с иерархической пористой структурой).

Цель данной работы – разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации пентенов под действием каталитических систем на основе цеолитов.

В работе использовали пент-1-ен (Acros). В качестве катализаторов исследовали образцы цеолита H-Beta с микро- (H-Beta с мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$) и микро-мезопористой структурой (H-Beta_{meso}). Образец H-Beta_{meso} получен с помощью высокотемпературной обработки цеолита H-Beta 100%-ым водяным паром (ТПО) и раствором лимонной кислоты.

Олигомеризацию пентена осуществляли в терморегулируемом автоклаве с перемешиванием при 150–200 °С. Количество цеолитного катализатора в расчете на пентен составляло 10–30 % мас.

В изученных условиях пент-1-ен легко изомеризуется в *цис*- и *транс*-пент-2-ены, которые, в свою очередь, превращаются в олигомеры. Олигомеры представлены, в основном, ди- ($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$), три- ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}$) и тетрамерами ($\text{C}_{20}\text{H}_{40}$) пентенов. При температуре ≥ 150 °С наблюдали деструкцию как олигомеров, так и исходных пентенов, с образованием «легких» углеводородов C_{1-4} . Последние далее олигомеризуются с образованием

соединений C_{6-9} , C_{11-14} . Образцы микропористого (H-Beta) и микро-мезопористого (H-Beta_{meso}) цеолитов проявляют высокую активность в олигомеризации пент-1-ена (конверсия пентена 80–100%). При этом в составе олигомеров, полученных на цеолите H-Beta, 37–60% приходится на долю тримеров и тетрамеров, 31–63% – на долю димеров. Образец H-Beta_{meso}, прошедший ТПО и обработку лимонной кислотой, уступает по селективности образования тримеров и тетрамеров – 24–47%, содержание димеров при этом – 31–76%. Полученные результаты обусловлены, по-видимому, более низкой концентрацией кислотных центров в цеолите H-Beta_{meso} по сравнению с цеолитом H-Beta.

В ходе изучения стабильности цеолитных катализаторов Beta с различной пористостью в олигомеризации пентена было выявлено, что микропористый образец терял активность уже после 2-ого цикла, в то время как цеолит с микро-мезопористой структурой сохранял активность 4 цикла.

Результаты получены при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки России Грантом ФЦП №2019-05-595-000-058 с использованием оборудования ЦКП «Агидель» УФИЦ РАН и Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (проект №СП-2137.2018.1).

Список литературы

1. W. Vermeiren, J.P. Gilson // *Top. Catal.*, 2009.– V.52.– P.1131–1161.

ИЗОЛЯЦИЯ ВЫСОКОПРОНИЦАЕМЫХ КАНАЛОВ ФИЛЬТРАЦИИ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СШИТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОСТАВОВ

А.А. Серебрянников

Научный руководитель – д.т.н., профессор П.Н. Зятиков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, serebriannikov.alexandr@yandex.ru

В настоящее время большинство нефтегазовых месторождений находятся на третьей и четвертой стадиях разработки и характеризуются высокой обводненностью и снижением количества действующих скважин. Причиной обводнения добывающих скважин может быть, как непосредственно процесс выработки запасов, так и различные негативные факторы вроде образования внутри- и заколонных перетоков, конусов

заводнения, прорывов фронта воды по высокопроницаемым каналам фильтрации или трещинам авто-ГРП от нагнетательных скважин [1].

Одним из методов предотвращения преждевременного обводнения добывающих скважин является применение модифицированных сшитых полимерных систем (МСПС). Принцип действия МСПС заключается в выравнивании фронта воды от нагнетательных скважин в ре-

зультате коагуляции порового пространства коллектора во время обработки скважин при возникновении химических реакций [2]. Образующиеся в процессе обработки осадки и гели способствуют перераспределению потоков нагнетаемого флюида внутри пласта и формированию новых фильтрационных каналов, что позволяет увеличить коэффициент охвата пласта.

Технология МСПС нашла применение на многих месторождениях Западной Сибири. Например, в период с 2018 по 2019 гг. на нефтяном месторождении Томской области на эксплуатационном объекте Ю₁²⁺³ проведена 51 операция по закачке МСПС, получен эффект снижения обводненности и повышения дебитов нефти на добывающих скважинах. В качестве основы для создания МСПС используется Праестол марки 2540 – высокомолекулярное вспомогательное средство флокуляции анионного типа, которое является сополимером акриламида с возрастающими долями акрилата. В качестве сшивателя используется ацетат хрома низкой концентрации.

Подбор реагентов для приготовления МСПС осуществлялся на основании лабораторных исследований. Фильтрационные эксперименты включали в себя создание модели реального пласта из образцов керна исследуемого месторождения, определения градиента давления и коэффициента вытеснения нефти водой при пластовых условиях, воздействие на созданную мо-

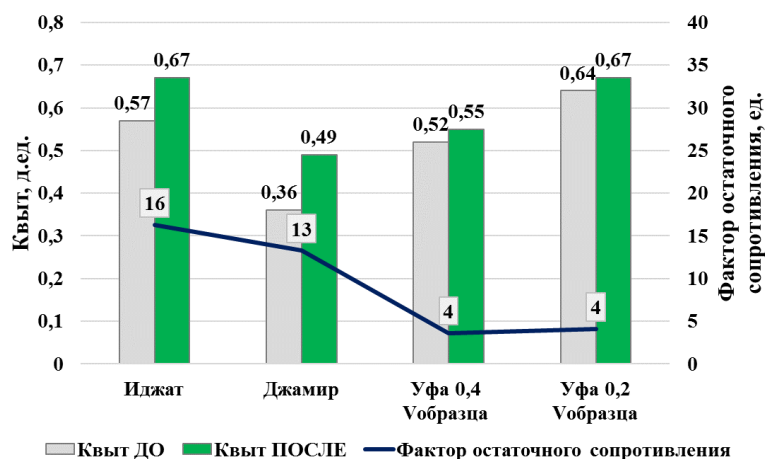


Рис. 1. Результаты испытаний МСПС различных составов на фильтрационной модели

дель композиционным составом и определение в результате воздействия сшитого полимерного состава изменившихся градиентов давления, коэффициента вытеснения и фактора остаточного сопротивления. На рисунке 1 приведены результаты испытаний МСПС различных составов на фильтрационной модели.

В результате работы было определено, что максимальную величину фактора остаточного сопротивления при испытании на фильтрационной модели обеспечивают технологии МСПС на основе Праестол 2540 (Иджат) и Праестол 2530 (Джамир) с глинопорошком и добавлением кварцевого песка, коэффициент вытеснения при этом увеличивается, соответственно, на 17% и 36%. Меньшую эффективность показали технологии МСПС от научно-исследовательского института г. Уфа на основе ПАА FP-107 с добавлением хромового сшивателя и глинопорошка.

Список литературы

1. Емельянов Э.В., Земцов Ю.В., Дубровин А.В. // *Нефтепромысловое дело*, 2019.– №11.– С.76–82.
2. Ишков А.А., Мазитов Р.Ф., Хорюшин В.Ю. // *Геология, геофизика и разработка нефтяных и газовых месторождений*, 2020.– №1.– С.59–66.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИТУМНЫХ ПОКРЫТИЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АТАКТИЧЕСКИМ ПОЛИПРОПИЛЕНОМ

Д.А. Серёгина, С.Ю. Федецов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, darya78_62@mail.ru, semyon.fedetsov@yandex.ru*

Битум широко используется для получения антикоррозионных покрытий, но имеет ряд недостатков. К ним относятся: хрупкость, склонность к старению, поэтому его модифицируют различными добавками на основе полимеров.

Одним из таких полимеров является атактический полипропилен (АПП) или его модифицированная форма (производные). Атактический

полипропилен имеет нерегулярное строение и является побочным продуктом синтеза полипропилена.

Целью данной работы является исследование физико-механических свойств защитных покрытий на основе битума и модифицированного АПП.

Таблица 1. Физико-механические характеристики покрытий

№ образца	Содержание АПП в композиции	Твердость	Адгезия		Прочность при изгибе	Прочность при ударе	
			метод отрыва	метод решетчатого надреза		после 1 недели	после 3 недель
			МПа	балл		мм	см
1	0	1,1	8,33	0	<1	30	5
2	1	1,1	9,40	0	<1	5	5
3	3	1,0	6,87	0	<1	5	5
4	7	0,9	6,27	0	<1	5	5
5	10	0,9	5,53	0	<1	5	5
6	15	0,7	5,33	0	<1	5	5

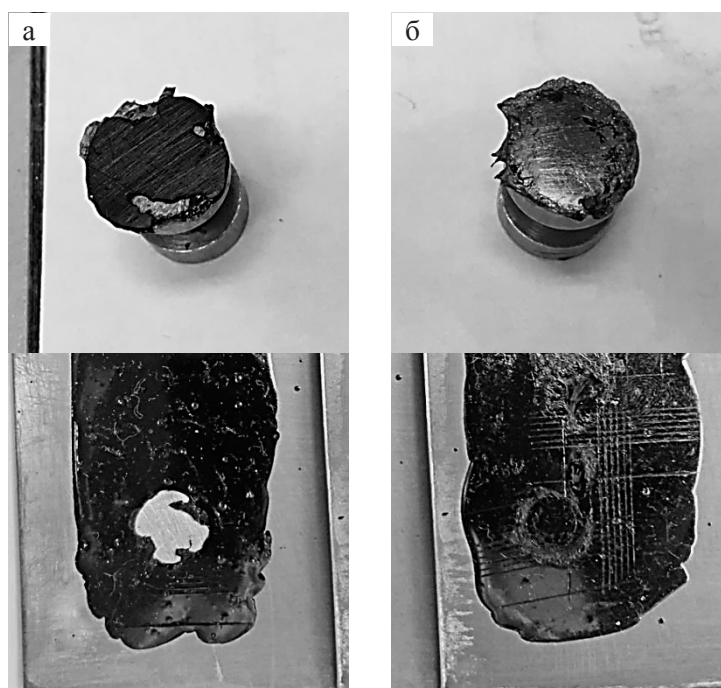


Рис. 1. Фотографии разрушения покрытий образцов 1–3 (а), образцов 4–6 (б)

В качестве полимера в составе композиций выбран окисленный в течение 8 часов при 280 °С и далее обработанный малеиновым ангидридом (10%) полимер. Молекулярная масса исходного АПП составляла 800–1 000.

Полимерно-битумные композиции (ПБК) получали смешением 40%-х растворов битума и производного АПП. Содержание полимера-добавки в композиции составляло от 1% до 15%.

Покрyтия наносили методом налива на предварительно зачищенные и обезжиренные металлические пластинки (ГОСТ 8832-76). Характеристики защитных покрытий определяли стандартными методами: адгезию – методом отрыва (ГОСТ 32299-2013), адгезию – методом решетчатого надреза (ГОСТ 31149-2014), твердость (ГОСТ Р 54586-2011), прочность при ударе (ГОСТ 4765-73), прочность при изгибе (ГОСТ Р52740-2007). Среднюю толщину покрытий варьировали в пределах 125–150 мкм.

В ходе измерений адгезии методом отрыва было замечено, что характер разрушения покры-

тия разный. Для образцов под номерами 1, 2, 3 характер разрушения представляет адгезионное разрушение между окрашиваемой поверхностью и первым слоем покрытия (рис. 1, а). Для образцов под номерами 4, 5, 6 характер разрушения – адгезионное разрушение между клеем и заготовкой (рис. 1, б). Следовательно, добавление данного АПП повышает адгезионные свойства ПБК в сравнении с обычным битумом.

Результаты исследования свойств покрытий приведены в таблице.

При исследовании прочности при ударе замечено, что спустя 3 недели после нанесения покрытий прочностные характеристики уменьшились в результате возможных реакций структурирования в битуме (табл. 1).

Таким образом, модифицированный АПП проявляет свойства эластомера и обеспечивает хорошую адгезию модифицированных битумных покрытий к металлическим пластинам: устойчивость к отслаиванию.

ПОЛИКОМПЛЕКСЫ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛАМИДА: ПРИГОТОВЛЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

А.Б. Сырлыбай, К.Ж. Абдиев, Э.К. Багадилов
 Научный руководитель – д.х.н., профессор К.Ж. Абдиев

Satbayev University

050013, Казахстан, г. Алматы, ул. Сапиева 22а, ayazhan.syrlybay@gmail.com

В последние десятилетия флокулянты использовались в качестве реагентов для очистки сточных вод и использовались в качестве стабилизаторов, регуляторов фильтруемости и реологических свойств буровых растворов [1–3].

Казахстан испытывает дефицит водных ресурсов из-за быстрого развития отраслей. Многие водоемы загрязнены, что приводит к дефициту чистых водных ресурсов. Поэтому важно утилизировать сточные воды. Синтезированные флокулянты используются именно в очистке и разделении бурового раствора, после их использования для промывки скважины. Очистка промышленных сточных вод позволяет не только эффективно очищать, но и повторно использовать очищенную воду в промышленных целях, создавая тем самым цикл использования воды без ущерба для чистых питьевых ресурсов.

С этой точки зрения, большой интерес представляет синтез новых флокулянтов с по-

мощью реакции радикальной сополимеризации на основе гидрофильных и гидрофобных мономеров, таких как N,N-Диметил-N,N-диаллиламонийхлорида и N[(3-(Диметиламино)пропил)метакриламида и тому подобного. Введение гидрофильных и гидрофобных мономеров в сополимер позволяет регулировать поверхностно-активные свойства флокулянта путем изменения его молекулярного содержания.

В работе был синтезирован катионный флокулянт – в водной среде при различных мольных соотношениях мономеров ДМДААХ:ДМАП-МА, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70 соответственно, в присутствии инициатора - персульфата аммония в

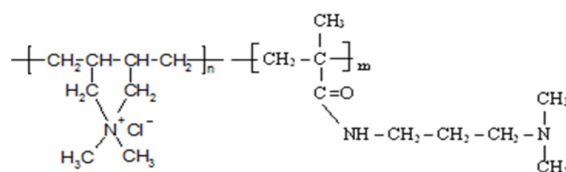


Схема 1.

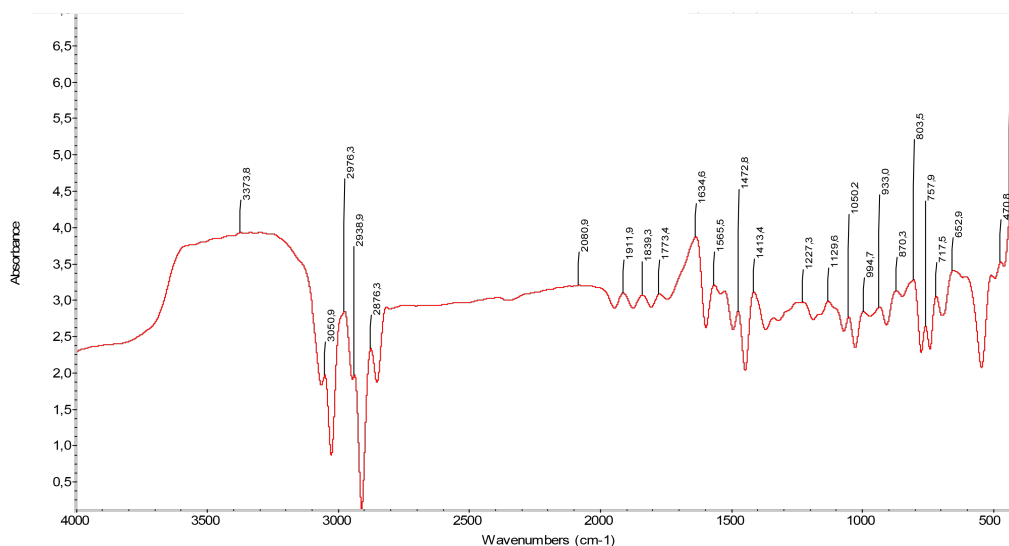


Рис. 1.

Таблица 1. Результаты исследования элементного анализа S, H, C и N

№	[ДМАПМА]/[ДМДААХ]	N %	C %	H %	S %
1	Поли-ДМДААХ	10,07	55,30	10,41	–
2	30 : 70	7,91	47,92	9,82	–
3	50 : 50	6,41	44,93	9,78	–
4	70 : 30	8,4	45,99	10,16	–

дистиллированной водной среде. Синтез флокулянта осуществляли по механизму свободнорадикальной сополимеризации в атмосфере инертного газа (аргона) при температуре 60–70 °С в водном растворе с инициатором (персульфат аммония) в течение трех часов. Затем неочищенные сополимеры настаивали с диоксаном и несколько раз промывали. Синтезированный сополимер затем сушат в вакууме при постоянной температуре 313 К.

Структура и мольный состав синтезированного сополимера ДМДААХ-ДМАПМА определялись с помощью ИК спектроскопии, элементного анализа (C, N, H и S элементы) и кондуктометрического титрования.

Элементный состав сополимера ДМДААХ-ДМАПМА определен на приборе vario MICRO elementar CHNS analyser.

Если сравнивать элементный состав гомополимера – поли-ДМДААХ и его сополимера с ДМАПМА можно заметить, что массовые доли азота и углерода в составе сополимера ДМДААХ-ДМАПМА растут с увеличением относительной концентрации ДМАПМА в исходной смеси мономеров.

ИК-спектры сополимера с ДМАПМА снимали в таблетке с KBr на спектрометре Nicolet FT-IR 5700 (Thermo Electron Corporation). На рисунке 1 показаны ИК-спектры сополимера ДМДААХ-ДМАПМА.

Список литературы

1. Mahdi Abdollahi, Maryam Pourmahdia, Alireza Nasirib // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018.– V.171.– P.484–494.
2. Chang X., Sun J, Xu Z., Lv K, Dai Z., Zhang F., Huang X., Liu J. // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019.– V.568.– P.284–293.
3. Luo Z., Wang L., Pei J., Yu P., Xia B. // *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018.– V.168.– P.96–108.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ТРИОКСИДА СУРЬМЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИИ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С ХЛОРИРОВАННЫМ ПАРАФИНОМ

Та Куанг Кыонг

Научный руководитель – д.т.н., профессор В.Г. Бондалетов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tacsuonghd@gmail.com*

Для снижения горючести полидициклопентадиена (ПДЦПД) часто применяют синергические смеси, содержащие сурьму и галогенсодержащие соединения [1, 2]. В данной работе в качестве антипирена для ПДЦПД использовали хлорированный парафин марки ХП-66Т и триоксид сурьмы (Sb_2O_3) в качестве синергиста.

Целью работы является исследование влияния триоксида сурьмы на физико-механические характеристики композиции ПДЦПД с ХП-66Т.

Методика эксперимента

Проводили очистку ДЦПД с помощью роторного испарителя ВУСНН R-215 нагреванием товарного мономера с металлическим натрием при температуре $103^\circ C$ в течение 4 часов. Затем для удаления низкокипящих примесей проводили предварительную отгонку при температуре $95^\circ C$ и давлении 50 мБар. После этого поднимали температуру до $100^\circ C$ и отгоняли чистый мономер.

Антиоксиданты Ирганокс 1010 и Иргафос 168 в соотношении 1:1 мас. с общей концентрацией 0,4% растворяли в мономере. Затем растворяли хлорпарафин ХП-66Т в мономере с помощью роторного диспергатора. Выбранная концентрация ХП-66Т (18% от массы мономера) является оптимальной с учетом результатов ранее проведенных исследований [3]. После этого добавляли триоксид сурьмы с концентрациями от 0 до 9% (от массы мономера) и перемешивали в течение 5 минут при скорости вращения ротора 18000 об/мин. В полученную смесь до-

бавляют катализатор Граббса [4] с концентрацией 0,01% от массы мономера. Полимеризацию проводили при температуре $180^\circ C$. Время полимеризации – 2 часа.

Из полученных пластин были подготовлены образцы для испытания на ударную вязкость (по Изоду), изгиб и растяжение. Образцы для проведения физико-механических испытаний вырезали с помощью фрезероального станка Roland EGX 350 (Япония).

В таблице приведены результаты измерений физико-механических показателей композиций ПДЦПД с 18% ХП-66Т с различными концентрациями триоксида сурьмы.

Из результатов, представленных в таблице, следует, что ударная вязкость снижается на 20% при повышении концентрации Sb_2O_3 до 6%, в дальнейшем меняясь незначительно. Модуль упругости при изгибе в этом интервале повышается на 18%, а модуль упругости по всем интервалам меняется незначительно. Относительное удлинение материала снижается на 18%, в том числе на 15% в интервале от 0 до 6% Sb_2O_3 .

Таким образом следует сделать вывод, что в композиции ПДЦПД+ХП-66Т+триоксид сурьмы в исследуемом интервале концентраций последний значимо влияет на физико-механические характеристики только до концентрации 6%. Дальнейшее увеличение его концентрации не приводит к значительному изменению физико-механических показателей композиции, что определяет рабочее соотношение ХП-66Т: триоксид сурьмы величиной 3:1 (мас.).

Таблица 1. Физико-механические показатели композиций ПДЦПД+18% ХП-66Т при разных концентрациях триоксида сурьмы

Показатель	Концентрация триоксида сурьмы, %						
	0,0	2,0	3,6	4,5	6,0	7,5	9,0
Ударная вязкость по Изоду, кДж/м ²	2,82	2,52	2,38	2,32	2,27	2,25	2,25
Модуль упругости при изгибе, МПа	1398	1475	1562	1604	1650	1665	1670
Модуль упругости при растяжении, МПа	1715	1720	1730	1738	1753	1768	1773
Относительное удлинение при разрыве, %	3,30	3,19	3,04	2,95	2,80	2,72	2,70

Список литературы

1. Goodarzi V., Monemian S.A., Motahari S. Improvement of thermal and fire properties of polypropylene // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008.– V.110.– №5.– P.2971–2979.
2. Tan K.L, Chen X.S., Yan B.S. et al. Application of chlorinated waste rubber as a flame retardant of low density polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.*, 2012.– V.123.– №6.– P.3495–3502.
3. Та К.К., Бондалетов В.Г. Физико-механические свойства композиций полидициклопентадиена с хлорорганическими наполнителями // *Пластические массы*, 2018.– №7–8.– С.42–44.
4. Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М. и др. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения // *Патент России №2409420С1*. 2011.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НОРБОРНЕНА И ПОЛИМЕРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Ю.А. Тренина

Научный руководитель – к.х.н., доцент А.А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, yulchik1996@mail.ru

Мощным методом производства высокомолекулярных соединений, обладающих специфической структурой и свойствами является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (Ring Opening Metathesis Polymerization или ROMP). Функционализированные полимеры на основе дициклопентадиена, циклооктена, норборнена, а также сополимеров на их основе для различных целей позволяет получать высокая активность рутениевых катализаторов Граббса [1].

Исследование функционально разнообразных мономеров на основе норборнена позволяет адаптировать важные свойства и характеристики полимера. В данной работе изучен синтез и полимеризация дизамещенных производных норборнена и исследование свойств полученных веществ.

По реакции Дильса-Альдера представленной на схеме 1 циклопентадиен (2) синтезировался *in situ* в отсутствие растворителя. Для получения мономера в качестве диенофила был использован диэтилмалеат (3).

Диэтилмалеат (3) (75 ммоль) и дициклопентадиен (1) (32,5 ммоль) нагревали до 200 °С и кипятили в течении 4 часов с обратным холодильником [2]. Полученный мономер 2,3-дикарбоэтокси-5-норборнен может существовать в двух пространственных формах: экзо,экзо-2,3-дикарбоэтокси-5-норборнен и эндо,эндо-2,3-дикарбоэтокси-5-норборнен (диэтиловый эфир эндииковой кислоты). Суммарный выход полученных мономеров, по данным ГХ-МС, составил 88,7%.

Полимеризацию мономеров осуществляли при температуре 150–160 °С в присутствии раствора катализатора в толуоле с концентрацией 0,01 г/мл (массовое соотношение катализатор/мономер=1/15 000). Продолжительность поли-

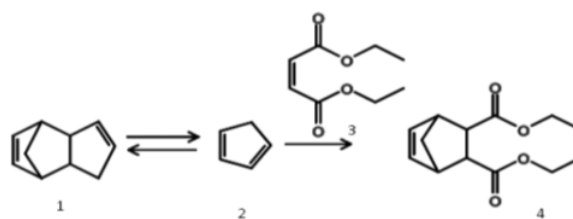


Схема 1. Получение диэтилового эфира эндииковой кислоты

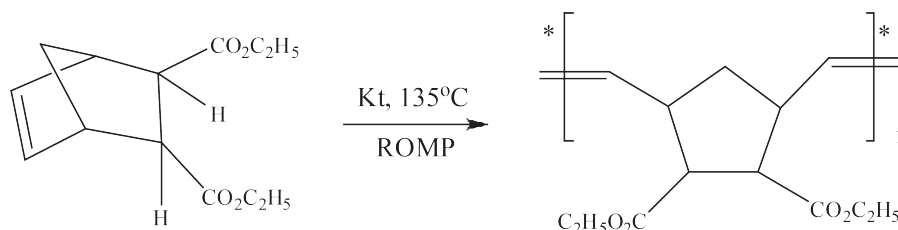


Схема 2. Полимеризация диэтилового эфира эндииковой кислоты

меризации составляла 1,5 ч. В качестве катализатора использовали катализаторе типа Ховейды-Граббса II (Схема 2). Полученный полимер растворяли в хлороформе и пересаждали в этиловый спирт [2].

Список литературы

1. David Huertas, Melinda Florscher and Veljko Dragojlovic *Solvent-free Diels–Alder reactions of in situ generated cyclopentadiene // GreenChemistry, 2009. – V.11. – P.91–95.*
2. Loupy F. Maurel and A. Sabatie-Gogova, *Tetrahedron, 2004. – 60. – 1683–1691.*

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Я.В. Третьяков, С.О. Савичева

Научный руководитель – к.х.н., доцент О.В. Ротарь

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

В настоящее время актуальным является вопрос по повышению ресурсоэффективности предприятий по производству полипропилена, где побочным продуктом является атактический полипропилен (АПП). В исходном виде АПП по физико-химическим свойствам отличается от изотактического полипропилена температурой размягчения и вязкостью, поэтому АПП имеет малую область применения. Для изменения структуры АПП целесообразно проводить его модификацию.

В данный момент для промышленного получения АПП в большинстве случаев используют титан-магниевые катализаторы, структура которых выглядит следующим образом:



где V_1 и V_2 – стереорегулирующие добавки: V_1 – внутренний донор в составе твердого катализатора и, соответственно, V_2 – внешний донор.

При использовании данного катализаторного комплекса в суспензионном методе исключается возможность полного устранения выхода АПП, поэтому в составе продуктов полимеризации пропилен АПП занимает 1–5% массовых процента.

Модификация атактического полипропилена основана на внедрении в цепь полимера функциональных групп, оказывающих влияние на эксплуатационные характеристики. Одним из

Полученный полимер анализировали методом ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей колориметрии и термогравиметрического анализа.

способов модификации является привитая сополимеризация.

Основной метод получения прививки сополимеров – свободно радикальное привитие, которое осуществляется путем реакции передачи цепи.

Образующийся макрорадикал АПП способен присоединять молекулы малеинового ангидрида (МА) в связи с тем, что МА является сильным гидрофильным мономером. Прививка МА к АПП приводит к образованию карбоксильных и карбонильных групп в цепи АПП.

Эти реакционные группы в составе макромолекулы АПП можно использовать для дальнейшей модификации АПП, что вероятно, может привести к получению материала с лучшими эксплуатационными характеристиками.

Исходный АПП, являющийся объектом исследования имеет температуру размягчения 80 °С и молекулярную массу – 15 000.

В данной работе в качестве инициаторов радикального типа использовали, пероксид бензоила, лиладокс (дицетилпероксидикарбонат), которые способны распадаться на свободные радикалы, активируя третичный атом углерода в

Таблица 1. Растворимость реагентов в используемых растворителях

Растворитель	АПП, %	МА, %
Гептан	93	–
Ксилол	71	72

Таблица 2. Зависимость выхода привитого сополимера от используемого инициатора

Инициатор	Растворитель	выход, %	T(раз), °C	T(пл), °C	Мол. масса
Лиладокс	Ксилол	71,83	93	104	27 000
	Гептан	52	92	97	25 000
Перекись бензоила	Ксилол	78,16	93	97	20 000
	Гептан	67,66	91	104	20 000

молекуле АПП. Предварительно были подобраны два растворителя – гептан и ксилол. Данные по растворимости АПП и МА в используемых растворителях представлены в табл. 1.

Структура полученного сополимера определялась методом инфракрасной спектроскопии. Результаты спектроскопии свидетельствуют о наличии полос поглощения групп $-\text{CH}_2$ (1375 см^{-1}), $-\text{CH}_3$ (1457 см^{-1}) и $-\text{CH}$ (2913 см^{-1}). Эти полосы поглощения являются характеристическими для атактического полипропилена.

Полосы поглощения $972, 1161 \text{ см}^{-1}$ характерны для ангидридов карбоновых кислот $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

Полосы поглощения в области $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о присутствии в структу-

ре полученного полимера двойных связей, из чего можно сделать вывод, что взаимодействие АПП с малеиновым ангидридом не протекало по кратным связям.

Полоса поглощения 1706 см^{-1} на рисунке 17 характерна для $-\text{C}=\text{O}$ группы ангидридов карбоновых кислот.

По полосам поглощения в полученных спектрах данная $3000-3200 \text{ см}^{-1}$ полоса входит в интервалы полос поглощения карбоксильных и гидроксильных групп.

Таким образом, как видно из табл. 2 модификация АПП малеиновым ангидридом позволило получить материалы, которые обладают характеристиками отличительными от исходного полимера.

СВОЙСТВА АРМИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

А.А. Ушканов

Научный руководитель – к.т.н., доцент С.А. Слепцова

Северо-Восточный федеральный университет

677007, Россия, г. Якутск, ул. Кулаковского 42, alexanderushkanov@mail.ru

В современном мире композиционные материалы на основе полимеров являются востребованными материалами, используемыми в технике и машиностроении, благодаря их способности работать в течение длительного времени без смазки в условиях криогенных и повышенных температур, агрессивных сред, высоких нагрузок и т.д. Использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в условиях Севера, то есть холодного климата, может помочь повысить производительность и надежность деталей узлов трения машин. Однако, экстремальный зимний холод требует, чтобы материалы, используемые в оборудовании, обладали высокими физико-механическими и триботехническими характеристиками, которые в свою очередь успешно достигаются введением наполнителей в полимерную матрицу. Среди полимеров, эксплуатируемых при низких температурах, наиболее предпочтительным ком-

плексом свойств обладает политетрафторэтилен (ПТФЭ). Данный полимер один из лучших антифрикционных материалов с рекордно низким коэффициентом трения.

В настоящее время наибольший интерес представляют базальтовые волокна (БВ) на основе магматических горных пород. Волокна относительно недорогие, хорошо совмещаются с полимерными связующими. Из работ [1–3] известно, что введение БВ в полимерную матрицу позволяет заметно улучшить комплекс свойств материала без существенной потери положительных свойств.

Целью работы является исследование физико-механических и триботехнических характеристик композитов на основе ПТФЭ.

Объектами исследования служили ПТФЭ и композиты на его основе, армированные базальтовыми волокнами с функциональными добавками, антифрикционным противозносно-

ным порошком ФОРУМ® и оксидом алюминия (Al_2O_3). Подготовка компонентов заключалась в просушке при температуре 180 °С в течении 4 ч. Высушенный Al_2O_3 подвергали активации на мельнице планетарного типа «Активатор-2S» в течении 2 минут с частотой вращения барабанов 1 800 оборотов/мин. Образцы для испытаний получали сухим смешением навесок компонентов с последующим холодным прессованием для их формования, после чего спекали в муфельной печи при температуре 375 °С и производили калибровку, для корректировки формы образцов, устранения последствий термической усадки при спекании. Основные технические характеристики были получены по стандартным методам. Прочность при сжатии определяли при комнатной температуре на испытательной машине «Autograph» фирмы Shimadzu, Япония. Ползучесть ПКМ при растяжении определяли по ГОСТ 18917-2014, где сущность метода заключается в приложении нагрузки к образцу в течение длительного времени. Скорость массо-

вого изнашивания определяли с помощью универсального триботметра CETR UMT-3.

Результаты исследования позволяют сделать вывод о том, что комплексное наполнение в определенном сочетании обеспечивает высокую степень взаимодействия между полимером и наполнителем, тем самым приводит к значительному улучшению свойств композитов на основе ПТФЭ. Для исследования ползучести при растяжении в качестве объекта был выбран композит с содержанием 18 мас. % БВ и 0,5 мас. % Al_2O_3 акт. Выбор этого композита обусловлен тем, что образец показал повышенную износостойкость – в 1 500 раз выше, чем исходный полимер, а также высокую прочность на сжатие, превышающую прочность чистого ПТФЭ на 40–50 %. Анализ проведенных исследований хладотекучести композитов показал снижение относительного удлинения в 2,8 раза по сравнению с исходным ПТФЭ. Таким образом, получены новые перспективные рецептуры ПКМ на основе ПТФЭ триботехнического назначения с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Список литературы

1. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело»*, 2011. – №6. – С.404–409.
2. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. // *Арктика XXI век. Технические науки*, 2014. – С.11–19.
3. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Панова Е.В. // *Химия: образование, наука, технология. Якутск*, 2013. – С.233–236.

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ИНДИКАТОРАМИ ХЛОРООРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

А.В. Хачковский, А.М. Ильина

Научный руководитель – д.х.н., профессор М.А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, glenke@tpu.ru

Хлорорганические соединения используют в нефтедобывающей промышленности в составе технологических жидкостей для повышения эффективности скважин, при их промывке и глушении. Кроме того, попадание хлорорганических веществ в товарную нефть связано с их применением в качестве ингибиторов коррозии за счет растворения парафинов внутри трубо-

проводного транспорта. Необходимость их использования связана с технологичностью процесса замены ингибиторов, которая может быть выполнена без прерывания процесса производства или транспортировки.

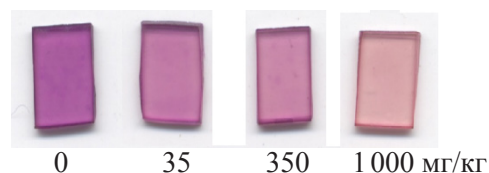
Традиционное определение хлорорганических веществ связано с их разрушением бифенилом натрия на хлорид-анион и органиче-

Таблица 1. Результаты сравнительного анализа определения хлорорганических соединений (МС – ГОСТ Р 52247-2004)

Объект анализа	Ожидаемое содержание, мг/кг	Найдено, мг/кг			
		ПММ		МС	
		$x \pm \Delta x$	s_r	$x \pm \Delta x$	s_r
Нефтяная фракция 1	500–700	608±30	0,08	640±20	0,009
Нефтяная фракция 2	300–400	338±16	0,04	325±4	0,018

ский остаток, после чего неорганический анион связывают титрованием раствором соли серебра [1]. В настоящее время для избирательного определения различных веществ перспективно использование комбинированных методов, сочетающие сорбционное выделение определяемых элементов и последующее определение непосредственно в твердой фазе методами спектроскопии.

Образованные после взаимодействия хлорорганических соединений с бифенилом натрия в нефти неорганические галоиды, содержание которых соответствует хлорорганическим соединениям в исходном образце нефти, извлекают полиметакрилатной матрицей (ПММ) с иммобилизованным комплексом дифенилкарбазона с ртутью (II). Для определения хлорид-ионов использовали его способность образовывать устойчивые комплексы с ртутью (II), результатом чего является ослабление окраски комплекса ртути (II) с дифенилкарбазоном [2]. Изменение окраски полиметакрилатной матрицы связано с разрушением окрашенного комплекса ртути (II) с дифенилкарбазоном прямо пропорциональной зависимостью. Максимум поглощения образованного соединения в полимерной фазе совпадает с максимумом поглощения дифенилкарбазона с ртутью в растворе и соответствует 550 нм. Проведенное исследование показало возможность использования ПММ, модифицированной ДФК-Hg(II), в качестве чувствительного оптического элемента при определении хлорорганических соединений в качестве готовой аналити-

**Рис. 1.** Сканированное изображение цветовой шкалы для определения хлорид-ионов

ческой среды с детектированием твёрдофазной спектрофотометрией или колориметрическим определением по изменению интенсивности окраски. Цветовая шкала для колориметрического построена сканированием пластин ПММ после экстракции определяемого компонента. Интенсивность окраски сравнивали со стандартной цветовой шкалой, то есть с интенсивностью окраски полимерной матрицы после сорбции интересующего компонента с известной концентрацией. В присутствии хлорид-ионов в зависимости от их концентрации цвет матрицы изменяется на розовый в результате разрушения комплекса дифенилкарбазона с ртутью (рис. 1).

Предел обнаружения хлорорганических соединений с помощью ПММ равен 0,02 мг/кг и сравним с пределом обнаружения хлорорганических соединений, указанном в методе сравнения (таблица 1).

Уравнение градуировочной зависимости имеет вид: $A_{550} = 0,84 - 0,00057 \cdot C_{Cl^-}$ ($r = 0,955$), где C_{Cl^-} – концентрация хлорид-иона, мг/кг. Диапазон линейности градуировочной зависимости составляет 1,0–1 000 мг/кг. Предел обнаружения, рассчитанный по $3s$ – критерию, равен 0,2 мг/кг.

Список литературы

1. ГОСТ Р 52247-2004 Нефть. Методы определения хлорорганических соединений от 9.03.2004.
2. N.A. Gavrilenko, T.N. Volgina, E.V. Urazov, M.A. Gavrilenko // J. Petrol. Sci. Eng., 2019.– V.172.– P.960–963.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО КОНТАКТА КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ НА СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В ЖИДКОМ МОНОМЕРЕ

В.М. Штекляйн¹, Ю.А. Иртегов²

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.И. Бондалетова

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

²ООО «НИОСТ»

634058, Россия, г. Томск, Кузовлевский тракт 2, стр. 270, shteklyainv@yandex.ru

Полипропилен, как и полиэтилен, является самым востребованным полимером и характеризуется многообразием марок с различными свойствами, что позволяет использовать его во многих сегментах применения. Наиболее распространенным способом получения полипропилена и его сополимеров является процесс полимеризации в жидком пропилене. Важными свойствами получаемого полимера в данных процессах являются морфология частиц и насыпная плотность порошка.

Лабораторная полимеризация в жидком пропилене является одним из самых распространенных методов скрининга катализаторов Циглера-Натта из-за его относительной простоты и возможности получения стабильного и высокого выхода полимера. В работе [1] было проведено обширное исследование по влиянию различных условий полимеризации в жидком пропилене на морфологию частиц и насыпную плотность полипропилена, тем не менее, ни в указанной работе, ни в других публикациях, находящихся в открытом доступе, отсутствует информация о влиянии предварительного контакта (преконтакта) компонентов каталитического комплекса (катализатор, сокатализатор/активатор и стереоспецифическая добавка) на данные свойства.

В связи с различиями между промышленным и лабораторным методами полимеризации, в лаборатории при скрининге не всегда удается достичь столь же высоких значений насыпной плотности порошка полимера.

Таким образом, целью данной работы является исследование влияния предварительного контакта компонентов каталитической системы на свойства полипропилена.

В работе использовался двухлитровый автоклавный реактор с мешалкой фирмы ВУСНІ, оснащенный системой термостатирования и подачи газов. Полимеризация проводилась в среде жидкого мономера с использованием четырех образцов промышленных титан-магниевых катализаторов при температуре 70 °С и давлении в реакторе 30 бар в течение 1 часа. Режим форполимеризации – неизотермальный.

Было исследовано влияние преконтакта на активность катализаторов, гранулометрический состав, насыпную плотность образцов полимера.

Было установлено, что предварительный контакт компонентов каталитической системы снижает активность катализаторов в лабораторных условиях на 5–13 %, при этом насыпная плотность полимера увеличивается на 14–28 %

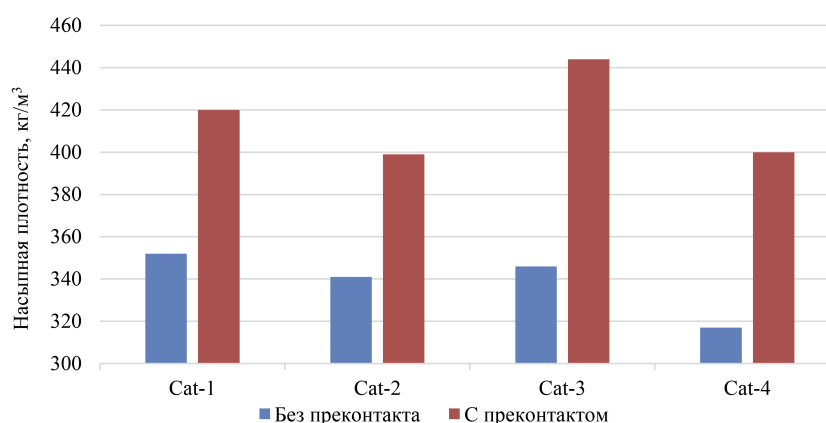


Рис. 1. Влияние преконтакта на насыпную плотность порошка полипропилена

до значений 400–440 кг/м³. Вероятно за счет активации центров полимеризации не только на поверхностном слое, но и в глубине частицы катализатора, образование полимера происходит более равномерно в объеме частицы. Вследствие этого частицы имеют более высокую истинную плотность, что приводит к более высокой насып-

ной плотности всего порошка. При этом наблюдается снижение среднего размера частиц.

Наблюдаемое снижение активности при преконтакте возможно связано с частичным перевосстановлением активных центров, расположенных на поверхностном слое частицы, с Ti⁴⁺ до Ti⁺² [2], не способных полимеризовать пропилен [3].

Список литературы

1. Jochem T.M. Pater. *Prepolymerization and morphology. Study on the factors determining powder morphology in catalytic propylene polymerization*. Twente University, 2001.– 192 p.
2. Adam Hoza. *Effect of ethylene and propylene on performance of Ziegler-Natta catalyst in stopped – flow polymerization*. Brno University of Technology, 2017.– 114 p.
3. Omasha Naicker. *Gas-phase ethylene polymerization studies using a magnesium chloride-supported Ziegler-Natta catalyst*. University of Kwazulu-Natal, 2006.– 142 p.

Секция 9

Химия и химическая технология (для школьников)

РИСКИ ВОЗДЕЙСТВИЯ СЖИГАНИЯ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА СОСТОЯНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПУТНИКОВЫХ ДАННЫХ

А.С. Алексеева, М.Н. Алексеева, И.Г. Яценко
Научный руководитель – к.геогр.н., н.с. М.Н. Алексеева

*Институт химии нефти СО РАН
634055, Россия, г. Томск, пр. Академический 4, amn@ipc.tsc.ru*

На многих месторождениях России в процессе добычи и транспорта нефти при отсутствии необходимых для переработки попутного нефтяного газа оборудования и инфраструктуры растворенный в нефти попутный газ (ПНГ) сжигается, в результате чего в атмосферу выбрасываются вредные вещества. Например, в Томской области сжигается около 18% ПНГ.

Как правило, при сжигании ПНГ на факельных установках (ФУ) наибольшая доля объемов выбросов (от 65 до 80%) приходится на оксид углерода (СО). Выбросы сажи составляют около 10%. Продукты сгорания ПНГ могут рассеиваться вверх до 600 м, охватывая в дальнейшем большие площади аэрозольного загрязнения. Значимые концентрации углеводородов, аммиака и оксида углерода обнаруживаются на расстоянии до 15 км от факела, сероводорода – до 10 км, оксидов азота – до 3 км.

В настоящее время вследствие неточности официальных оценок из-за недостатков или отсутствия автоматизированных систем измерения уровня сжигания ПНГ перспективно применение космоснимков (КС).

Целью работы явилось оценить экологические риски воздействия сжигания ПНГ на окружающую природную среду. В рамках поставленной цели решались следующие задачи:

1. Обнаружение ФУ по сжиганию ПНГ с использованием зимних КС Landsat 8 (архив Геологической службы США).

2. Построение локальной зоны рассеивания загрязняющих веществ от одной ФУ на основе конструктивных данных предприятия.

3. Построение региональных полей рассеивания загрязняющих веществ от групп факельных установок.

4. Расчет выделов растительного покрова попадающих в зоны рассеивания загрязняющих веществ.

Обнаружение факельных установок проводится путем восстановления температуры земной поверхности (ТЗП) из 4 (длина волны 636–673 нм), 10 (длина волны 10,30–11,30 нм) и 11 (длина волны 11 500–12 510 нм) спектральных каналов КС Landsat 8. В результате дешифрирования КС Landsat 8 от 28.03.2018 г. на Федоровском месторождении, расположенном в ХМАО, было выявлено 10 ФУ. В Томской области на 12 месторождениях было установлено 14 ФУ.

Установлено, что в среднем на расстоянии от ФУ 1850 м значения максимальной приземной разовой концентрации загрязняющих веществ не превышают максимально разовых и среднесуточных ПДК. Так, на расстоянии 1850 м от ФУ вычисленная максимальная приземная концентрация СО составила 1 мг/м³ (среднесуточная ПДК 3 мг/м³), максимальная приземная концентрация углерода (сажи) близка к ПДК (0,1 мг/м³). С учетом дальнего переноса микрочастиц от группы ФУ были картированы зоны риска выпадения микрочастиц аэрозолей вокруг группы месторождений [1]. Площадь зоны ри-

ска от нескольких ФУ Васюганской группы месторождений (Олень, Столбовое, Катъльгинское, Западно Катъльгинское, Первомайское, Ломовое) составляет 2584 км². Площадь второй зоны вокруг месторождений Шингинское, Герасимовское и Лугинецкое составляет 2855 км². Выявлено, что наибольшему риску влияния выбросов от ФУ в границах первой группы месторождений подвержены верховые болота, в границах второй – зоны темнохвойного и смешанного лесов. Факелы для сжигания ПНГ за счет повышения теплового режима и токсичных эмиссий (газовых и капельножидких) оказывают комплексное отрицательное воздействие на растительность. Влияние ФУ на древостой прояв-

ляется в снижении полноты и запаса древостоя, сомкнутости древесного полога, прироста стволовой древесины и возрастании доли сухостоя. Происходит отмирание хвойного и накопление мелколиственного подроста, что создает условия для последующей смены пород.

Таким образом, предложенный подход перспективен для оценки воздействия сжигания ПНГ на состояние окружающей природной среды.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН (Проект V.46.2.1), финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

Список литературы

1. Алексеева М.Н., Рапута В.Ф., Ярославцева Т.В., Яценко И.Г. Оценка атмосферного загрязнения при сжигании попутного газа по

данным дистанционных наблюдений теплового излучения // Оптика атмосферы и океана, 2019.– №11.– С.916–919.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛБУТИЛОВОГО ЭФИРА ИЗ ДОСТУПНОГО СЫРЬЯ

Мурат Анель, Айжан Токсеитова

Научный руководитель – д.х.н., профессор Абдиев Калдыбек Жамшаевич

Филиал «Назарбаев Интеллектуальная школа физико-математического направления города Алматы» автономной организации образования «Назарбаев Интеллектуальные школы» Республика Казахстан

Введение

Промышленность Казахстана, в том числе химическая, развита очень слабо, хотя для ее развития имеются все необходимые условия и предпосылки. Более 90% химических реагентов, применяемых в промышленности, Казахстан вынужден покупать у зарубежных стран за валюту, что является крайне невыгодным условием, влияющим на экономику страны [1]. В связи с этим разработка технологии и организация производства химических реагентов, в частности винилбутилового эфира на территории Казахстана на основе доступного казахстанского углеводородного сырья является **актуальной задачей**.

Цель исследования: Моделирование и оптимизация процесса производства винилбутилового эфира из доступного казахстанского углеводородного сырья с помощью Пакета моделирующих программ ChemCad.

Гипотеза: наиболее оптимальным способом производства винилбутилового эфира в условиях Казахстана является реакция взаимодействия ацетилена с бутанолом.

Методика эксперимента:

- Обзор и анализ литературы о методах производства винилбутилового эфира.
- Проведение маркетинговых исследований по производству и потреблению винилбутилового эфира и определение объема его производства.
- Выбор наиболее подходящего способа производства винилбутилового эфира с применением казахстанского сырья.
- Разработка технологической схемы процесса производства винилбутилового эфира с помощью Пакета моделирующих программ «CHEMCAD».
- Определение оптимальных условий процесса производства винилбутилового эфира.

- Проведение экономических расчетов о рентабельности производства.
- Рассмотрение экологических проблем производства.

Новизна исследования и степень самостоятельности: впервые с помощью пакета моделирующих программ CHEMCAD создана технологическая схема и определены оптимальные условия процесса производства винилбутилового эфира из ацетилена и бутанола. Научным руководителем проекта была поставлена цель и осуществлялось общее руководство, был предоставлен доступ к пакету моделирующих программ CHEMCAD. Моделирование и оптимизация процесса производства винилбутилового эфира, проведение маркетингового исследова-

ния, обзор литературы по тематике осуществлялись авторами проекта самостоятельно.

Результаты работы и выводы: с помощью пакета моделирующих программ CHEMCAD авторами проекта разработана технологическая схема и определены оптимальные условия процесса производства винилбутилового эфира из доступного казахстанского углеводородного сырья, в результате чего была доказана гипотеза, заключающаяся в утверждении о том, что производство винилбутилового эфира в условиях Казахстана наиболее оптимально осуществлять с помощью реакции ацетилена с бутанолом.

Области практического исследования результатов: результаты проведенных исследований можно применить для организации производства винилбутилового эфира в Казахстане.

Список литературы

1. Жупарова А.С. Характеристика современного этапа развития промышленности Республики Казахстан. // Вестник КазНУ, 2015.– Т.10.– №5.– С.15–20.
2. Жубанов Б.А., Шайхутдинов Е.М., Осадчая Е.Ф. Простые виниловые эфиры в радикальной полимеризации.– Алма-Ата: Наука, 1985.– 160 с.
3. https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/n-Butyl_vinyl_ether.
4. <http://www.findpatent.ru/patent/254/2545705.html>.
5. Шостаковский М.Ф. Простые виниловые эфиры.– М.: Химия, 1952.– 280 с.
6. CHEMCAD Version 7. User Guide. Chemstation, 2016.
7. CHEMCAD TM The Book of Examples. Steady State and Dynamics. Release 20/6 /2002.
8. Сулейменова М.Ж., Развитие центр. Казахстана на современном этапе // Молодой ученый, 2015.– №9.– С.950–954.

ГИДРОГЕЛИ КАК СРЕДСТВО ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ ЧЕРЕЗ КОЖУ

А.О. Бутько

Научный руководитель – аспирант Е.В. Свиридова

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

Муниципальное автономное образовательное учреждение «Гимназия №26»
634062, Россия, г. Томск, ул. Беринга 4, anna_tomsk98@mail.ru

В последнее время широкое распространение в биомедицине, а именно для доставки лекарственных препаратов через кожу, получили гидрогели – трехмерные полимеры на основе натуральных компонентов, имеющие большое сродство к воде и обладающие свойством обратимо набухать в воде и водных растворах.

Обладая уникальными свойствами, напоминая свойства живых тканей, такими как высокое содержание воды, эластичной консистенцией [1], а также способностью улучшать

стабильность препарата и увеличивать продолжительность терапевтического эффекта [2], гидрогели являются одними из наиболее перспективных и многообещающих наносистем по доставке лекарственных препаратов.

Однако для создания контролируемой системы доставки препарата необходимо введения дополнительных агентов в структуру геля, которые могут откликаться на внешние стимулы (физические, тепловые и энергия видимого или ультрафиолетового излучения). Такими агента-

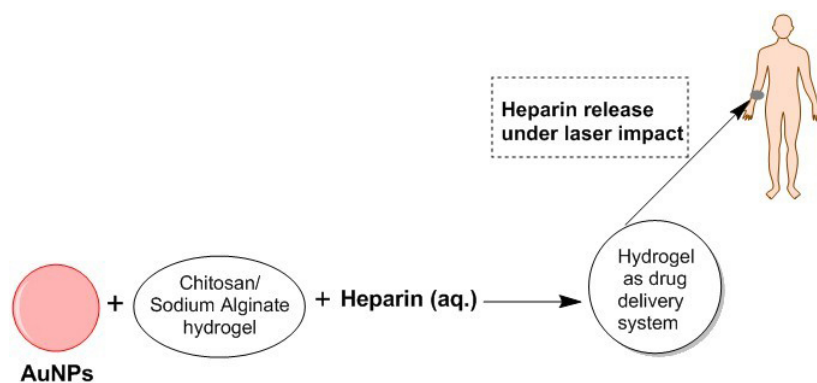


Рис. 1. Синтез гидрогеля, содержащий плазмон-активные наночастицы золота и схема высвобождения гепарина под действием лазерного излучения

ми могут быть наночастицы плазмон активных металлов (золото, серебро), углеродные квантовые точки и тд. Под действием внешних стимулов такие агенты позволяют контролировать количество и скорость высвобождения лекарственного препарата из гидрогеля [4].

В данной работе был проведен синтез гидрогеля с плазмон активными наночастицами золота, модифицированные арендиазониевыми солями (рис. 1). Основными компонентами гидрогеля являются альгинат натрия – природный отрицательно заряженный гидрофильный полисахарид, который играет важную роль в стабильности структуры гидрогеля [3] и положительно заряженный хитозан, производная форма хитина. Для лучшего гелеобразования были добавлены соли, содержащие ионы Ca^{2+} , который связывается с отрицательно заряженным альгинатом [1].

Наночастицы золота размером 71,5 нм были синтезированы по методике Frens et al. [5], далее по методике Guselnikova et al. [6] были промодифицированы 4-карбокисбензолдиазоний тозилатами. Ранее нами было исследовано, что

модификация наночастиц золота солями 4-карбокисбензолдиазоний тозилатами (ADT–COOH) улучшает стабильность геля, тем самым положительно влияет на доставку препарата из структуры геля.

В качестве добавляемого лекарственного средства был использован гепарин, который принадлежит к группе антикоагулянтов (вещества, угнетающие активность свертывающей системы крови и препятствующие образованию тромбов).

Ключевым этапом работы является оценка высвобождения гепарина из полученного гидрогеля, определение концентрации гепарина при высвобождении из структуры гидрогеля будет исследоваться с помощью ультрафиолетовой и видимой спектроскопии.

Таким образом, была получена стабильная система гидрогеля, содержащая плазмон-активные наночастицы золота и лекарственный препарат для дальнейшего его высвобождения, которую можно рассматривать как материал для дальнейших биомедицинских применений.

Список литературы

1. Hamidi M., Azadi A., Rafiei P. *Hydrogel nanoparticles in drug delivery* // Elsevier, 2008.– V.60.– №15.– P.1638–1649.
2. Li P. Dai Y.N., Zhang J.P., Wang A.Q., Wei Q. // *Int. J. Biomed. Sci.*, 2008.– V.4.– №3.– P.221–228.
3. Sun J., Tan H. // *MDPI J.*, 2013.– V.6.– №4.– P.1285–1309.
4. Kim H.S., Lee D.Y. // *J. Pharm Investig.*, 2016.– V.47.– №1.– P.1–8.
5. Frens G. // *Nat. Phys. Sci.*, 1973.– V.241.– P.20–22.
6. Guselnikova O., Galanov A., Gutakovskii A., Postnikov P. // *Beilstein J. Nanotechnol*, 2015.– V.6.– P.1192–119.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СОСТАВА СЛИЗИ УЛИТКИ АХАТИНЫ

А.И. Власкина

Научный руководитель – учитель М.А. Сергеева

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Кафтанчиковская средняя общеобразовательная школа»
634521, Россия, Томская область, Томский район, с. Кафтанчиково,
ул. Коммунистическая 91А, lyuder@yandex.ru*

Известно, что ещё Гиппократ использовал слизь улиток в комбинации с прокисшим молоком для заживления ожогов и подавления воспалительных процессов на коже. Тем не менее, исследования состава слизи улитки Ахатины и создание на их основе средств по уходу за кожей были начаты только в 80-х годах прошлого века. Понадобилось около 15 лет, прежде чем был создан первый крем по уходу за кожей на основе улиточной слизи [1].

Польза слизи улиток для кожи обусловлена наличием в ней веществ, свойства которых представлены в таблице 1.

В современном мире богатые свойства улиточной слизи используются в косметической продукции в масштабах всего мира. Но до сих пор улиточный секрет ни разу не был синтезирован ни в одной лаборатории мира [2]. Исследование свойств и состава улиточной слизи и создание новых средств ведутся до сих пор. Не установлена точно формула основного действующего вещества – муцина. Известно только, что это гликопротеид – сложный белок у которого белковая часть соединена с углеводом.

Целью работы было проведение исследования для определения компонентов, содержащихся в улиточной слизи домашних улиток Ахатин.

Перед проведением химических реакций чашку Петри и улитку Ахатину тщательно промывали дистиллированной водой. Чашку Петри нагревали до температуры около 50 градусов Цельсия для того, чтобы улитка активнее выделяла слизь, ползая по стеклянной поверхности. Когда вся внутренняя поверхность чашки становилась покрыта слизью, улитку убирали и приступали к проведению экспериментов.

Слизь улитки Ахатины прозрачная, вязкая, хорошо растворима в воде. Значение pH для слизи трёх исследуемых улиток лежит в диапазоне от 6 до 8, что говорит о нейтральности исследуемых образцов.

Крахмал отсутствует в слизи исследуемых улиток, так как добавление йода не даёт в ней сине-фиолетового окрашивания. Не найдены и органические вещества алкены, которые при добавлении раствора марганцевокислого калия должны его обесцвечивать [3]. Раствор остался малинового цвета. Белок по ксантопротеиновой реакции был обнаружен, так как все образцы дали из прозрачной жёлтую окраску.

Добавление раствора гидроксида натрия к слизи улитки Ахатины даёт бледно-голубую окраску. Такую реакцию дают ионы меди Cu^{2+} [3].

Таблица 1.

№	Название	Действие на кожу
1.	Коллаген	Белок, который поддерживает эластичность и упругость кожи.
2.	Аллантоин	Антиоксидант, который способствует омоложению и восстановлению кожи.
3.	Эластин	Белок, который участвует в синтезе коллагена в тканях кожи. Поддерживает упругость и эластичность кожных покровов. Разглаживает морщины.
4.	Бактериофаги	Натуральные антибиотики, защищают кожу от вредных бактерий и паразитов. Способствуют лечению угревой сыпи.
5.	Витамины А, В, С, Е	Увлажняют, питают, ухаживают за кожей.
6.	Лектины	Склеивают бактериальные клетки, очищают кожу. Борются с опухолевидными клетками.
7.	Гликолевая кислота	Очищает кожу от омертвевших клеток.
8.	Фулий	Увлажняет кожу. Предотвращает появление веснушек и пигментных пятен.
9.	Муцин	Снимает боль, отёк и регенерирует обожжённые ткани.

Изучив литературу и проведя эксперименты, я поняла, что слизь улитки Ахатины имеет очень

сложный состав и содержит в себе не только органические, но и неорганические компоненты.

Список литературы

1. *Статья «Вечная молодость из Кореи: улиточный муцин» <https://tanya-shakhnes.livejournal.com/238015.html>.*
2. *Статья «Экстракт улитки: мода или панацея» <https://www.amrita.ua/articles/article/ekstraktylitki/>.*
3. *Хомченко Г.П. Пособие по химии.– М.: Новая Волна, 1999.– 464 с.*

ПРОГРАММНЫЙ КОМПЛЕКС УЧЕТА ХИМИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

И.А. Волгин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.С. Сорока

ОГБОУ «Томский физико-технический лицей»

634049, Россия, г. Томск, ул. Мичурина 8, volgina_t@mail.ru

Химические реагенты – это вещества, которые используются в химических и медицинских лабораториях для проведения анализов и синтезов. К таким соединениям относятся: органические вещества, неорганические вещества, аналитические реактивы, растворители и индикаторы различного класса опасности. Все реактивы должны подлежать строгому учету и храниться в соответствии с требованиями техники безопасности [1]. В лабораториях картотека учета любых материалов должна вестись по межотраслевой форме №М-17 и включать большой объем информации по каждому компоненту, в том числе: дата записи, № документа, порядковый номер записи, от кого получено или кому отпущено, приход, расход, контроль (подпись и дата) и др. [2]. В учебно-исследовательских лабораториях ежедневно осуществляется большой оборот химических реагентов, по ка-

ждому из которых запись в картотеку делается вручную, что является достаточно трудоемким процессом.

Поэтому целью настоящей работы является разработка программного комплекса учета химических реагентов в учебно-исследовательских лабораториях образовательных учреждений с использованием мобильных и ПК-приложений.

Первым этапом реализации проекта стало создание электронного журнала прихода и расхода реагентов с возможностью форматированного вывода данных по следующим параметрам: месяц/день, фамилия внесившего данные, наименование реагента и причины внесения данных. Внесение данных в электронный журнал происходит посредством камеры смартфона на базе Android. Камера считывает индивидуальный код (например, штрих-код или QR-код),

```
for i in data['items']:
    user_ids.append(i['conversation']['peer']['id'])
    text.append(i['last_message']['text'])
    time.append(datetime.datetime.fromtimestamp(i['last_message']['date']))

name = vk.method('users.get', {'user_ids':user_ids})
name = "%s %s" % (name[0]['first_name'], name[0]['last_name'])
names.append(name)

with open("base.txt", "r") as file:
    mat_data = file.readlines()
    for i in range(len(user_ids)):
        if not text[i].isalpha():
            for j in mat_data:
                if text[i][:text[i].index(" ")] in j:
                    matter = j[j.index(":")+1:].strip()
                    gramms = int(text[i][text[i].index(" ")+1:])

total.append("%d/%d/%d-%d:%d-%s-%s-%d" % (time[i].day, time[i].hour, time[i].month, time[i].year, gramms, matter, user_ids[i]))
write_msg(user_ids[i], "ok")
```

Рис. 1. Код обработчика сообщений ВК

наклеенный на упаковку, в которой хранится химический реактив. Полученные данные, с текстовым дополнением об объеме или массе взятого реагента, отправляются приложению в ВКонтакте, которое передает накопившиеся данные по запросу в программу на ПК и в результате чего в журнале формируется запись об изменении количества реактива. Таким образом, электронный журнал состоит из двух частей – это обработчик сообщений ВКонтакте и сам журнал. Ниже приведен код (рис. 1), реализованный на языке программирования Python версии 3.7.0, который описывает алгоритм чтения сообщений.

Журнал формируется и отображается в виде таблицы в разработанной графической оболочке на языке Python версии 3.7.0. В программе предоставляется возможность выборки

данных по определенным параметрам: ДД/ММ/ГГ-ЧЧ:МН-ФИО-НАИМЕНОВАНИЕ-КОЛЛИЧЕСТВО(г,мл)-ПРИЧИНА (например, 03/01/2020-13:12-Иванов Петр-NaOH(гидроксид натрия)-10-Лаб1), где: ДД – день, ММ – месяц, ГГ – год, ЧЧ – часы, МН – минуты, ФИО – фамилия и имя, НАИМЕНОВАНИЕ – название реактива, КОЛЛИЧЕСТВО (г, мл) – объем или масса израсходованного или внесенного реагента, ПРИЧИНА – название вида работ, на который данный реагент был израсходован, или внесение в базу вновь поступивших реагентов в результате закупки, передачи или обмена.

Внедрение данного решения в практику может положительно сказаться на эффективности учета реагентов и, прежде всего, на скорости ввода информации и ее корректность.

Список литературы

1. ПНД Ф 12.13.1-03. Методические рекомендации. Техника безопасности при работе в аналитических лабораториях (общие положения). Министерство природных ресурсов РФ, Москва, 2003.
2. Постановление Госкомстата РФ от 30.10.1997 № 71а (ред. от 21.01.2003) «Об

утверждении унифицированных форм первичной учетной документации по учету труда и его оплаты, основных средств и нематериальных активов, материалов, малоценных и быстроизнашивающихся предметов, работ в капитальном строительстве».

СЪЕДОБНАЯ БАТАРЕЙКА

Р.И. Ганиев

Научные руководители – учитель физики высшей категории М.А. Семенова¹, к.х.н., доцент Е.С. Ганиева²

*Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Гимназия №39»
450077, Россия, г. Уфа, ул. Достоевского 67*

*ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ
450001, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября 34, GanievaES@yandex.ru*

Батарейки – источники электрического тока. Большинство из них предназначены для одноразового использования, но есть и такие, которые можно перезаряжать – они называются аккумуляторами. В самом простом случае для создания батарейки используют в качестве электродов два металла (например, цинк и медь), погруженные в электролит (раствор солей и кислот). В результате взаимодействия металлов с электролитом протекает химическая реакция и вырабатывается электрический ток. Батарейки используются для питания различных электрических предметов: игрушек, часов, телефонов и т.д. Использованные батарейки наносят значительный вред окружающей среде, в связи с этим в последнее время широко обсуждается проблема

утилизации использованных батареек. Целью данной работы является создание батарейки из доступного растительного сырья. Для создания батарейки нами использовались следующие материалы: 1) саморезы черные (железо) – Fe; 2) саморезы блестящие (оцинкованное железо) – Zn; 3) медная проволока – Cu; 4) стальная скрепка – Fe*; 5) фрукты и овощи (картофель, яблоко, помидор, лук, морковь, лимон); 6) мультиметр – прибор для измерения напряжения. В самодельном гальваническом элементе одна металлическая деталь действует как отрицательный электрод, а другая металлическая деталь – как положительный. Электролитом (жидкость, проводящая ток) является сок фруктов и овощей. Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты измерения напряжения

Овощ	Напряжение, мВ				
	пара 1 черный саморез (Fe) – блестящий саморез (Zn)	пара 2 медная проволока (Cu) – блестящий саморез (Zn)	пара 3 медная проволока (Cu) – черный саморез (Fe)	пара 4 медная проволока (Cu) – стальная скрепка (Fe*)	пара 5 черный саморез (Fe) – черный саморез (Fe)
* $E^0 = E_{\text{к}}^0 - E_{\text{а}}^0$	324	1100	778	778	0
картофель сырой	455	912	455	160	0
яблоко	484	910	406	230	0
помидор	512	870	350	230	0
лук	475	820	340	130	0
морковь	460	850	330	170	0
лимон	500	990	480	335	0

* $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44 \text{ В}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = -0,763 \text{ В}$; $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = +0,337 \text{ В}$.

Таблица 2. Состав пищевых продуктов на 100 г продукта

показатель \ продукт	картофель сырой	лимон	лук	морковь	помидор	яблоко
жиры, г	0,09	0,3	0,1	0,24	0,2	0,4
белки, г	2,05	1,10	1,10	0,93	0,88	0,4
углеводы, г	17,49	9,32	9,34	9,58	3,89	9,8
вода, г	79,25	88,98	89,11	89,24	94,52	86
витамин С, мг	19,7	53,0	7,4	5,9	13,7	10
лимонная кислота, г	0	5,6	0	0	1	0,014
Fe, мг	0,8	0,6	0,2	0,3	0,3	18
Zn, мг	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,15
Cu, мг	0,1	0	0	0	0,1	110

Изучив состав фруктов и овощей (таблица 2), мы увидели, что источниками заряженных частиц могут быть вода, витамин С, лимонная кислота, и микроэлементы Fe, Zn, Cu. Причем лимон отличается наибольшим содержанием витамина С и лимонной кислоты, значит, можно предположить, что витамин С и лимонная кислота участвуют в переносе электронов, поэтому показания напряжения во всех электрохимических парах у лимона максимальны. Тем не менее, наибольшее влияние на возникающее напряжение оказывает не природа овощей и фруктов, а природа используемых металлов (таблица 1).

Список литературы

1. Большая книга экспериментов / Под ред. Антонеллы тМейяни; Пер. с ит. Э.И. Мотылевой. – М.: РОСМЭН, 2016. – 264 с.
2. Большая энциклопедия знаний / Пер. с немецкого Л.С. Беловой, Е.В. Черныш. – М.: Эксмо, 2013. – 344 с.

3. Егоров А.С. Химия. Новое учебное пособие для поступающих в вузы / А.С. Егоров. – Ростов н/Д: Феникс, 2007. – 672 с.

СОЗДАНИЕ КОЛЛЕКЦИИ КРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ШКОЛЬНОГО КАБИНЕТА ХИМИИ

К.А. Дорохова

Научный руководитель – учитель химии, Т.А. Дубок

Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района

634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Однажды я рассматривала в микроскоп разные соли и обнаружила красивые кристаллы разной формы и окраски. Я очень заинтересовалась кристаллами: почему они такие разные? можно ли большие кристаллы вырастить самостоятельно? Отсюда возникает *проблема исследования*: можно ли в условиях школьной лаборатории вырастить разные красивые кристаллы.

Объект исследования: кристаллы некоторых веществ.

Предмет исследования: условия выращивания кристаллов.

Цель исследования: создать коллекцию кристаллов для школьного кабинета химии.

Задачи исследования:

1. Изучить научно – популярную литературу о способах и условиях выращивания кристаллов.
2. Подобрать доступную методику выращивания кристаллов в условиях школьной лаборатории.
3. Подобрать доступные реактивы для выращивания кристаллов.

Гипотеза связана с предположением, что в школьной лаборатории и в домашних условиях можно вырастить кристаллы и создать коллекцию для школы. Новизна исследования для меня состоит в том, что я узнала много нового и интересного о кристаллах, научилась их сама выращивать кристаллы.

Практическая значимость заключается в том, что удалось создать коллекцию для школы. Данная работа актуальна, так как в школьном курсе химии изучаются кристаллические вещества, а коллекции с крупными кристаллами не было.

Эксперименты проведены по методике, предложенной для домашних опытов в рабочей

тетради О.С. Габриелян, Г.А.Шипарева, к учебнику О.С.Габриелян и др, «Химия. Вводный курс. 7 класс». – М.: Дрофа, 2017.

Для выращивания кристаллов были использованы следующие вещества: алюмокалиевые квасцы, медный купорос, дихромат калия, поваренная соль.

Кристаллы выращивались при разных условиях: с перекристаллизацией раствора и без перекристаллизации; в затемненном месте, незатемненном месте и в полной темноте; при температурах 20 и 26 °С; время выращивания составляло от 2–3-х недель до месяца.

Также были приобретены в торговой сети наборы для выращивания кристаллов. Из них получены поликристаллы достаточно быстро. Но они оказались очень хрупкими.

Поставленная цель работы достигнута. Гипотеза полностью подтвердилась. Удалось вырастить 8 достаточно крупных кристаллов.

В результате проведенного исследования можно сделать следующие выводы:

1. Существуют простые доступные методики выращивания кристаллов в домашних условиях и в школьной лаборатории.
2. Условия выращивания кристаллов влияют на рост и величину кристаллов.
3. Более крупные кристаллы вырастают из концентрированных растворов солей в затемненном помещении при постоянной температуре, растут около 3-х недель.

4. Так же удалось установить, что из перекристаллизованных растворов вырастают более крупные прозрачные монокристаллы.

Выращенные кристаллы оформлены в красивую коробку под стеклом и переданы в школьный кабинет химии.

Список литературы

1. Габриелян О.С., Остроумов И.Г.; Ахлебинин А.К. *Химия. Вводный курс 7 класс.* – М.: Дрофа, 2013. – С.94–96.
2. Габриелян О.С., Шипарева Г.А., *Рабочая тетрадь к учебнику к учебнику О.С. Габриелян и др, «Химия. Вводный курс. 7 класс».* – М.: Дрофа, 2017.
3. Келли А., Гровс Г. *Кристаллография и дефекты в кристаллах.* – М.: Мир, 1974. – 496 с.
4. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. *Химия 11 класс.* – М.: Просвещение, 2017. – 224.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ ФИБРОБЛАСТОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ БИОСОВМЕСТИМОСТИ ПОКРЫТИЙ

Е.Е. Завьялова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.В. Плотников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, plotnikovev@tpu.ru

Муниципальное бюджетное образовательное учреждение лицей при ТПУ
634028, Россия, г. Томск, ул. А. Иванова 4

В последние десятилетия активно развивается регенеративная медицина – направление, позволяющее человечеству заращивать трудные переломы, восстановить утраченные органы и даже излечивать когда-то неизлечимые болезни. Одной из стратегий регенеративной медицины является применение скаффолдов – трехмерных волокнистых или пористых структур, выполняющих функцию механического каркаса для клеток. Скаффолды, помимо всех прочих характеристик, должны быть биосовместимы с организмом, в который они затем будут вживляться.

Условия культивирования клеток для оценки биосовместимости *in vitro* могут варьироваться. Для культивирования могут применяться разные среды (Williams'E [1], эмбриональная телячья сыворотка [1, 4], DMEM/F-12 НАМ [2, 3], α -MEM [2, 4]), а также разные условия (концентрация CO_2 , влажность и другие параметры).

Происходит это из-за особенностей жизнедеятельности разных клеточных культур. В данной работе проводится отработка методики

культивирования фибробластов мышей для последующей оценки титановых скаффолдов и их модификаций.

Целью работы является культивирование клеток, пригодных для оценки биосовместимости покрытий.

Фибробласты мышей инкубировали несколько суток в культуральном флаконе до образования монослоя клеток с ежесуточной оценкой состояния клеток.

Условия инкубирования:

- среда DMEM;
- температура 37 °C;
- влажная атмосфера;
- пятипроцентная концентрация CO_2 .

Затем клетки отделили от поверхности флакона с помощью трипсина и раствора Хэнкса, после чего часть пошла на последующую инкубацию, часть на исследование биосовместимости скаффолдов. Суспензию с клетками центрифугировали, далее с помощью камеры Горяева определили, что в миллилитре жидко-

Таблица 1.

Образцы	1	2	3	Среднее арифметич.
Контроль	310	354	314	326
Ti	133	128	213	158
Ti травл	189	155	192	179
Ti COOH	334	367	280	327
Ti травл COOH	208	166	246	207

сти содержится 2 миллиона клеток. Приготовили 5,5 миллилитра раствора так, что в 1 миллилитре находится 100 000 клеток. Раствор был введен в 10 лунок по 500 микролитров. После чего в третью и четвертую лунку ввели титановые скаффолды без обработки, в пятую и шестую – протравленные титановые скаффолды, в седьмую и восьмую – обработанные СООН, в девятую и десятую – протравленные и обработанные СООН. Первая и вторая лунки были положительным контролем. Планшет был помещен в термостат на трое суток при тех же условиях. Затем приготовили смесь флуоресцентных красителей кальцеина (окрашивает живые клет-

ки) и Hoechst (окрашивает ядра клеток). Смесь ввели в 5 лунок, после чего планшет выдержали в термостате в течение 15 минут. Далее было сделано по 3 фотографии каждого из 5 образцов. Все фотографии были обработаны в программе ImageJ. Результаты обработки представлены в таблице ниже.

Проведение микроскопии после 72 часов культивирования фибробластов на титановых скаффолдах позволило увидеть клеточную адгезию и изменение морфологии клеток. В целом, данные клетки пригодны для дальнейших исследований биосовместимости.

Список литературы

1. Севастьянов В.И., Григорьев А.М., Басок Ю.Б. // *Журн. Вестник трансплантологии и искусственных органов*, 2018.– Т. XX.– №2.– С. 85–86.
2. Хрунык Ю.Я., Вялых И.В., Корелин А.В. // *Журн. Доклады Академии наук*, 2017.– Т. 475.– №2.– С. 227.
3. Квачева З.Б., Васильевич И.Б., Чекина А.Ю. // *Журн. Гены & Клетки*, 2019.– Т. XIV.– №4.– С. 30.
4. Дубовиков А.С., Конкиева А.В., Куликов А.Н. // *Журн. Pacific Medical Journal*, 2017.– №3.– С. 73–75.

ВЛИЯНИЕ ОБВОДНЕННОСТИ ТОМСКОЙ НЕФТИ НА СОДЕРЖАНИЕ В НЕЙ ХЛОРИСТЫХ СОЛЕЙ

Е.С. Змеева

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н.И. Кривцова

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

Наличие хлористых солей в нефти вызывает серьезные осложнения при её переработке. При повышенном содержании солей нормальная переработка таких нефтей невозможна. Из-за попадания в нефть солей таких как CaCl_2 и MgCl_2 при их гидролизе образуется соляная кислота. Под действием, которой происходит разрушение металла оборудования. Кроме того, соли накапливаются в остаточных нефтепродуктах. Хлористые соли могут попадать в нефть различными способами (с эмульгированной водой), а так же на разных этапах добычи нефти (добыча, транспортировка, хранение). Эта тема очень актуальна для нефтеперерабатывающих заводов, которые в наши дни сталкиваются с такой проблемой как хлористые соли.

Целью данного исследования является определить влияние обводнённости нефти на содержание в ней хлористых солей.

В качестве объекта исследования взяты несколько нефтей с различных месторождений Западной Сибири.

Определение массовой доли воды проводили по ГОСТ 2477-2014. Сущность данного испытания заключается в том, что испытуемую нефть нагревают в колбе с холодильником в присутствии не смешивающегося с водой растворителя, который перегоняется вместе с водой, находящейся в образце. Конденсированный растворитель и вода постоянно разделяются в ловушке, причем вода остается в градуированном отсеке ловушки, а растворитель возвращается в дистилляционный сосуд.

Определение массовой концентрации хлористых солей в нефти проводили по ГОСТ 21534-76. Сущность данного испытания заключается в том, что бы извлечь хлористые соли из нефти водой и индикаторном или потенциометрическом титровании их в водной вытяжке.

В результате проведения испытаний получены результаты по обводнённости нефтей и содержанию в них хлористых солей (Таблица 1).

Анализируя полученные данные сложно выявить какую-либо закономерность в содержании хлористых солей в зависимости от ее обводнённости. Однако, если смотреть внутри одного месторождения, то с увеличением количества воды в пробе увеличивается и содержание хлористых солей в ней. Таким образом, можно сделать вывод, что на содержание хлористых солей оказывает слияние не только исходное содержание воды в пробе, но и месторождение нефти. Так же хлористые соли могут попадать в нефть и при ее добыче.

Таблица 1. Содержание воды и концентрация хлористых солей в различных нефтях Западной Сибири

Месторождение	Массовая доля воды, мас. % ГОСТ 2477	Концентрация хлористых солей в сырой нефти, мг/дм ³ ГОСТ 21534
Майское	отсутствие	79,2
Гуларинское	0,2	67
Гуларинское	2,3	454
Соболиное	2,8	146
Федюшкинское	3,9	1515
Федюшкинское	5,1	1517
Гуларинское	7,0	420
Гуларинское	8,8	595
Соболиное	16,9	390
Гуларинское	23,5	5826
Соболиное	28,4	1500
Федюшкинское	37,3	4212
Федюшкинское	58,9	11056

Список литературы

1. *Благороднова Е.В. Исследование содержания хлористых солей в нефти, добываемой в Похвистневском районе и их влияние на качество товарной нефти // Е.В. Благороднова, Т.Г. Архирейская. – ГБОУ гимназии им. С.В. Байменова, 2016. – 18 с.*
2. *ГОСТ 51858-2002 Нефть. Общие технические условия (с Изменениями №1, 2).*
3. *ГОСТ 21534-76 Нефть. Методы определения содержания хлористых солей (с Изменениями №1, 2, 3, с Поправкой).*
4. *ГОСТ 2477-65 Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды (с Изменениями №1, 2, 3).*

РОЛЬ ГЛИНОГИПСА В ПРОЦЕССЕ СХВАТЫВАНИЯ ЦЕМЕНТА

Дж.С. Мазманян¹, А.А. Саргсян², С.В. Мазманян³, Г.Б. Папян⁴
 Научный руководитель – к.т.н. С.В. Мазманян

¹№171 основная школа
 0001, Армения, г. Ереван, Аван

²Национальный университет архитектуры и строительства Армении
 0009, Армения, г. Ереван, ул. Теряна 105

ЗОО «Раздан Цемент Корпорейшн»
³308, РА, Котайкская область, г. Раздан, ул. Горцаранаин 1

⁴0001, РА, г. Ереван, Аван

Цементы являются основным строительным материалом. Это порошкообразные минеральные вяжущие материалы, образующие при взаимодействии с водой или водными раствора-

ми солей пластичную массу, превращающуюся со временем в твердое камневидное тело.

Среди различных видов цементов, наибольшее распространение получил портландцемент,

Таблица 1. Составы проб

Проба №	Количество клинкера, %	Количество глиногипса, %
1	94	6
2	95	5
3	95,5	4,5
4	96	4

содержащий главным образом высокоосновные силикаты кальция.

Химический состав портландцемента, в % по массе: 64–67% CaO, 24–25% SiO₂, 4–8% Al₂O₃, 2–4% Fe₂O₃, 1–2% MgO. Минералогический состав портландцемента, в % по массе: твердые растворы на основе 3CaO•SiO₂ (алит, 45–65%), 2CaO•SiO₂ (белит, 15–30%), 3CaO•A₂O₃ (целит, 5–15%), 4CaO•Al₂O₃•Fe₂O₃ (10–20%).

Зная свойства клинкерных минералов и минералогический состав данного клинкера, можно предположить основные особенности цемента, получаемого из этого клинкера.

Кроме клинкера в цемент для урегулирования сроков схватывания вводят двуводный гипсовый камень (CaSO₄•2H₂O).

Так как в Армении нет чистых гипсовых камней, то в процессе помола цемента в место гипсового камня применяют глиногипс, в котором количество CaSO₄ составляет около 70%.

Список литературы

1. Тейлор Х. Химия цемента. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с., ил.
2. Дуда В. Цемент. – М. Стройиздат. 1981. – 464 с., ил.

Таблица 2. Сроки схватывания бездобавочных цементов

Проба №	Сроки схватывания, минут	
	начало	конец
1	180	360
2	120	280
3	75	210
4	50	110

В таблице 1 приведены процентное соотношение клинкера марки М500 и глиногипса, в котором количество CaSO₄ в процентном соотношении составляло 67%.

Помол был произведен в лабораторной шаровой мельнице производительность которого составляет 20 кг/ч.

В таблице 2 приведены результаты исследования сроков схватывания, в которых применялась глиногипс Астхикского месторождения Республики Армения.

Как видно из результатов исследования пробы 3 и 4 по сроком схватывания соответствует техническим требованиям которые приведены в ГОСТ 31108-2016. Исследуя процесс схватывания можно подчеркнуть тот факт, что воздействие глиногипса на процесс схватывания идентичен с процессом схватывания гипсового камня, в котором количество CaSO₄•2H₂O равен 95%.

ЦЕМЕНТЫ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ДЛЯ ГАЗОБЕТОНОВ

Дж.С. Мазманян¹, С.В. Мазманян², Г.Б. Папян³
 Научный руководитель – к.т.н. С.В. Мазманян

¹№171 основная школа
 0001, РА, г. Ереван, Аван

²ООО «Раздан Цемент Корпорейшн»
 2308, РА, Котайкская область г. Раздан

³0001, РА, г. Ереван

Газобетон – популярный строительный материал, основной сферой применения которого является возведение зданий высотой 1–3 этажа. Небольшая плотность и высокое теплосопротивление позволяют строить из газоблоков стены, масса которых в 3–4 раза ниже, чем вес аналогичных стен из туфа и других природных

камней. На сегодняшний день, это единственный строительный материал, пригодный для возведения прочных и теплых стен минимальной толщины.

В данной статье рассмотрен вид цемента: наноцемент, с помощью которого были получены

Таблица 1. Физико-механические свойства газоблоков

Тип цемента	Физико-механические свойства		
	Марка плотности	Класс прочности	Марка по марозостойкости
Портландцемент М400	D 500	B 1,5	Не менее F 25
Наноцемент	D 500	B 3,5	Не менее F 25
Цементы с ускорителями	D 500	B 3,5	Не менее F 25
Портландцемент М400	D 600	B 3,5	Не менее F 15
Наноцемент	D 600	B 5	Не менее F 25
Цементы с ускорителями	D 600	B 5	Не менее F 25

две разновидности газобетона – газобетон естественного и автоклавного твердения.

В плане сырьевого состава автоклавный и неавтоклавный газобетоны полностью идентичны. Раствор, из которого они производятся, состоит из следующих компонентов:

- портландцемент марок М300–М400;
- мелкофракционный песок;
- алюминиевая пудра либо паста с содержанием активного металла 90–95 % (выступает в качестве пенообразователя);
- известь;
- вода;
- модификаторы и присадки (не обязательный компонент, который добавляется при необходимости улучшения эксплуатационных характеристик материала).

Способ производства наноцемента включает совместное измельчение в прессвалковой дробилке портландцементного клинкера, минеральной кремнеземистой добавки, содержащей SiO_2 не менее 30 мас.%, и гипсового камня, до фракционного состава, мас. %: 15–25 мм – 10–15; 5–7 мм – 15–20; порошок – 60–75; гомо-

генизацию полученной смеси в смесителе с принудительным перемешиванием, с последующей ее механохимической активацией в трехкамерной шаровой мельнице до удельной поверхности 300–900 м²/кг с введением в шаровую мельницу полимерного модификатора, содержащего нафталинсульфонат натрия не менее 60 мас.%, с формированием на зернах портландцемента сплошных нанооболочек – капсул толщиной 20–100 нм состава $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{SO}_3\text{CaNa}$.

Ниже в таблице 1 приведены результаты исследования газобетонов в которых применены наноцементы.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- прочностные показатели газобетонов с наноцементом и цементом с ускорителями не уступают и даже превышают прочностным показателем газобетонов с Портландцементом М400;
- марозостойкость этих газобетонов выше чем у газобетонов с Портландцементом М400.

Список литературы

1. Тейлор Х. *Химия цемента. Пер. с англ.* – М.: Мир, 1996. – 560 с., ил.
2. Бабушкин В.И. *Термодинамика силикатов* / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М., 1986. – 408 с.
3. Бобкова Н.М. *Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений* / Н.М. Бобкова, Л.М. Силич, И.М. Терещенко. – М., 1990. – 175 с.
4. Кузнецова Т.В. *Физическая химия вяжущих материалов* / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М., 1989. – 384 с.
5. *Минералы. Справочник. Т. III.* – М.: Наука, 1981. – 398 с.
6. Патент РФ №2310624, публ. 20.11.2007.
7. Пьячев В.А. *Производство и свойства клинкерных цементов* / В.А. Пьячев, Ф.Л. Капустин. – Екатеринбург, 2008. – 384 с.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ РАЗЛИВОВ НЕФТИ

А.А. Миних¹

Научные руководители – учитель химии О.В. Латышева¹; к.х.н., доцент К.Г. Алексанян²

¹ГБОУ Школа №1514

119311, Россия, г. Москва, ул. Крупоской 12

²Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина

119991, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 65, luchiad@mail.ru

Хитин входит в состав внешнего скелета ракообразных, насекомых и грибных клеток. При оценке перспективного сырья большую часть внимания стоит уделить крабам, но кроме них креветки также имеют ценность в пищевой промышленности. Промысел ракообразных занимает важное место в мире. В основном промышленность ограничивается потреблением мяса [1]. В результате производства мяса накапливается большой объем отходов в виде их панцирей, который содержит большое количество хитина.

Хитин также содержится в различных насекомых. Например, тутовый шелкопряд и медоносная пчела. В РФ пчеловодство является распространенным промыслом, что позволяет рассматривать подмор пчел как альтернативный источник хитина [2–3]. При помощи реакции диацетилирования из хитина синтезируют вещество хитозан.

Нами было рассмотрена возможность использования хитозана как реагента природного происхождения, из которого можно получить сорбент нефти. Для этого был синтезирован хитозан сшитый фосфат ионами (СФХ).

Образец хитозана чистотой 99,5% помещали в реакционную колбу. Далее добавляли уксусную кислоту с концентрацией 1% для активации аминогруппы NH_2 , которая находится на структурном звене хитозана. Смесь перемешивали при постоянной температуре на протяжении двух часов. Затем к ней добавлялась концентрированная ортофосфорная кислота, которая соединяла несколько звеньев хитозана, образуя фосфороксидные мостики.

Для повышения гидрофобности продукта использовали октадециламин (ОДА), который постепенно засыпали в смесь каждые 15–20 минут. В результате полученное вещество интенсивно перемешивали и промывали водой до нейтрализации среды. Далее продукт высушивали и

измельчали в порошок, используя фарфоровую ступку. Готовый продукт СФХ является белым порошком без ощутимого запаха. Однако он не обладал большой удельной поверхностью, которая свойственна адсорбентам.

Для улучшения свойств СФХ было принято решение обработать вещество «микроволновым» излучением, так как применение СВЧ ускоряет химические реакции, удаляет влагу из твердого тела и увеличивает площадь удельной поверхности [4]. В результате наблюдали плавление вещества и образования «пенообразной» массы, которое после обработки остужали на открытом воздухе. В результате была получено новое вещество – СВЧ-СФХ. Оно представляло собой твердую структуру бежевого цвета с высокой удельной площадью поверхности, которую также измельчали в порошок.

В процессе работы было получено два вещества СФХ и СВЧ-СФХ. На первом этапе у них сравнивались сорбционные свойства по отношению к нефти. Показатель нефтеемкости у СФХ составил 1,2 грамма нефти на 1 грамм вещества, тогда как у СВЧ-СФХ составил 2,9 грамм нефти на 1 грамм образца.

Далее эксперимент усложняли, моделируя сорбцию нефти с поверхности воды. В два стакана, заполненных водой, наливали нефть в объеме так, чтобы она покрывала верхний слой. Далее в первый стакан насыпали СФХ, в другой тоже количество СВЧ-СФХ. Эксперимент показал, что образец СФХ за 15 минут смог поглотить малое количество нефти, в то время как обработанный СВЧ излучением образец СФХ полностью поглотил нефть.

В результате был сделан вывод, что синтезированный из природного материала – хитозан (СФХ), обработанный СВЧ обладает хорошими сорбционными свойствами по отношению к нефти.

Список литературы

1. Скрябина К.Г., Вихоревой Г.А., Варламова В.П. Хитин и хитозан: получение, свойства, применение. – М.: Наука, 2002. – 360 с.
2. Ихтиярова Г.А., Нуритдинова Ф.М., Ахадов М.Ш., Сафарова М.А. // Журнал Химия и химическая технология, 2017. – №4. – С.33–37.
3. Погарская Н.В., Селионова М.И., Бинатова В.В. // Веткорм, 2008. – №6. – С.28–29.
4. Кучина Ю.А., Долгопятова Н.В., Новиков В.Ю., Сагайдачный В.А., Морозов Н.Н. // Вестник МГТУ, 2012. – Т.15. – №1. – С.107–113.

РАЦИОНАЛЬНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА УСТАНОВКАХ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

А.С. Нехорошев

Научный руководитель – учитель К.Н. Сенник

Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Центр образования Школа-сад №7» г. Ханты-Мансийск

Процесс развития человеческой цивилизации связан с постоянным образованием отходов жизни и деятельности человека. Не вызывает сомнений, что из всех видов обращения с отходами их утилизация отличается наибольшей рациональностью. Поэтому важной задачей является выбор метода утилизации отхода с максимальной пользой для общества и приемлемым риском для окружающей среды [1, 2].

В Ханты-Мансийском автономном округе – Югре природные воды содержат большое количество соединений железа. Коммунальные предприятия, организующие питьевое водоснабжение, очищают природную воду от примесей и, в том числе, от избыточного количества железа. В результате в больших количествах образуются железосодержащие отходы, которые не находят рационального применения и возвращаются в окружающую среду. В связи с этим, разработка новых методов рациональной утилизации железосодержащих отходов и организация процесса их утилизации является актуальной задачей.

Цель работы заключается в разработке химического способа утилизации железосодержащих отходов, в результате которого будет получен продукт, востребованный местной промышленностью, понизится экологическая нагрузка на прилегающие территории, а железосодержащие отходы станут восприниматься населением в качестве сырья для перерабатывающих предприятий. Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Изучить технологию водоподготовки воды, применяющуюся на водозаборе г. Ханты-Мансийска.

2. Изучить химические свойства соединений железа, входящих состав отходов, выбрать продукт, который представляет коммерческий интерес и предложить химический способ его получения из железосодержащих отходов.

3. Выполнить экспериментальную проверку предложенного способа утилизации отходов.

В результате изучения «Схемы водоснабжения города Ханты-Мансийска на период с 2014 по 2025 года», размещенной на интернет-сайте «МП Водоканал Ханты-Мансийска» (режим доступа свободный: <http://vodahm.ru/>), было установлено, что источником водоснабжения населения в Ханты-Мансийске являются подземные воды, добываемые из артезианских скважин с глубины от 125 м до 210 м. По своему химическому составу эти воды содержат до 3,69 мг/дм³ железа.

Подготовка добываемой воды до соответствия санитарным нормам осуществляется на установке обезжелезивания. Образовавшиеся нерастворимые гидроксиды железа и марганца отделяются на фильтре и направляются в виде сточной воды на сброс в близлежащую речную протоку. Химический состав таких осадков имеет свои особенности, которые пока что полностью не изучены [3, 4].

В нашей работе предлагается в качестве способа рациональной утилизации обработка Fe-содержащего осадка соляной и серной кислотами, в результате чего получают водные растворы хлорида и сульфата железа (III). Их можно использовать в радиотехнической промышленности – для травления печатных плат, в коммунальном хозяйстве – для очистки сточных

вод, на станциях обезжелезивания – для повышения эффективности и скорости окисления ионов двухвалентного железа.

Таким образом было установлено, что на водозаборе г. Ханты-Мансийска ежедневно образуются сточные воды объемом 150 м³, содержащие осадок массой около 300 кг (в пересчете на сухое вещество), который является отходом производства и сбрасывается в окружающую среду. Результаты титриметрического анализа

показали, что данный осадок на 70% состоит из гидроксида железа (III) и может использоваться для получения водорастворимых солей трехвалентного железа. Из осадка, содержащегося в сточной воде водоканала г. Ханты-Мансийска, были получены опытные образцы водных растворов хлорида железа (III) и сульфата железа (III), которые могут использоваться в качестве коагулянтов для очистки сточных вод.

Список литературы

1. Алевкин О.А. *Гидрохимия*. – Л.: Гидрометеоиздат, 1970. – 44 с.
2. Алексеев В.С. // *Сооружение и эксплуатация водозаборов подземных вод: Мат-лы семинара*. – М., 1991. – С.790–84.
3. Менча М.Н. // *Водоснабжение и санитарная техника*, 2006. – №7. – С.25–32.
4. Нестеренко Б.М., Гамарник В.Г., Вольская О.Н. // *Альманах-2004*. – Волгоград: Изд-во ВолГУ, 2004. – С.268–270.

ВТОРИЧНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

А.В. Орехова¹, А.С. Алексеев¹, Н.Ю. Ильина¹, К.В. Лазарев²
Научный руководитель – к.х.н., доцент Т.Н. Волгина²

¹Муниципальное автономное образовательное учреждение
СОШ №32 имени 19-й гвардейской стрелковой дивизии
634050, Россия, г. Томск, ул. Пирогова 2

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, volgina_t@mail.ru

В настоящее время в производстве полимеров существует ряд факторов, которые в будущем могут привести к снижению уровня их производства. Главными из них являются ограниченность запасов природного сырья на углеводородной основе, используемого для синтеза синтетических высокомолекулярных соединений, и значительное обострение экологических проблем из-за больших количеств накопленных запасов полимеров, которые, в большинстве стран мира, не перерабатываются и не утилизируются. Вследствие этого наблюдается тенденция к увеличению чистоты производства и уменьшению негативного воздействия на окружающую среду. Всё больше внимания уделяется полимерным продуктам на основе материалов, которые быстро разлагаются в объектах окружающей среды до безопасных продуктов.

Среди большого многообразия биоразлагаемых полимеров наиболее перспективным в настоящее время является полилактид (ПЛА) – биосовместимый термопластичный биоразлагаемый алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота. Полилак-

тид более 30 лет по праву считается мировым лидером на рынке упаковочных материалов и других потребительских товаров. Кроме биоразлагаемости, к явным достоинствам полилактида можно отнести и то, что его получают из кукурузы и сахарного тростника, то есть из полностью возобновляемых растительных ресурсов. В окружающей среде полилактид разлагается до молочной кислоты, поэтому считается, что материалы на его основе не наносят ущерб биосфере. В настоящее время, ПЛА является перспективным материалом, позволяющим решить проблему утилизации отходов на основе синтетических полимеров.

Следует отметить, что синтез биоразлагаемых полимеров – многостадийный и дорогостоящий процесс. При их производстве образуются некондиционные отходы полимеров, которые могут быть переработаны. Также необходимо поступать и с вышедшими из строя изделиями или изделиями с истекшим сроком годности. Данные полимерные материалы могут быть переработаны, например, термическим способом,

который позволяет из отходов получить исходное сырье для дальнейшего синтеза полимеров.

Поэтому цель данной работы заключалась в исследовании термокаталитического метода получения лактида (исходного мономера для производства биоразлагаемых полимеров) из отходов на основе полилактида.

Объектами исследования являлись изделия, полученные из ПЛА и его смесей с неорганическими и органическими красителями. Процесс термической деструкции проводили на лабораторной установке для вакуумной перегонки в течение 30–45 минут при температуре 200–250 °С и давлении 10 мбар в присутствии оксида цинка (в количестве 2% от массы полимерных отходов). Эффективность процесса оценивали, определяя выход лактида-сырца и чистого лактида, чистоту мономера – по температуре плавления.

Проведенные исследования показывают, что в условиях данного эксперимента образуется несколько видов продуктов с разной температурой кипения. Первыми появляются пары молочной кислоты, которая отгоняется при 100–110 °С, наибольшее количество приходится на мономер лактид, пары которого выделяются из реакционной массы при температуре 115–130 °С. После, температура в реакторе резко падает и процесс

Таблица 1. Результаты термокаталитической деструкции полилактида сырца ($\beta_{л-с}$), лактида ($\beta_{л}$) и чистоту лактида

Продукты реакции	Исходный образец ПЛА	
	с органическим красителем	с неорганическим красителем
Молочная кислота	6 % масс.	9 % масс.
Лактид-сырец	85 % масс.	83 % масс.
Олигомеры молочной кислоты	9 % масс.	8 % масс.

прекращается, однако в реакционной колбе остается некоторое количество обугленного осадка или иными словами – пек, в состав которого входят красители, катализатор и полилактид. Выход данных продуктов зависит от состава перерабатываемых отходов (табл. 1).

Экспериментальные данные говорят о том, что в среднем мы получаем порядка 85% важного для нас продукта – лактида. Но на данном этапе переработке он представляет собой технический продукт – лактид-сырец. В таком виде мономер не может быть использован в синтезе полимера, поэтому рекомендуем для повышения его чистоты и качества предварительно проводить очистку от примесей методом перекристаллизации.

НАБОР «ЮНЫЙ ХИМИК» ИЗ ПОДРУЧНЫХ СРЕДСТВ

М.В. Паутова, М.А. Петрунина

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района*

634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Мы учимся в пятом классе, у нас нет еще предмета «Химия», но мы хотим проводить опыты и эксперименты уже сейчас.

Проблема состоит в том, что для проведения опытов нужны реактивы и оборудование. Поэтому мы решили создать свою лабораторию, свой набор «Юный химик».

Объект исследования: самодельная химическая лаборатория.

Предмет исследования: возможность создания химической лаборатории из подручных средств.

Цель работы: создать из подручных средств домашнюю химическую лабораторию для изучения свойств веществ.

Задачи исследования:

1. Изучить литературу о содержании химической лаборатории.
2. Подобрать из подручных средств оборудование для лаборатории.
3. Подобрать реактивы для лаборатории из имеющихся веществ в быту.
4. Составить инструкцию по безопасному обращению с веществами, содержащимися в лаборатории.
5. Составить инструкции для проведения опытов.

Гипотеза исследования связана с предположением о том, что мы сможем найти подручные материалы и вещества в быту для создания самодельной лаборатории, позволяющей проводить эксперимент по изучению свойств веществ.

Набор «Юный химик» – набор для детей, состоящий из химических реактивов и оборудования, предназначенный для проведения простейших опытов по химии. Реализуемые в торговой сети недорогие наборы не позволяют провести разнообразные эксперименты и содержат реактивов на 3–4 опыта. Дорогие наборы (более 2 тыс. руб.) более содержательны, но многим детям недоступны.

Что же должно находиться в качестве оборудования в химической лаборатории? Мы посетили школьную химическую лабораторию и познакомились с различным оборудованием, которое используют при изучении химии. Затем выбрали из различных предметов быта, ненужной тары такие предметы, которые бы нам послужили посудой для лаборатории. Реактивы нашего набора из подручных средств тоже «бесплатные», что имеется в быту или практически бросовый материал. Это ягодные и свекольный соки, лимонная кислота, разбавленная уксусная, известковая вода, раствор хозяйственного мыла, сода пищевая, соль поваренная, соль для ванн и так далее.

Для удобной транспортировки и хранения мы оформили 2 коробки из под обуви. В одной

коробке находится оборудование, в другой – реактивы.

Для безопасной работы при выполнении экспериментов создали перечень правил и создали перечень возможных опытов.

Для выяснения актуальности нашей работы мы провели анкетирование учащихся 4–5 классов. Большинство опрошенных проводят и хотят проводить опыты (более 70%), но не имеют набора «Юный химик». Готовые наборы есть только у 7 человек из 40. С нашей работой мы выступили перед одноклассниками и в детском саду. Показали и рассказали, как можно самим создать свою лабораторию. За время своего исследования мы провели много опытов.

Цель исследования достигнута, задачи решены. Выдвинутая гипотеза подтвердилась.

Выводы:

- для проведения домашних экспериментов можно самим создать свою домашнюю лабораторию;
- оборудование и реактивы такой лаборатории практически бесплатны;
- многие школьники могут не копить деньги для покупки набора «Юный химик», не просить у родителей, а самим обеспечить себе интересное занятие.

Список литературы

1. Болховитинов В.Н., Колтова Б.И. *Твое свободное время.* – М.: Детская литература, 1969.
2. Габриелян О.С., Остроумов И.Г.; Ахлебинин А.К. *Химия. Вводный курс 7 класс.* – М.: Дрофа, 2013. – С.94–96.
3. ООО «Химлабо». *Школьное оборудование* <https://www.himlabo.ru/chemistry/laboratornaya-posuda-i-prinadlezhnosti-dlya-opytov>.
4. Перельман Я.И. *Занимательные задачи и опыты.* – М.: Детская литература, 1972.

КРИСТАЛЛОГИДРАТЫ

С.К. Серов¹

Научные руководители – учитель химии Л.Р. Полянская¹; к.х.н., доцент Е.С. Ганиева²

¹Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение «Лицей №96»
450005, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября 7а

²ФГБОУ ВО Башкирский ГАУ
450001, Россия, г. Уфа, ул. 50-летия Октября 34, GanievaES@yandex.ru

Соли очень распространенные соединения. При растворении солей в воде протекает сложный физико-химический процесс. В присутствии воды происходит взаимодействие ионов с дипольными молекулами растворителя, т.е. гидратация ионов, в результате у каждого иона появляется сольватная оболочка. В некоторых

случаях связь молекул воды с ионами настолько прочная, что образуются акваионы. При кристаллизации таких солей из водных растворов выделяются кристаллогидраты. Кристаллогидраты относятся к комплексным соединениям, лигандами в которых является вода. Например, в купоросах общей формулой $RSO_4 \cdot nH_2O$, где

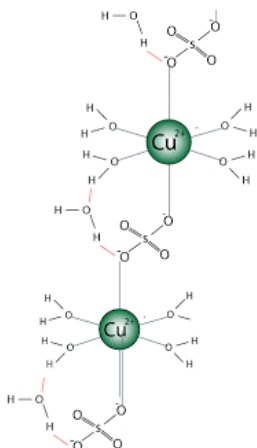


Рис. 1. Структура медного купороса $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [3]

$\text{R} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$, а n изменяется от 1 до 7, содержится координационно связанная вода, образующая с ионом-комплексобразователем ($\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) химические связи по донорно-акцепторному механизму, и вода, связывающая анион с катионом с помощью водородных связей (рис. 1) [1–3].

Увеличение воды в кристаллогидрате приводит к возрастанию межионного расстояния между комплексными ионами в кристаллогидрате и снижению энергии кристаллической решетки [4]. В связи с этим, при нагревании кристаллогидрат легко теряет воду. Процесс дегидратации воды протекает ступенчато. Потерю кристаллизационной воды можно описать схемой: 1) нагрев кристаллогидрата до температуры потери связанной воды ($\Delta H_{\text{нагр}}$); 2) дегидратация кристаллогидрата ($\Delta H_{\text{дегидр}}$); 3) испарение выделившейся воды ($\Delta H_{\text{исп}}$). Причем основной вклад в суммарный эндотермический тепловой эффект вносят энтальпия дегидратации кристаллогидрата $\Delta H_{\text{дегидр}}$ и испарения выделившейся воды $\Delta H_{\text{исп}}$. Данное свойство кристаллогидратов применяют при создании новых термостойких конструкционных материалов с низким уровнем пожароопасности [5, 6]. Потеря кристаллизационной воды приводит и к изменению структуры кристаллогидрата, меняется энергия расщепле-

Список литературы

1. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/1022.html>.
2. <http://www.eduneed.ru/ededs-613-2.html>.
3. <https://vk.com/@allchemist2018-kristallogidrat-kak-voda-popadaet-v-kristallicheskuu-reshe>.
4. Кевролева К.М. Структура и некоторые свойства кристаллогидратов // Известия ТПУ, 1958. – №95. – С.117–125.
5. Зеленцова М.В., Романов А.Н. Влияние минеральных добавок на скорость возгорания древесно – растительных материалов.

- 1) $\text{CoCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
- 4) $\text{CoCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Рис. 2. Изменение окраски кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в зависимости от содержания воды [3]



Рис. 3. Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, полученный в результате перекристаллизации сульфата меди CuSO_4

ния d -орбиталей иона-комплексобразователя. Об этом свидетельствует, например, изменение окраски кристаллогидрата хлорида кобальта $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2), применяемого для определения содержания влаги в трансформаторных маслах и в метеорологии для изготовления индикаторной бумаги, с помощью которой можно определить атмосферную влажность [2, 7].

Область применения кристаллогидратов обширна. Медный купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) нашел себя и в гальванике, и в пищевой промышленности в качестве консерванта «Е519», в сельском хозяйстве как фунгицид, имеющий противогрибковое действие, в медицине как антисептик, при-жигающее и вяжущее средство.

В работе [8] авторы показали применение кристаллогидратов d - и f -элементов в качестве катализаторов превращения первичных спиртов в алкилхинолины.

- Химия растительного сырья, 2012.– №3.– С.67–71.*
6. Петрюк И.П., Гайданин А.Н., Москвичев С.М., Литинская Н.Н. Влияние содержания кристаллизационной воды в наполнителе на огнезащитные характеристики эластомерной композиции. *Вестник технологического университета, 2015.– Т.18.– №13.– С.85–88.*
 7. Мусаева Л.И., Куликова А.П., Козлов В.К., Гафиятуллин Л.Г., Туранова О.А., Туранов А.Н. Изучение возможности использования хлорида кобальта (II) для определения влагосодержания трансформаторных масел // *Известия ВУЗов. Проблемы энергетики, 2015.– №9–10.*
 8. Махмутов А.Р., Усманов С.М. Фотоокисленные первичные спирты в каталитическом синтезе алкилхинолинов. *Башкирский химический журнал, 2017.– Т.24.– №3.– С.45–49.*

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ ИЗ ЗОЛЫ РАСТЕНИЙ

М.В. Сулова

Научный руководитель – учитель химии Т.А. Дубок

*Муниципальное автономное общеобразовательное учреждение
«Итатская средняя общеобразовательная школа» Томского района*

634542, Россия, Томская область, Томский район, с. Томское, ул. Маяковского 2, tomschool@mail.ru

Для большей части почв Томской области характерно низкое естественное плодородие. Почвы содержат мало гумуса и основных элементов питания, обладают кислой реакцией.

Отсюда возникает проблема: низкоплодородные кислые почвы не позволяют получать хорошие урожаи.

Для жителей сельской местности, которые выращивают растения для своих нужд, повышение плодородия почвы очень актуально.

Наше Итатское сельское поселение состоит из двух поселков: с. Итатка (частный сектор, дома на земле с приусадебным участком и печное отопление дровами) и с. Томское (четыре – и пятиэтажные многоквартирные дома). Большинство жителей Итатки не испытывают проблем с органическим и минеральным удобрением (навоз, зола) и имеют плодородные земельные участки. А жители с. Томское практически не имеют возможности улучшать плодородие своих огородов.

Возникла идея проекта: из избытка золы, которая имеется у жителей с. Итатка, приготовить удобрения для огородников с. Томское. Актуальность проекта заключается в том, что улучшение плодородия почвы позволит повысить урожайность на огородах жителей с. Томское, т.к. внесение органических удобрений доступно немногим, лишь 2% населения держат крупный рогатый скот. А покупку минеральных удобрений также позволить могут не все, много семей малообеспеченных и многодетных (75 и 32 соответственно, 12% от общего количества населения), неработающих пенсионеров и инвалидов

(64 и 12 соответственно, что составляет около 8%).

Цель проекта: Первый этап: изготовление к февралю 2020 года 1 000 граммов минерального удобрения из золы древесных пород и стебля подсолнечника, тестирование полученного удобрения.

Второй этап: к марту–апрелю 2020 года создание 2000 граммов удобрения и реализация населению с. Томское.

Были сделаны химические анализы почвы нашего поселка и трех образцов золы (хвойная, березовая, стебля подсолнечника). Затем на основе крахмального клейстера созданы таблетированные удобрения. Эффективность удобрений проверена и подтверждена экспериментально путем выращивания гороха, бобов, томатов в условиях лаборатории в почве с земельных участков с добавлением удобрений. Закладывались посадки томатов, гороха в два образца почвы с земельных участков жителей с. Томское. Каждый образцом почвы наполнялось по 7 емкостей: 1 – без удобрения контрольный, 2 – с золой хвойной, 3 – с золой березовой, 4 – с золой подсолнечника, 5 – с твердым остатком золы хвойной, 6 – с твердым остатком золы березовой, 7 – с твердым осадком золы подсолнечника. В каждую емкость закладывались одинаково пророщенные семена гороха и семена томатов. В течение месяца велось наблюдение за ростом и развитием растений.

В ходе тестирования было установлено, что лучшим удобрением является зола подсолнечника для кислой почвы. Если почва не кислая,

то может произойти защелачивание. В твердом остатке, где снижена щелочная среда, много калия вымывается. Для слабокислой почвы можно вносить золу березовую, и для нейтральной – е твердый остаток.

Список литературы

1. Онегов А. Как восстановить плодородие почвы. – Ж. Наука и жизнь, 2001. – №7.
2. Славнина Т.П., Пашнева Г.С., Кахаткина М.И., Иванова Р.Г. Почвы поймы Средней Оби, их мелиоративное состояние и агро-техническая характеристика. Томский университет, 1981.
3. Субботина М.Г. Диссертация. Эколого-агрохимическое обоснование применения золы биологических отходов в качестве фосфорного удобрения на дерново-мелкоподзолистой тяжелосуглинистой почве в Предуралье. – Пермь, 2012.
4. Химический анализ почв (Подготовка почвы к химическому анализу). – МО и ПО РФ. ТГУ. – Томск, 2015.
5. Яковлев Д.В., Бортник Т.Ю. Эффективность использования золы как продукта термической переработки органосодержащих отходов качестве удобрения сельскохозяйственных культур а дерново-подзолистых почвах. – Ж. Агрономия и лесное хозяйство, 2010. – №3.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ЭФИРНЫХ МАСЕЛ ЧАБРЕЦА

Д.М. Щербаков¹

Научные руководители – учитель химии Е.Н. Лысакова¹; к.х.н., доцент Т.Н. Волгина²

¹Муниципальное бюджетное общеобразовательное учреждение СОШ №49
634045, Россия, г. Томск, ул. Мокрушина 10

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, scherbakov_denism@mail.ru

Чабрец или тимьян (лат. *Thymus*) хорошо известен благодаря своим лечебным свойствам. Чай из чабреца помогает от кашля, головных болей, обладает тонизирующим эффектом. Лечебные свойства чабреца связывают с содержащимися в его составе эфирными маслами, которые также придают и специфический аромат. На формирование химического состава масла наибольшее влияние оказывает биотоп, в котором растение произрастает.

Цель данной работы заключалась в выделение и исследовании состава эфирного масла

чабреца, собранного в местах естественного произрастания в различных районах Республик Хакасия и Тыва во второй декаде июля 2019 г. в фазе полного цветения.

В качестве исходного сырья были взяты высушенные листья, стебли и цветки тимьяна с петрофитной степи с характерным запахом чабреца (1.1) и с лимонным запахом (1.2). Для получения эфирных масел использовали метод экстракции жидким растворителем (этанол) в аппарате Сокслет. Содержание экстрактивных веществ определяли гравиметрическим методом

Таблица 1. Экспериментальные данные по содержанию флавоноидов

Параметр	Исследуемый образец	
	1.1	1.2
Длина волны, нм	410	400
Оптическая плотность	0,97	0,55

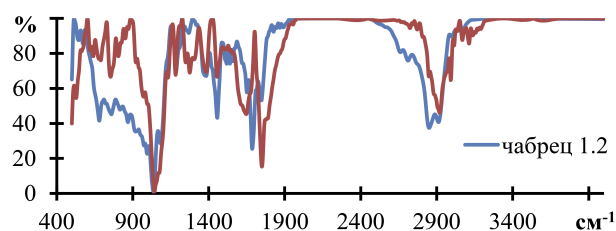


Рис. 1. ИК-спектры сухого остатка чабреца

по массе сухого остатка. Состав масел определяли с помощью качественных реакций на содержание основных компонентов (флавоноидов и иридоидов) [1], а структуру подтверждали методом ИК-спектроскопии.

Согласно литературным данным трава чабреца содержит более 1% эфирного масла, состоящего из камфена, β -мирцена, 1,8-цинеола, камфоры, β -кариофиллена, кариофиллен оксида, тимола, корвакрола, ρ -цинена, борнеола, сабинена, γ -терпинена; также определены дубильные вещества, смолы, органические кислоты и др. [2].

Проведенные эксперименты показали, что содержание суммы экстрактивных веществ, представляющих собой комплекс органических и неорганических веществ, в исследуемых образцах 1.1 и 1.2 несколько отличается. Сухой остаток для чабреца с обычным запахом и с запахом лимона составляют 7,6 и 10,6% (масс.) соответственно.

Анализ ИК-спектров показал, что в составе выделенных экстрактов присутствуют функци-

ональные группы таких органических веществ как: непредельные и ароматические углеводороды, фенольные производные, спирты, кетоны, альдегиды и эфиры (рис. 1).

Среди них в наибольшем количестве присутствуют флавоноиды – класс полифенолов, которые оказывают положительное влияние на сосуды и иммунитет и иридоиды – монотерпеновые соединения, способствующие улучшению работы нервной системы и оказывающие положительное влияние на печень, мускулатуру и другие органы и системы. Данные спектроскопии показывают, что состав флавоноидов в образцах 1.1. и 1.2 отличается, так как максимумы поглощения этих компонентов приходятся на разную длину волны (табл. 1).

Кроме того, количество флавоноидов в чабреце с характерным запахом в два раза выше, чем в образце с запахом лимона.

Следовательно, можно сделать вывод, что аромат чабреца и его интенсивность напрямую зависит от состава и количества содержащихся в нем эфирных масел.

Список литературы

1. *Зиэп Т.Т. Нго, Е.В. Жохова. Разработка методики количественного определения суммарного содержания флавоноидов в траве пустырника спектрофотометрическим методом // Химия растительного сырья, 2007.– №4.– С.73–77.*
2. *Кароматов И.Д., Асадов Ш.И. Лекарственное растение чабрец обыкновенный // Биология и интегративная медицина, 2017.– №11.– С.168–178.*

Секция 10 | Перспективные материалы и нанотехнологии

ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛ КАК ОСНОВА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ И ПРИКЛАДНОЙ ПОТЕНЦИАЛ

В.А. Кузнецов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 3*

*Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса 20, vitalii.a.kuznetsov@gmail.com*

В настоящей работе обсуждаются технологические аспекты получения композиционных материалов на основе полимерной матрицы полибензимидазола с наноструктурированными электропроводящими углеродными наполнителями. Также приводятся результаты экспериментального исследования механизмов электронного транспорта в образцах композитов. Анализ полученных данных проводится на качественном уровне с учётом технологических подробностей получения исследуемых материалов. Установлено, что основным механизмом электронного транспорта в образцах композитов является туннелирование. В работе также обсуждаются и перспективы практического использования разрабатываемых материалов. При этом наблюдаемые в образцах эффекты изменения электросопротивления под действием

механических напряжений обсуждаются также с учётом технологических аспектов получения образцов и установленных механизмов электронного транспорта.

Таким образом, в работе демонстрируется тесное взаимодействие химии и химической технологии получения новых композиционных материалов на основе матрицы полибензимидазола с фундаментальными исследованиями механизмов электронного транспорта в них, а также с наблюдаемыми в образцах композитов эффектами, имеющими прикладной потенциал для сенсорной электроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Новосибирской области в рамках научного проекта №19-42-543018.

БИОРАЗРУШАЕМАЯ УПАКОВКА: ПОТЕНЦИАЛ ПОЛИЭФИРОВ ГИДРОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.А. Шумилова^{1,2}, Н.Л. Ертилецкая², А.Н. Бояндин¹

¹*Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, shumilova.ann@mail.ru*

²*Сибирский Федеральный университет
660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79*

Получение и исследование биоразлагаемых пластиков, способных составить альтернативу синтетическим полимерам, является одной из глобальных задач человечества. Большинство традиционных упаковочных материалов, такие

как поливинилхлорид, полиэтилен, полистирол, полипропилен, полиамид и т.д., представляют собой продукты нефтехимии. Ежегодное количество пластиковых отходов на их основе только в России составляет порядка 750 тыс. т/год;

в европейских странах эта величина достигает 7–8 млн. т/год [1]. Сложившаяся традиция использования тары и упаковочных материалов с коротким сроком службы, но не разрушаемых в природе сотни лет, приводит к образованию большого количества твердых коммунальных отходов, к увеличению площади мусорных полигонов, по площади занимающих территории малых городов, к образованию пластиковых островов в мировом океане. Современные способы утилизации пластикового мусора от сжигания и захоронения до рециклинга все еще экологически неприемлемы и требуют значительных трудовых и энергетических затрат. Все это привело к осознанию необходимости разработки упаковки, разрушаемой в окружающей среде под действием природной микрофлоры. При этом зачастую биodeградируемой упаковкой считают и получаемую из традиционных синтетических пластиков, но с добавлением биоразлагаемых компонентов или с химической модификацией, направленной на ускорение разложения материала в естественной среде. Однако такие материалы оказываются источником микропластикового загрязнения. Микропластик, микроскопические частицы синтетического макропластика, образуемые после разрушения биоразлагаемого компонента, представляет особую угрозу для состояния экосистем и ее обитателей, за счет проникновения его частиц в зону грунтовых вод и миграции через почвенный профиль.

Понятие «биоразлагаемость», как «способность подвергаться разложению на углекислый газ, метан, воду, неорганические соединения или биомассы, при котором преобладающим механизмом является энзиматическое действие микроорганизмов», применимо прежде всего к природным полимерам, получаемым при помощи микроорганизмов или за счет синтеза из мономеров биологического происхождения. Наиболее значимыми среди них являются полигидроксиалканоаты, или ПГА (биосинтетиче-

ские полиэфиры гидроксикарбоновых кислот), полилактиды (производные молочной кислоты), полигликолиды (производные гликолевой кислоты), природные полимеры на основе белков и полисахаридов (коллаген, крахмал, целлюлоза). Повышенное внимание к ПГА связано с такими их свойствами, как биоразрушаемость (они легко разлагаются до воды и углекислого газа в природных условиях), экологичное получение, подходящие физико-химические характеристики (термопластичность, нерастворимость в воде, отсутствие запаха, нетоксичность и др.). Среди способов получения упаковочного материала на основе ПГА выделяют синтез сополимеров с изначальными свойствами эластомеров (более затратный), получение смесей ПГА (в частности, поли-3-гидроксибутирата (ПЗГБ)) с другими материалами как синтетического, так и природного происхождения, а также введение пластифицирующих агентов. Внутренняя или внешняя пластификация этих полимеров позволяет улучшить их физико-механические свойства и способы переработки. По результатам наших исследований было доказано, что введение пластифицирующего агента триацетина в хлороформный раствор П(ЗГБ) (среднечисловая молекулярная масса 616 кДа, полидисперсность 2,40), а также его композиции с другими полимерами (поликапролактоном) способствует приближению его свойств к таковым традиционных пластиков. Это подтверждено данными ДСК, ИК-Фурье и физико-механическими исследованиями.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интеллектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка методов модификации полимерных матриц, содержащих дисперсные и волокнистые наполнители различной природы при создании умных многофункциональных материалов» (Номер темы FEFE-2020-0015).

Список литературы

1. *Потапова Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // Экология, 2018. – Т.28. – №4. – С.535–544.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОКАТАЛИЗА ОТДЕЛЬНЫХ ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ

А.А. Аверкиев, Р.Д. Родригес, Е.С. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор Р.Д. Родригес

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aaa75@tpu.ru

Плазмоны, состоящие из колебаний свободных электронов на поверхности благородных металлов, привели к открытию многих новых явлений в нанопотонике за последние два десятилетия, которые способствовали многообещающему применению в поверхностной спектроскопии и плазмонном фотокатализе. Такие эффекты возникают из-за локального усиления поля или из-за плазмон-индуцированных горячих носителей [1].

Вызванная влиянием плазмонов фотокаталитическая реакция может происходить из-за возбуждения электронов на поверхности плазмонных наночастиц (НЧ), но существуют и другие способы, благодаря которым возможны реакция переноса «горячего электрона» и фотокаталитическая реакция.

В целом это можно объяснить 1) процессом локального нагрева во время распада плазмонов за счет тепловыделения, 2) прямым захватом горячих электронов из плазмонной наноструктуры молекулами, адсорбированными на поверхности наноструктур, чтобы вызвать химические реакции, и 3) разделением электронно-дырочных пар, когда горячие электроны, вызванные плазмонами, перепрыгивают через барьер Шоттки и впрыскиваются в полупроводниковую зону проводимости, создавая возможность восстановления для химических реакций. Генерация тепла и горячих электронов является результатом распада плазмонов, которые действуют как фототермические или фотоэлектрические преобразователи [2].

Электромагнитный вклад в усиление комбинационного рассеяния является результатом усиления электрического поля за счет колебаний газа свободных электронов. Однако, если электроны теряют часть своей энергии в процессах рассеяния, которые приводят к выделению тепла, то усиление электрического поля должно уменьшаться, так как энергия, затрачиваемая на нагрев, не будет доступна для усиления поля. Следовательно, локальное тепловыделение должно происходить за счет уменьшения коэффициента усиления поля (Рисунок 1). Если это

так, то работы с использованием классической спектроскопии комбинационного рассеяния для определения температуры довольно неадекватны, поскольку наибольший вклад сигнала, который делает спектр комбинационного рассеяния, используемый для целей термометрии, никогда не будет представлять наиболее «горячие» точки.

В этом контексте мы стремимся решить данные проблемы, комбинируя два взаимосвязанных вопроса: 1) вносит ли локальный нагрев наибольшую роль в фотокаталитическую реакцию, вызванную плазмоном, и, если да, то 2) действительно ли локальное повышение температуры и усиление электрического поля антикоррелированы? Единственный способ разобраться в этом вопросе — это получить спектры из отдельных горячих точек и определить связи между самой высокой каталитической активностью и коэффициентами усиления на наноструктурах.

В данной работе показано как фотокаталитическая активность молекулы может зависеть от температуры при использовании прямой наноразмерной визуализации или с помощью комбинационного рамановского спектроскопического анализа на микро- и наноструктурах с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния с усилением на наконечнике и моделированием методом конечных элементов.

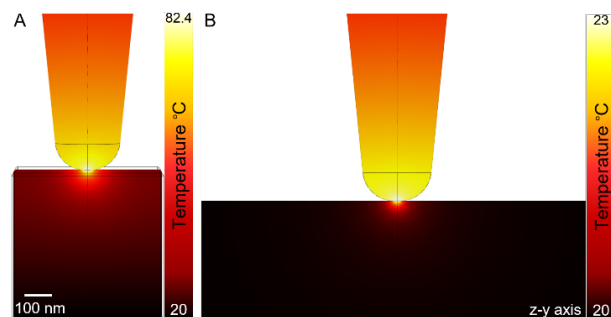


Рис. 1. Увеличение и распределение температуры во время спектроскопии комбинационного рассеяния с усилением на наконечнике с радиусом 20 нм

(А) Наконечник расположен на расстоянии 2 нм над серебряным нанокубом размером 100×100 нм, (В) Наконечник расположен на расстоянии 2 нм над кремниевой подложкой размером 1×1 мкм.

Список литературы

1. Lombardi A., Mertens J., Baumberg J.J., Scherman O.A. and Ding Tao. (2017). Light-Directed Tuning of Plasmon Resonances via Plasmon-Induced Polymerization Using Hot Electrons.– *ACS Photonics* 2017.– 4.– P.1453–1458.
2. Kim Minho & Lin Mouhong & Son Jiwoong & Xu Hongxing & Nam Jwa-Min. (2017).– *Hot-Electron-Mediated Photochemical Reactions: Principles, Recent Advances, and Challenges.*– *Advanced Optical Materials* 2017.– 5(15).– P.1700004–1700004.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ Al_2O_3/Ag

А.Ж. Айтмагамбетова, Чжоу Линь

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpi@tpi.ru

Известно что больше часть лекарственных препаратов эффективно работают в случае нанесения их на инертный носитель. На сегодняшний день в таком качестве используют полимерные материалы, наноматериалы на основе углерода, оксиды и кислородсодержащие соединения кремния, алюминия, кальция и др. [1, 2].

Использование оксидов в качестве носителей лекарственных препаратов имеет ряд преимуществ. Во-первых, они химически инертны, в отличие от полимеров, и медленнее подвергаются деградации в организме человека. Во-вторых, они имеют значительно больше возможностей

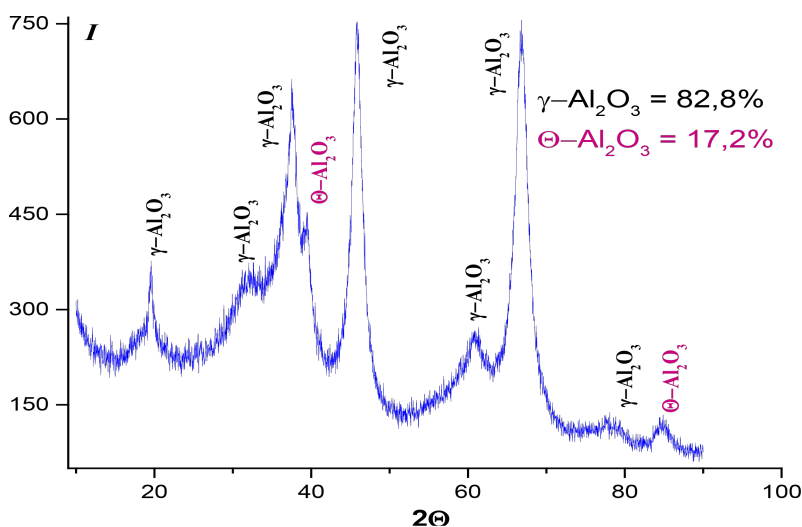


Рис. 1. Результат РФА оксида алюминия, полученного на установке Nano Spray Dryer B-90 после отжига при 600°C

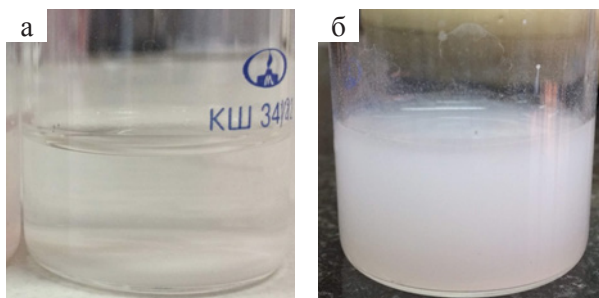


Рис. 2. Осажденное серебро в растворах (а), в растворах 2, содержащих частицы Al_2O_3 $C=0,04$ моль/л (б)

Таблица 1. Составы растворов для нанесения серебра на сферы Al_2O_3

№1	$C(AgNO_3) 0,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л
№2	$C(AgNO_3) 0,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C(\text{глицерин}) = 9$ об. %
№3	$C(AgNO_3) 0,28 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $C(\text{глицерин}) = 8,3$ об. %; $C(NH_4OH, 25\%, \text{масс}) = 8,3$ об. %.

для создания более подходящей морфологии, структуры пор для решения конкретной задачи.

В данной работе мы предлагаем использовать оксид алюминия, полученный с помощью нанораспылительной сушки. Ранее нами было показано, что изменяя состав жидкой среды для распыления и температуру отжига выделенных порошков можно существенно варьировать пористость, фазовый состав и морфологию сфер оксидов металлов [3]. В качестве активного компонента выбрано серебро.

Синтез нанопорошка Al_2O_3 проводили из суспензий гидроксида алюминия с использованием нанораспылительной сушки Nano Spray Dryer B-90. Выделенные порошки были отожже-

ны при $600^\circ C$ со скоростью 12 К/мин. Удельная поверхность такого порошка составила $85\text{ м}^2/\text{г}$. Фазовый состав представлен смесью $\gamma-Al_2O_3$ и $\theta-Al_2O_3$ (рис. 1), при этом сферы состоят из кристаллитов размером 9 и 11 нм, согласно рассчитанным размерам областей когерентного рассеяния.

На первом этапе мы определили, в каком из данных растворов осаждается максимальное количество серебра. Как видно на рис. 2, а, максимальное количество осаждается из раствора без восстановителей.

Подготовленные системы Al_2O_3/Ag можно использовать для тестирования на бактерицидные свойства.

Список литературы

1. Long Y.M., Weiqi J, Wen X.P., Wan M. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016.– №37.– P.14–17.
2. Постнов В.Н., Наумышева Е.Б., Королев Д.В., Галагудза М.М. // *Биоэлектроника и биосенсорика*, 2013.– №6.– С.29–38.
3. Lyamina G.V., Iela A.E., Dvilis E.S., Petyukevich M.S., Tolkachyov O.S. // *Nanotechnologies in Russia*, 2018.– V.13.– №5–6.– P.337–343.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ АДДИТИВНО ПОЛУЧЕННЫХ СКЭФФОЛДОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВОГО СПЛАВА Ti_6Al_4V МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИМИ КАРКАСАМИ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМОСТИ

У.Р. Алашева, Е.В. Свиридова, Е.А. Чудинова, Е.А. Хан
Научные руководители – к.х.н., доцент П.С. Постников; к.ф-м.н., с.н.с М.А. Сурменова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, umut.alasheva_0707@mail.ru

В настоящее время металл-органические каркасы (МОК) имеют широкое применение в различных областях, таких как катализ, сорбция газов, а также биомедицина. Благодаря высокой пористости, большой площади поверхности и гипотоксичности, МОК могут быть перспективным модифицирующим агентом для более быстрого остеогенеза на металлических имплантатах на ранних стадиях имплантационного периода [1].

В данной работе были исследованы скэффолды на основе сплава титана ВТ6 (Ti_6Al_4V), изготовленные по технологии электронно-лучевого плавления на установке ARCAM A2 (Mölnadal, Швеция) [2], благодаря которой имеет-

ся возможность создавать персонализированные имплантаты.

Авторами предложена модификация поверхности скэффолдов МОК-Са(BDC), поскольку кальций является одним из основных компонентов костной ткани и способствует росту клеток на поверхности материала. Металлоорганический каркас Са(BDC) был синтезирован по методике Mazaj et al. [3] (рис. 1).

Далее скэффолды, предварительно функционализированные 4-карбокситетрагидропиридинами (АДТ-СООН) [4] были модифицированы МОК методом вымачивания образцов в маточном растворе [5] (рис. 2).

Методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и рентгеноструктурного анализа с ис-

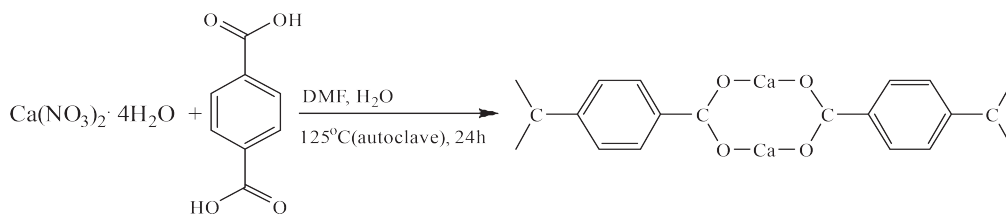


Рис. 1. Синтез металлоорганического каркаса Ca(BDC)

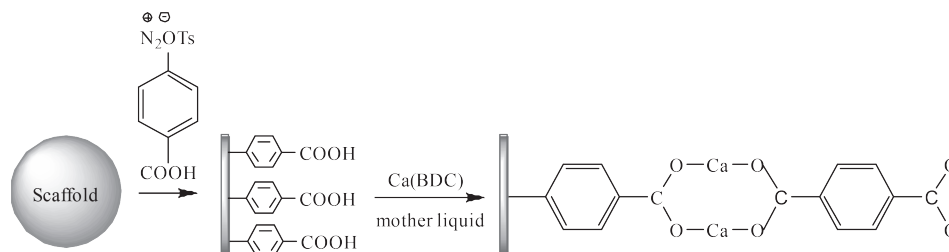


Рис. 2. Схема модификации поверхности скэффолда с АДТ-СООН и МОК-Ca(BDC)

пользованием рентгеновского дифрактометра (Shumadzu XRD 7000S) была идентифицирована и подтверждена структура синтезированного МОК.

С целью оценки смачиваемости, оказывающей в случае гидрофильной поверхности ($< 90^\circ$) благоприятное влияние на адгезию и жизнеспособность костных клеток, был определен контактный угол смачивания. После модификации МОК угол смачиваемости составлял $69,9^\circ \pm 1,5^\circ$ в то время как для нефункционализированных скэффолдов – $114,2^\circ \pm 2,5^\circ$ и обработанных АДТ-СООН – $98,5^\circ \pm 1,9^\circ$. Структура осажденного МОК на поверхность скэффолдов была также подтверждена рентгеноструктурным анализом.

Были проведены первичные тесты на цитотоксичность материала. Исследования показали динамику роста фибробластов на модифицированных МОК скэффолдах по сравнению с исходными и обработанными АДТ-СООН образцами.

Таким образом, можно отметить, что модификация МОК металлических имплантатов приводит к улучшению процесса роста клеток на поверхности, что может позволить рассматривать модифицированные скэффолды как перспективные материалы для дальнейших биомедицинских применений. Авторы благодарят А.В. Коптюга и Р.А. Сурменева за изготовление скэффолдов, Е.В. Плотникова за проведение биологических тестов.

Список литературы

1. Wei Liu, Zhijie Yan, Xiaolu Ma, Tie Geng, Hailong Wu and Zhongyue Li // *Materials*, 2018.– V.11.– P.396.
2. Koptioug A. et al. // *Materials science forum. Trans 2. Tech Publications*, 2014.– V.783.– P.1286–1291.
3. Mazaj M., & Zabukovec Logar N. // *Crystal Growth Design*, 2015.– V.15.– P.617–624.
4. Filimonov V.D., Trusova M.E., Postnikov P.S., Krasnokutskaya E.A., Lee Yang Min, Hwang Ho Yun, Kim Honyuk, and Chi Ki-Wan // *Organic letters*, 2008.– V.10.– Is.18.– P.3961–3964.

ГИБКАЯ ЭЛЕКТРОНИКА НА ОСНОВЕ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ 3D ПЕЧАТИ

В.М. Богословский, А.А. Липовка

Научный руководитель – Ph.D, профессор Р. Родригес

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, vmb3@tpu.ru*

Разработка конкурентоспособной гибкой электроники является важной задачей в рамках программ поддержки приоритетных направлений. Развитие данного направления, в частности гибких сенсоров на основе графеносодержащих материалов, позволяет закрыть потребность в дешевых гибких медицинских сенсорах [1].

Технология модификации поверхности способствует созданию улучшенного адгезивного слоя между полимерной основой сенсора и проводящим слоем, состоящим из восстановленного оксида графена. Выборочная модификация поверхности разрабатывается с помощью поверхностного лазерного восстановления данного материала, что в свою очередь позволяет создавать сложные двухмерные проводящие поверхности с непрерывным контактным слоем. Использование технологии 3D печати даёт возможность воспроизводить модифицированный корпус устройства, который не требует дополнительной модификации поверхности внутренней части корпуса для нанесения суспензии, так как создаваемая поверхность за счет особенностей технологии обладает микроскопическими неровностями, которые обеспечивают качественное осаждение суспензий на поверхность устройства. За счет чего улучшаются адгезионные свойства и обеспечивается спекание проводящего слоя при инкапсуляции устройства. С

помощью спекания достигается создание герметичности и впавление проводящего слоя в верхнюю часть устройства, что увеличивает полезную площадь сенсора.

При полной сборке температурного сенсора создается трехмерная, закрытая, токопроводящая структура с максимальной контактной поверхностью и высокой теплопроводностью материала, выступающего корпусом прибора.

В исследовании был определен температурный коэффициент сопротивления. По результатам исследования было выявлено, что сенсор обладает отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, что позволяет предположить, что чувствительный материал сенсора является полупроводником.

Ниже приведены результаты измерения характеристик сенсора

Как видно из представленных графиков благодаря тому, что сенсор основан на полупроводниковом материале, у него присутствует высокий отклик на изменение температуры окружающей среды и его возможности ограничиваются физическими свойствами полимеров, которые выступают в виде корпуса прибора.

На данном этапе исследований была создана рабочая модель сенсора и проведены тесты сенсора при различных температурах

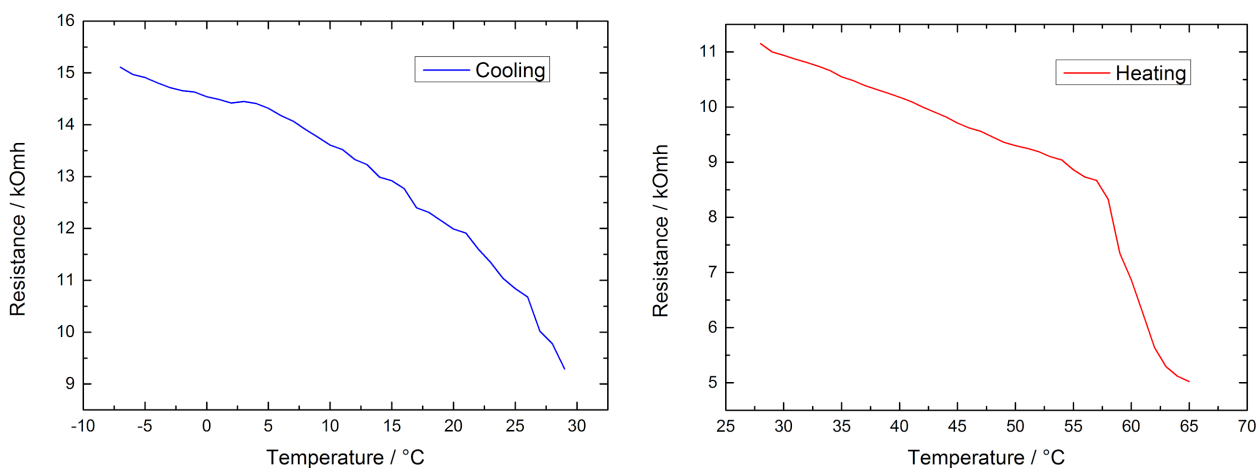


Рис. 1. Графики изменения сопротивления при нагреве и охлаждении сенсора

Основными преимуществами использования данной технологии являются:

- Возможность быстрого прототипирования сенсоров либо их изготовления в малых объемах, изготовления по требованию.

Список литературы

1. G. Liu, Q. Tan, H. Kou, L. Zhang, J. Wang, W. Lv, H. Dong, J. Xiong, A // *Sensors* 18(5) (2018).– 1400.

- Возможность модификации корпуса устройства, что позволяет адаптировать его под различные внешние условия и измеряемые поверхности.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ Cu–Fe СО СТРУКТУРОЙ «ЯНУС»-НАНОЧАСТИЦ И ВЫСОКОЙ АНТИМИКРОБНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

Е.А. Ворнакова¹, О.В. Бакина², Л.Б. Наумова¹
 Научный руководитель – к.х.н., доцент Л.Б. Наумова

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

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
 634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, ovbakina@ispms.tsc.ru

Введение

В настоящее время актуальным является получение биметаллических наночастиц, обладающих антибактериальными свойствами [1]. Особый интерес представляют наночастицы из несмешивающихся металлов, которые в массивном состоянии взаимно не растворимы или малорастворимы [2]. В настоящее время для получения наночастиц используются методы совместного или последовательного химического восстановления или осаждения. Предлагаемые методы предусматривают стабилизацию наночастиц в суспензии осуществляют при помощи низкомолекулярных полимеров, ПАВ, применением подложки в качестве темплата [3]. Электрический взрыв проволок перспективен для решения научных задач связанных с синтезом биметаллических наночастиц из несмешивающихся металлов [4]. Метод позволяет получать наночастицы заданного состава, обладает высокой производительностью и масштабируемостью. В данной работе мы синтезировали биметаллические наночастицы Cu–Fe с различным содержанием меди совместным электрическим взрывом медной и железной проволок в атмосфере аргона. Исследованы свойства наночастиц и их антибактериальная активность.

Методика эксперимента

Наночастицы Cu–Fe получали методом совместного электрического взрыва в атмосфере аргона. Для получения наночастиц проволоки скручивались между собой, на них подавался импульс тока, далее происходило взрывное диспергирование металлов, и быстрое расширение и охлаждение продуктов взрыва. Фазовый состав порошков регулировали диаметром проволок. Наночастицы исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (JEOL 2000FX), рентгено-фазового анализа (Shimadzu

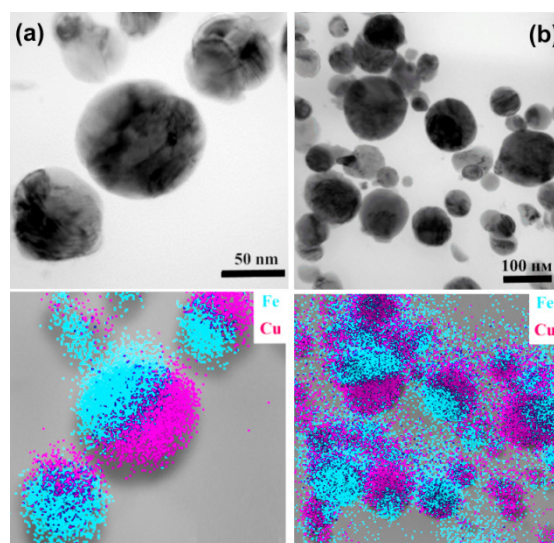


Рис. 1.

XRD 6000), седиментационного анализа (CPS 24000) и микроэлектрофореза (ZetaSizer Nano ZSP). Антимикробную активность определяли методом микроразведений в соответствии с M07-A9 CLSI 2012 [5].

Результаты и обсуждение

При совместном электрическом взрыве железной и медной проволоки в атмосфере аргона независимо от соотношения их диаметров образуются сферические частицы, среднечисленный размер n которых лежит в диапазоне 63–72 нм. При детальном исследовании частиц видно, что медь и железо неравномерно распределены по частицам (рис. 1). Встречаются участки обогащенные одним из компонентов с четкими границами разделения фаз. На дифрактограммах образцов основные рефлексы соответствуют фа-

зам металлического Fe и Cu. Отношение высот пиков коррелирует с количественным составом нанопорошков.

Антимикробная активность наночастиц Cu/Fe была определена в аэробных условиях методом серийных разведений в микропланшете. По величине оптической плотности бактериальной суспензии была рассчитана минимальная ингибирующая концентрация наночастиц бактериальных штаммах. Показано, что полученные наночастицы обладают высокой антимикробной активностью по отношению к грамотрицательным и грамположительным бактериям, включая антибиотикоустойчивый штамм MRSA. Биметаллических наночастиц Cu/Fe могут быть перспективны для создания антибактериальных средств для лечения ран, как альтернатива серебро-содержащим наноматериалам.

Список литературы

1. Shahzadi S., Zafar N., Sharif R. // *Bacterial Pathogenesis and Antibacterial Control*, 2018.– P.51.
2. Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I., Pervikov A.V. // *Recent patents on nanotechnology*, 2018.– V.12.– №2.– P.132–142.
3. Sharma G., Kumar A., Sharma S., Naushad M., Dwivedi R.P., AlOthman Z.A., Mola G.T. *Journal of King Saud University-Science*, 2019.– V.31.– №2.– P.257–269.
4. Pervikov A.V., Suliz K.V., Lerner M.I. // *Powder Technology*, 2020.– V.360.– P.855–862.
5. «*Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard-Ninth Edition*».

ВЛИЯНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПОДВЕДЁННОЙ ЭНЕРГИИ НА СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ю.Н. Вымпина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, хулыashax@mail.ru

Благодаря прямому использованию солнечного света, фотокатализ стал широко изучаемым в последние годы как один из способов предотвращения дальнейшего загрязнения окружающей среды. Наиболее известным фотокатализатором является диоксид титана (TiO_2) ввиду высокой каталитической активности, химической стабильности и низкой стоимости [1–3]. К сожалению, существуют два основных ограничения по применению диоксида титана в качестве фотокатализатора: величина запрещённой зоны, что даёт возможность применения TiO_2 лишь в ультрафиолетовой области спектра, и

высокая скорость рекомбинации электронно-дырочных носителей заряда [4].

В связи с этим, в настоящее время многие учёные занимаются вопросами, касающимися повышением фотокаталитической активности диоксида титана. Безусловно, свойства TiO_2 напрямую зависят от метода синтеза. Среди известных можно выделить золь-гель метод, гидротермальный метод и микроволновой гидротермальный синтез, электроосаждение, сольватермический метод и т.д. Однако все указанные способы времязатратны и сложны в проведении.

В работах [5–6] предложен синтез дисперсного диоксида титана методом плазмодинамического синтеза. Этот метод является простым, одностадийным и экологически безопасным. Одним из параметров системы, влияющих, в первую очередь, на фазовый состав материала и, как следствие, на его свойства, является величина подведённой к ускорителю энергии. В связи с этим, в данной работе исследовано влияние указанного параметра на фазовый состав материала порошка.

Проведена серия экспериментов по синтезу материала нанокристаллического TiO_2 при следующих условиях: $C_{\text{зар}} = 14,4$ мФ, $U_{\text{зар}} = 1,8\text{--}2,5$ кВ, накапливаемая энергия $W_c = 23,3\text{--}45$ кДж, величина подведённой к ускорителю энергии $W = 20\text{--}35$ кДж, длина ствола $l_{\text{ук}} = 230$ мм, диаметр ствола $d_{\text{ук}} = 12$ мм, соотношение $\text{O}_2/\text{Ar} - 1 : 1$, давление в камере $P = 1$ атм., температура помещения $t_0 \approx 20^\circ\text{C}$. Состав порошковых продуктов исследовался методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000S (CuK_α -излучение). Качественный анализ проводился с использованием базы данных PDF4+, количественный анализ – программного пакета «PowderCell 2.4».

Проведена серия экспериментов для исследования влияния величины подведённой энергии W на фазовый состав материала порошка. Однозначно установлено, что материал порошков

содержит исключительно две кристаллические модификации TiO_2 : анатаз с тетрагональной сингонией и рутил также с тетрагональной сингонией. По результатам исследований получено, что с ростом W примерно до 33–34 кДж наблюдается увеличение содержания частиц, принадлежащих кристаллической фазе анатаза. Это обусловлено повышением скорости плазменного течения и распыления. Синтезируемый материал в свободном разлёте кристаллизуется со структурой анатаза. Дальнейшее увеличение W приводит к обратному изменению содержания кристаллических фаз анатаза и рутила – причиной этого является ограниченность габаритов камеры-реактора, где и происходит синтез материала. Как следствие, происходит осаждение на стенки камеры-реактора жидкофазных капель и их кристаллизация со структурой рутила.

В работе показаны результаты исследования величины подведённой энергии ускорителя на фазовый состав нанокристаллического диоксида титана. Установлено, что основными кристаллическими фазами являются две модификации TiO_2 : анатаз и рутил с тетрагональной сингонией. Выявлено, что продукт возможно синтезировать с содержанием анатаза до 80%. Предполагается, что этот фактор окажет положительное влияние на оптические и полупроводниковые свойства.

Список литературы

1. Chung I. et al. // *Nature*, 2012.– V.485.– №7399.– P.486–489.
2. Lilja M. et al. // *Biotechnology Letters*, 2012.– V.34.– №12.– P.2299–2305.
3. Lilja M. et al. // *Biotechnology Letters*, 2012.– V.34.– №12.– P.2299–2305.
4. Jumat N.A. et al. // *Polymers and Polymer Composites*, 2017.– V.25.– №17.– P.507–514.
5. Sivkov A.A. et al. // *Journal of Physics: Conference Series*, 2019.– V.1393.– №28.
6. Вымпина Ю.Н. // *Полифункциональные химические материалы и технологии: сборник статей материалов Международной научной конференции. г. Томск, 22–25 мая 2019.*– С.43–44.

***Ab initio* МЕТОДЫ РАСЧЕТА ВЛИЯНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА НА АДГЕЗИЮ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТИТАН-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

И.Ю. Грубова, Р.А. Сурменев, М.А. Сурменова, Э. Нейтс
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Р.А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, rodeo_88@mail.ru

Известно, что керамика на основе гидроксипатита $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$ ГА широко используется в медицинской практике в качестве биосовместимого покрытия на внутрикостных имплантатах из сплавов титана (Ti). Однако сформированным на Ti каркасе ГА покрытиями присущи дефекты структуры, ограничивающие их долговременную стойкость в процессе эксплуатации [1]. Таким образом, достаточная прочность сцепления между поверхностями ГА покрытия и Ti основы является критическим фактором продления срока службы таких металлокерамических медицинских изделий. В настоящей работе представлены расчеты из первых принципов (*ab initio*), описывающие влияние замещения фосфатных групп анионами кремния в структуре ГА на прочность сцепления на границе раздела аморфного ГА (а-ГА) и аморфного диоксида титана (а-TiO₂) с применением обменно-корреляционного потенциала GGA по Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [2] и метода коррекции Гримме (DFT-D3) [3], который позволяет описывать влияние Ван-дер-Ваальсовых (vdW) взаимодействий на механизм межфазной связи. В частности, в данной работе обсуждается влияние дисперсионных сил на величину работы адгезии (W_{ad}), равновесную геометрию, и распределение разности зарядовых плотностей (CDD). Все вычисления проводились в программном пакете VASP-4.6. В качестве базиса был использован метод PAW. Величина энергии обрезания для изучаемых систем интерфейсов была равна 500 эВ. Для всех ионов были использованы следующие конфигурации валентных электронов: $1s^1$ для H, $3s^23p^3$ для P, $3s^23p^64s^2$ для Ca, $2s^22p^4$ для O, $3s^23p^2$ для Si и $3d^34s^1$ для Ti. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k-точек $6 \times 6 \times 1$, полученной по схеме Монхорста-Пака. Атомные структуры в работе были визуализированы с помощью программы VESTA-3.

Проведённые расчёты показывают, что замещение атома P атомом Si в структуре а-ГА

(а-Si-ГА) при учёте образования ОН-вакансий в качестве компенсации заряда приводит к значительному увеличению прочности связи покрытия с подложкой в случае использования PBE-GGA функционала. Работа адгезии кремний-замещённых интерфейсов, с оптимизированной геометрией, достигает значения – 2,855 Дж/м², что значительно выше, чем для стехиометрического интерфейса а-ГА/а-TiO₂ (Таблица 1). Тем не менее, было обнаружено, что включение в расчёт взаимодействия Ван-дер-Ваальса может привести как к уменьшению, так и к увеличению значения работы адгезии и длины равновесных связей на границе раздела двух фаз (Таблица 1). В частности, расчёт W_{ad} показал, что вклад взаимодействий vdW довольно высок, так как значение разности ($W_{\text{ad}} - W_{\text{ad}}(\text{vdW})$) в среднем превышает 1,1 Дж/м² и 0,5 Дж/м² для а-ГА/а-TiO₂ и а-Si-ГА/а-TiO₂ соответственно (Таблица 1). Таким образом, представленные результаты показывают, что включение взаимодействия сил Ван-дер-Ваальса имеет важное значение для точного описания характера и сил химических связей, образованных на границе раздела а-ГА/а-TiO₂, и что эти взаимодействия особенно важны для практического медицинского применения биоматериалов на основе ГА.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук МК-330.2020.8.

Таблица 1. Значения работа адгезии, рассчитанные с использованием различных обменно-корреляционных функционалов

Система	W_{ad} (J/m ²)			
	а-ГА/а-TiO ₂		а-Si-ГА/а-TiO ₂	
Состыковочная позиция атомов на границе раздела	I	II	I	II
	Функционал			
PBE	-0,690	-2,030	-1,370	-2,855
DFT-D3	-1,740	-0,930	-0,870	-2,315

Список литературы

1. *Early failure of hemispheric hydroxyapatite-coated acetabular cups* / S.Y. Kim, D.H. Kim, Y.G. Kim [et al.] // *Clinical Orthopaedics and Related Research*, 2006.– V.446.– P.233–238.
2. *Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple* / J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Physical Review Letters*, 1996.– V.77.– №18.– P.3865–3868.
3. *A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu* / S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg // *The Journal of Chemical Physics*, 2010.– V.132.– №15.– Art.– №154104 [19 p.].

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

М.Е. Егамкулов, И.Н. Шевченко, Цзя Лицзе
Научный руководитель – к.х.н., доцент Г.В. Лямина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Yegamkulov@mail.ru

В последнее время использование наночастиц (НЧ) в качестве ингибиторов коррозии привлекло особое внимание. Обширные исследования были проведены для улучшения коррозионной стойкости металлов с использованием в качестве ингибиторов наночастиц TiO_2 , ZnO , SiO_2 , Al_2O_3 и др. [1, 2]. Положительный эффект усиления коррозионной защиты таких ингибиторов обусловлен малым размером и большим, по сравнению с макрочастицами, содержанию поверхностных атомов и молекул. Благодаря этому, при использовании НЧ наблюдается эффективное заполнение пор и дефектов на поверхности, что препятствует проникновению молекул агрессивных сред.

В нашей работе мы предлагаем использовать для коррозионной защиты стали комбинированные растворы традиционных ингибиторов (полиэтиленгликоль (ПЭГ), тиомочевина (Тио)) с наночастицами ZrO_2 , который хорошо известен своими адгезионными свойствами. Оценку эффективности ингибитора проводили методом

потенциометрии. Исследования проводили в трех средах: кислой щелочной и нейтральной. В качестве рабочего электрода использовали исследуемый металл – низколегированную сталь У8А.

На рис. 1 представлено влияние ингибиторов на изменение равновесного потенциала в

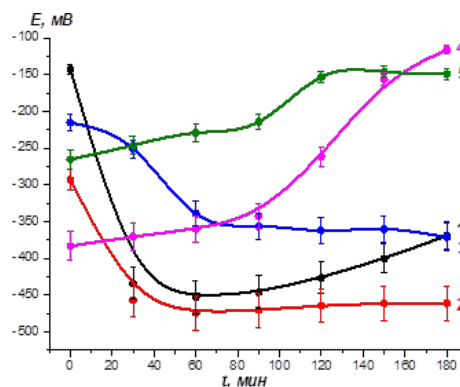


Рис. 1. Потенциал стали У8А в 0,1 М NaOH:
1 – У8А; 2 – У8А + Тио; 3 – У8А + ПЭГ-400; 4 – У8А + Тио + НЧ ZrO_2 ; 5 – У8А + ПЭГ-400 + НЧ ZrO_2 .

Таблица 1. Равновесные потенциалы, $E_{\text{равн}}$, мВ

Образцы \ среда	0,1 М HCl (pH=1)	0,1 М NaCl (pH=7)	0,1 М NaOH (pH=13)
У8А	-430	-500	-385
У8А+Тио	-450	-490	-475
У8А+ПЭГ-400	-425	-440	-385
У8А+Тио+НЧ ZrO_2	-275	-410	-125
У8А+ПЭГ-400+НЧ ZrO_2	-150	-445	-150

щелочной среде. Перед измерением электрод выдерживали в средах различных ингибиторов. По характеру изменения кривые можно разделить на две группы. В первом случае наблюдается увеличение электродного потенциала от времени, во втором – уменьшение. Прослеживается четкая закономерность: к первой группе относятся образцы, выдержанные в растворах, содержащих частицы оксида циркония (кривые 4 и 5 на рис. 1). Увеличение потенциала, прямо коррелирующее в большинстве случаев, с коррозионной устойчивостью металла, свидетельствует о другом механизме формирования ДЭС и значительном изменении свойств поверхности. Применение традиционных ингибиторов не приводит к существенному изменению

электродного потенциала стали (кривые 2, 3 на рис. 1).

В таблице 1 приведены конечные электродные потенциалы стали, установившиеся после 3 часов выдержки электродов в модельных агрессивных средах.

Из таблицы видно, что в наиболее агрессивных средах, кислой и щелочной, наблюдается схожая тенденция. Обработка металла в растворе традиционного ингибитора не приводит к значительному эффекту. В данном случае это может быть связано и с тем фактом, что часть ингибитора смывается с поверхности в раствор электролита.

В свою очередь добавление наночастиц позволяет увеличить значение электродного потенциала в 2–3 раза.

Список литературы

1. Živković Lj.S., Jegdić B.V., Andrić V., Rhee K.Y. // *Progress in Organic Coatings*, 2019.– V.136.
2. Sherif E., Mohamed G., Mahmoud Z., Ahmed M., Ibrahim N. // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019.– V.12.– P.220–242.

ВЛИЯНИЕ УЗ-ОБРАБОТКИ НА СВОЙСТВА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ZrO_2

М.Е. Егамкулов, И.Н. Шевченко

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Yegamkulov@mail.ru

Низкая коррозионная стойкость часто ограничивает продолжительное использование изделий из стали. Хроматные покрытия использовались для защиты сплавов от коррозии на протяжении десятилетий. Тем не менее, последние законодательные акты ограничивают использование хромированных покрытий из-за их канцерогенного эффекта и уже был разработан ряд экологически чистых ингибиторов для защиты стали от коррозии. Среди возможных кандидатов на получение экологически чистых ингибиторов металлических сплавов можно назвать ZrO_2 [1, 2]. Слой оксида циркония, нанесенный на поверхность стальных покрытий в связке с традиционными органическими ингибиторами, такими как тиомочевина и полиэтиленгликоль (ПЭГ-400), может препятствовать протеканию коррозионных процессов.

Снижение эффективности работы ингибиторов на основе наночастиц может происходить

из-за агломерации последних в рабочих суспензиях. Для устранения этой проблемы мы предлагаем использовать предварительную обработку ультразвуком суспензии, содержащие комбинацию частиц и органических ингибиторов.

В качестве метода оценки коррозионной устойчивости низколегированной стали в данной работе использовали гравиметрию, потерю массы металла в смеси сильных кислот. Помимо простого погружения образцов в раствор ингибитора перед испытанием, мы наносили защитный слой на образцы посредством механической втирки с помощью ткани.

Зависимости влияния агрессивной коррозионной среды от времени ее воздействия на образцы с поверхностью, обработанной и необработанной ингибитором на основе тиомочевины и ПЭГ-400 представлена на рисунке 1. Видно, что обработка в растворе ингибиторов снижает скорость потери массы металла. Введение нано-

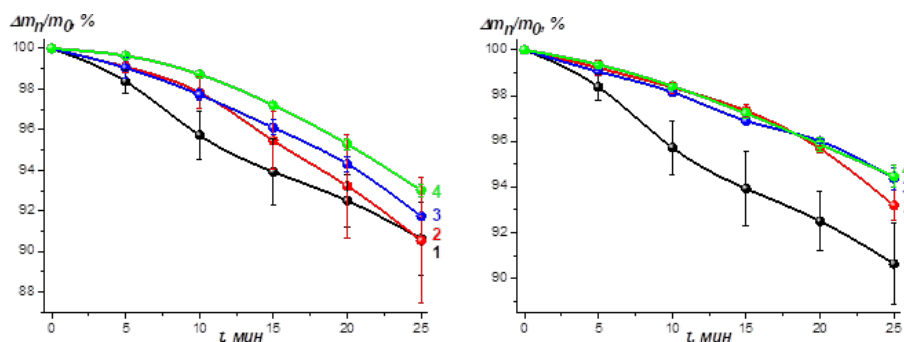


Рис. 1. Потеря массы стали У8А в смеси кислот HCl и HNO₃:

1 – У8А; 2 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б); 3 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂; 4 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ (втирка).

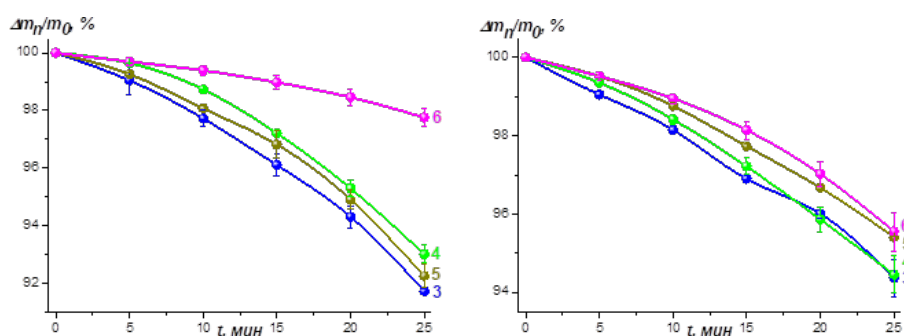


Рис. 2. Потеря массы стали У8А в смеси кислот HCl и HNO₃:

3 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂; 4 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ (втирка); 5 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ + УЗ; 6 – У8А + Тиомочевина (а), ПЭГ-400 (б) + НЧ ZrO₂ + УЗ (втирка).

частиц в состав ингибитора приводит к усилению эффекта коррозионной защиты в случае использования тиомочевины (кривая 3, рис. 1, а). Для этой же системы положительно сказывается втирка ингибитора (кривая 4, рис. 1, а)

На рис 2 приведены результаты сравнительные коррозионных испытаний для образцов, об-

работанных в растворах ингибиторов до и после ультразвуковой обработки.

Видно, что обработка в УЗ ванне дает существенный эффект, который особенно заметен при применении тиомочевины. Последнее связано вероятно с тем, что часть полиэтиленгликоля смывается с поверхности в агрессивной среде и вносит свой вклад в потерю массы.

Список литературы

1. Fatimah S., Kamil M.P., Know J.H., Kaseem M., Ko Y.G. // *Journal of Alloys and Compounds*, 2017.– V.707.– P.358–364.
2. Sherif E., Mohamed G., Mahmoud Z., Ahmed M., Ibrahim N. // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 2019.– V.12.– P.220–242.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПЛУТОНИЙ-ТОРИЕВОГО ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

И.Ю. Загузин, И.Ю. Новоселов, А.С. Тихонов
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Каренгин А.Г.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karengin@tpu.ru*

Использование изотопов плутоний-239 и торий-232 не требует дорогостоящего изотопного обогащения и дает возможность создания сверхмалых (до 10 МВт) и малых (до 100 МВт) энергетических установок для использования в удаленных и труднодоступных регионах, на рудниках и карьерах. Поэтому перспективным является создание дисперсионного ЯТ в виде топливных оксидных композиций (ОК), включающих оксиды делящихся металлов (плутоний, торий) распределенных в матрице с высокой теплопроводностью и низким поглощением нейтронов [1].

Для их энергоэффективного получения может быть использован плазмохимический синтез ОК из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг [2].

Экспериментальные исследования процесса синтеза топливных ОК в воздушно-плазменном потоке проводились на лабораторном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» на модельных растворах ВОНР, включающих органический компонент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы магния, самария и церия, имеющих близкие свойства с делящимися металлами (плутоний и торий), и моделирующих плазмохимический синтез оксидных композиций «PuO₂–ThO₂–MgO».

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее в диспергированном виде поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез модельных ОК при температуре $T_p \geq 1000$ °С. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 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 прокачивали 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 (размер и морфология частиц, гранулометрический и фазовый состав, удельная поверхность).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10% до 30% в составе ОК «Sm₂O₃–Ce₂O₃–MgO» (при $\alpha = \text{Sm}_2\text{O}_3 / (\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3) = 0,1$), 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 лазерной дифракции). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 7,9 м²/г до 11,2 м²/г, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 110 нм до 86 нм (БЭТ-анализ).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10% до 30% в составе ОК (при $\alpha = 0,2$), приводит при частоте диспергатора 50 Гц к снижению размера ОК после УМО с 12,3 мкм до 6,6 мкм (метод ЛД).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10% до 30% в составе ОК (при $\alpha = 0,3$), 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 м²/г до 11,9 м²/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 синтез в воздушно-плазменном потоке наноразмерных сложных оксидных композиций.

Результаты исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных топливных оксидных композиций для плутоний-ториевого дисперсионного ЯТ.

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. Ivan Yu. Novoselov, Alexander G. Karengin, Renat G. Babaev. *Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings, 2018.– V.1938.– Article number 020016.– P.1–5.*

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАНОВОГО ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

Е.Э. Зотов, К.С. Иванов, А.А. Каренгин

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Каренгин А.Г.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karengin@tpu.ru*

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. Поэтому перспективным является создание уранового дисперсионного ЯТ из диоксида урана равномерно распределенного в матрице с высокой теплопроводностью и низким сечением резонансного поглощения тепловых нейтронов [1].

Традиционные технологии раздельного получения и механического смешения оксидов металлов приводят к удорожанию технологии получения дисперсионного ЯТ. При этом плазменная переработка смешанных водно-органических нитратных растворов металлов (ВОНР) для синтеза топливных оксидных композиций (ОК) имеет следующие достоинства: одностадийность и высокая скорость процесса, однородное распределение фаз с заданным стехиометрическим составом, возможность активно влиять на размер и морфологию частиц, низкие энергозатраты [2].

Экспериментальные исследования процесса синтеза топливных ОК в воздушно-плазменном потоке проводились на лабораторном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного

генератора ВЧГ8-60/13-01» на модельных растворах ВОНР, включающих органический компонент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы магния и неодима, имеющего близкие свойства с делящимся металлом (уран), и моделирующих плазмохимический синтез оксидных композиций «UO₂-MgO».

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 $T_p \geq 1000^\circ\text{C}$. 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 прокачивали в течение 20 минут при температуре 150°C . В результате проведенных исследований установлены закономерности влияния состава растворов ВОНР, режимов их диспергирования, а также скорости закалки на физико-химические свойства ОК (размер и морфология частиц, гранулометрический и фазовый состав, удельная поверхность).

Показано, что при постоянном расходе воды на закалку (2,8 кг/с) и частоте диспергатора

(35 Гц) увеличение содержания нитрата неодима шестиводного с 300 г/л до 1000 г/л в растворах ВОНР и нитрата магния шестиводного с 300 г/л до 700 г/л приводит к увеличению размера ОК после УМО соответственно с 7,8 мкм до 8,7 мкм и с 9,5 мкм до 13,2 мкм (метод лазерной дифракции). При этом, 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 «Nd₂O₃-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 лазерной дифракции). При этом удель-

ная поверхность ОК и размер частиц (зерен) лежит соответственно в пределах 53–123 нм и 11,2–15,2 м²/г (БЭТ-анализ).

Это позволяет утверждать, что плазменная диспергированных растворов ВОНР в воздушно-плазменном потоке приводит к плазмохимическому синтезу наноразмерных простых и сложных оксидов металлов.

Результаты исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных топливных оксидных композиций для уран-ториевого ДЯТ.

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. Ivan Yu. Novoselov, Alexander G. Karengin, Renat G. Babaev. *Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings, 2018.*– V.1938.– Article number 020016.– P.1–5.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Al/Ag

С.О. Казанцев

Научный руководитель – к.х.н. А.С. Ложкомоев

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, kzso@ispms.tsc.ru*

В настоящее время исследователи активно разрабатывают композитные наночастицы, которые могут состоять из двух, трех и более компонентов. Комбинирование различных наноматериалов позволяет получить композиты, обладающие отличительными физико-химическими, оптическими, биологическими и другими свойствами. Одним из перспективных материалов для биомедицинских применений является наноструктурный оксид алюминия, модифицированный частицами серебра [1], который можно получить окислением электровзрывных биметаллических наночастиц Al/Ag в воде. В предыдущих работах нами было показано, что при окислении электровзрывного нанопрошка Al формируется наноструктурный оксид алюминия с высокой величиной удельной площади поверхности и высокими адсорбционными свойствами. Такой оксид может использоваться в качестве матрицы для иммобилизации антимикробных агентов [2], в том числе наночастиц серебра, яв-

ляющихся хорошо изученными и высоко эффективными антимикробными агентами [3].

В нашей работе были исследованы закономерности окисления водой биметаллических наночастиц Al/Ag с массовым соотношением компонентов 76/24, соответственно. Для исследования влияния условий окисления на физико-химические характеристики окисления биметаллических наночастиц проводили в воде с нагреванием до 60 °С, в гидротермальных условиях (ГТО) при температуре 200 °С и во влажном воздухе при относительной влажности воздуха 80% и температуре 60 °С.

Окисление биметаллических наночастиц Al/Ag в воде (рис. 1а) приводит к формированию пористых нанолитов плохо окристаллизованного бемита с размером листов до 300 нм и толщиной 2–5 нм. Полученные нанолиты собраны в агломераты размером 0,5–2 мкм. Наночастицы серебра преимущественно расположены внутри агломератов нанолитов. Их размер

Таблица 1. Физико-химические характеристики продуктов окисления

Условия окисления	Фазовый состав	$S_{уд}$, м ² /г	ξ -потенц., мВ
вода, 60 °С	Псевдобемит+Ag	368	+22,8±0,2
вода, 60 °С+ГТО, 200 °С	Бемит+Ag	83	+19,8±0,6
отн. влажность 80 %, 60 °С	Байерит+Ag	40	+20,1±0,3

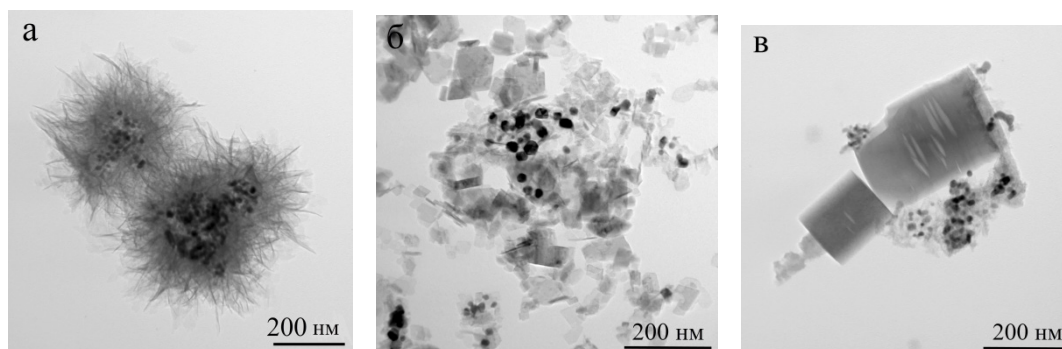


Рис. 1. ПЭМ изображения продуктов окисления биметаллических наночастиц Al/Ag: а – в воде ; б – в ГТО; в – во влажном воздухе

составляет порядка 5–10 нм. При ГТО в течение 6 часов происходит формирование ограненных нанопластинок хорошо окристаллизованного бемита с размером пластинок от 40 до 100 нм (рис. 1б). При этом наблюдается увеличение размера наночастиц серебра, который варьируется от 10 до 20 нм.

Окисление биметаллических наночастиц во влажном воздухе приводит к формированию стержневидных наноструктур оксида алюминия в фазе байерита (рис. 1в) размером 20–500 нм.

Серебро остается на поверхности в виде мелких наночастиц размером 5–10 нм.

Таким образом, изменяя условия окисления биметаллических наночастиц Al/Ag, можно получить наноструктуры на основе оксида алюминия, модифицированные наночастицами серебра, которые обладают различной морфологией, фазовым составом и текстурными характеристиками (таблица 1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №17-79-20382).

Список литературы

1. Lozhkomoev A., Pervikov A., Bakina O., Kazantsev S., Gotman I. // *RSC Advances*, 2018.– V.8.– №63.– P.36239–36244.
2. Lozhkomoev A.S., Lerner M.I., Tsukanov A.A., Kazantsev S.O., Bakina O.V., Psakhie S.G. // *Physical Mesomechanics*, 2017.– V.20.– №2.– P.134–141.
3. Ge L., Li Q., Wang M., Ouyang J., Li X., Xing M. M. // *International Journal of Nanomedicine*, 2014.– V.9.– P.2399.

ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КСОНОТЛИТА

Д.А. Кайгородов

Научный руководитель – к.т.н. В.А. Кутугин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Современный рынок предъявляет к теплоизоляционным материалам все более жесткие требования в области экологических норм их производства и эксплуатации, температуры при-

менения и так далее, при этом важно соблюдать баланс между качеством и ценой. На пути удовлетворения новых запросов существует множество решений. Одним из таких являются тепло-

изоляционные материалы на основе ксонотлита, для получения которых применяется дешевое сырье и относительно несложный производственный цикл. Такие материалы выдерживают повышенные температуры, имеют низкий коэффициент теплопроводности, обладают высокой прочностью и жесткостью, в производственном цикле им можно придать сложную форму. В России отсутствуют промышленные технологии производства таких изделий, материалы приходится импортировать, что приводит к увеличению стоимости на порядок. Таким образом, очевидна актуальность данной тематики в нашей стране. Целью данной работы является – изучение процесса получения теплоизоляционных материалов на основе ксонотлита, зависимости их прочностных характеристик и свойств от доли армирования и типа, времени помола.

Ксонотлит представляет собой одноводный гидросиликат кальция. Именно этим определяются высокотемпературные свойства изделий на основе ксонотлита - ввиду удаления при нагревании только одной молекулы воды, общая целостность композита сохраняется и образуется высокопрочный волластонит с температурой плавления около 1350 °С. Для исследований было решено синтезировать ксонотлит, из водной суспензии, содержащей кварцевый песок и кальциевую известь. Песок использовался чистый, предназначенный для стекловарения. Оксид кальция использовали марки ХЧ. Пропорции исходного сырья и технологию производства ранее исследовала научная группа [1], потому, в построении эксперимента опирались на известные данные, немного изменив соотношение компонентов. Первый образец был взят для сравнения в качестве контрольного. Приготовление суспензии проводили в планетарной

мельнице в течении 30 минут при 450 об/мин. Затем готовый шликер помещали в автоклав для тепло-влажностной обработки при 200 градусах и 16 атмосферах, используя герметичные формы. Выход автоклава на рабочий режим составил 3 часа, а изобарическая выдержка 5 часов, остывание автоклава самопроизвольное. После остывания образцы вынимали из форм, сушили и определяли физико-механические характеристики: плотность, к-т теплопроводности и прочность при изгибе и сжатии. В результате контрольный образец имел прочность на изгиб около 6,8 МПа, а на сжатие около 4,6 МПа, с коэффициентом теплопроводности – 0,093 Вт/(м•К), при плотностью порядка 360 кг/м³. В дальнейшем было решено изучить зависимость характеристик образца от времени помола, армирования образца асбестом, доли асбеста в шликере. Была проведена серия опытов, в которой образцы имели различную долю армирования и время помола в шаровой мельнице. В результате исследования можно сделать некоторые выводы: при изменении времени помола происходят изменения прочности и плотности материала, зависимость которых требует дальнейшего исследования. В целом доказана возможность применения простой шаровой мельницы для получения высокопрочных изделий. Армирование материала асбестом повышает прочность на изгиб и сжатие. Далее планируется провести армирование материала фиброй различного происхождения и состава.

Применение жидкого шликера требует использование герметичных форм, что осложняет технологию. Считаем, что целесообразно проводить обезвоживание шликера с получением пластичного коржа и последующего автоклавирования без форм.

Список литературы

1. Ю.С. Пуговкина; науч. рук. В.А. Кутугин // *Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых Сборник научных трудов V Всероссийской конференции студентов элитного технического образования,*

г. Томск, 25–27 марта 2014 г.: / Национальный исследовательский Томский политехнический университет (ТПУ). – Томск: Изд-во ТПУ, 2014. – [С.302–305].

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

А.А. Каренгин, А.С. Пшеничников, В.И. Расторгуев

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент А.Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karengin@tpu.ru

Приоритетным направлением развития ядерной энергетики в России является создание АЭС с реакторами на быстрых нейтронах, использующих дисперсионное ядерное топливо (ДЯТ) в виде топливных оксидных композиций (ОК), включающих оксиды делящихся металлов (уран, плутоний, торий) распределенных в матрице с высокой теплопроводностью и низким сечением резонансного поглощения нейтронов [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, низкие удельные энергозатраты [2].

Экспериментальные исследования процесса плазмохимического синтеза топливных ОК 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), водные нитратные раствора металла матрицы (магний), а также неодима и самария, имеющих близкие свойства с делящимися металлами (уран и плутоний), и моделирующих плазмохимический синтез оксидных композиций « $\text{UO}_2\text{-PuO}_2\text{-MgO}$ ».

Растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее в диспергированном виде поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез модельных ОК при температуре $T_p \geq 1000$ °С. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 140/45) по линии поглощения диоксида углерода. После реактора пыле-парогазовая смесь поступала в узел «мокрой» очистки (УМО), где происходило ее резкое охлаждение (закалка) с получением водных суспензий из

порошков ОК, 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 (размер и морфология частиц, гранулометрический и фазовый состав, удельная поверхность).

Увеличение доли матрицы (MgO) от 5 до 50% в составе ОК « $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ » (при $\alpha = \text{Sm}_2\text{O}_3 / (\text{Sm}_2\text{O}_3 + \text{Nd}_2\text{O}_3) = 0,1$), 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 лазерной дифракции). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 10,1 м²/г до 21,0 м²/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 м²/г до 12,6 м²/г, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 79 нм до 63 нм (БЭТ-анализ).

Увеличение доли матрицы (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 м²/г до 11,9 м²/г (БЭТ-анализ).

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

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных топливных оксидных композиций для уран-плутониевого дисперсионного ЯТ.

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. Ivan Yu. Novoselov, Alexander G. Karengin, Renat G. Babaev. *Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings, 2018. – V.1938. – Article number 020016. – P.1–5.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА КОНЕЧНЫЕ СВОЙСТВА ГРАФИТОВЫХ ТАБЛЕТОК

Е.В. Колесников

Научный руководитель – д.т.н., профессор Д.Г. Видяев

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

В настоящее время атомная энергетика развивается бурными темпами из-за ряда преимуществ перед углеводородной энергетикой. Перспективным топливом для ядерных реакторов служит дисперсионное ядерное топливо. Дисперсионным ядерным топливом называется специальное однородное по составу, содержащее две и более фазы, одна из которых ядерное топливо, а другой специальный нетопливный элемент, называемый матрицей. В данной работе в качестве материала матрицы предлагается использование графита.

Главным требованием, предъявляемым к материалу матрицы – это сохранность его от радиационного повреждения осколками деления. Именно поэтому важны конечные свойства полученных путем спекания и прессования графитовых таблеток. Исследование проводилось путем сравнения параметров спрессованных таблеток из чистого графита и при добавлении пластификаторов. В качестве пластификаторов использовались фторопласт и стеарат натрия.

При добавлении фторопласта были использованы следующие концентрации на 10 мл воды: 50, 75, 100 и 150 мкл Ф4 и 1 г графита. Для более быстрого и качественного перемешивания использовались магнитная мешалка и нагревательный элемент. После полученная смесь прокаливалась с помощью нагревательного элемента.

Для качественного перемешивания графита и стеарата натрия использовался этиловый спирт. На 0,485 г графита добавлялось 0,015 г стеарата натрия. После перемешивания спирт

выпаривался с помощью нагревательного элемента.

Прессование проводилось для образцов чистого графита и с добавлением пластификаторов по 0,2 г при давлении в 20 и 100 МПа. В среднем потери по массе при прессовании составили 0,007 г. Это происходило вследствие налипания образцов на шихту.

Для чистого графита плотность при давлении в 20 МПа составила $0,98 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а при давлении 100 МПа $1,193 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. Для графита с добавлением стеарата натрия плотность при давлении в 20 МПа составила $1,017 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, а при давлении 100 МПа $1,17 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. При прессовании графита с добавлением фторопласта возникли трудности, связанные с тем, что большая часть образца оставалась не спрессованной, а налипшей на шихту. Наши предположения заключались в том, что это связано с недостаточным обезвоживанием образцов смеси графита и фторопласта, а также с высокой концентрацией фторопласта в образце.

Для более тщательного обезвоживания без потерь на окисление графита была проведена сушка в печи с аргонной средой. Предварительно была построена установка для сушки технического аргона с помощью силикагеля.

После сушки образцов в печи было проведено повторное прессование образцов с добавлением фторопласта. Предположение оказалось верным и полученные таблетки были полностью спрессованы. Практически отсутствуют потери графита на налипание в шихте.

Таким образом, было произведено исследование влияния пластификаторов на конечные свойства спрессованных таблеток. В дальнейшем планируется проведение более тщательных

исследований свойств таблеток, а также отработка методики прессования и отжига материала матрицы для дисперсионного ядерного топлива.

Список литературы

1. Самойлов А.Г. *Дисперсионные твэлы.*—М.: Энергоиздат, 1982.— Т.1.— 224 с.

СИНТЕЗ КАРБИДА МОЛИБДЕНА ДЛЯ ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

П.Н. Кононенко, Ю.З. Васильева, А.Я. Пак
Научный руководитель – к.т.н., доцент А.Я. Пак

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, pnk6@tpu.ru*

Карбиды молибдена являются важными для науки и техники материалами, так как обладают рядом различных свойств, например, превосходной химической стабильностью, высокой твердостью и электропроводностью, а также каталитической активностью [1–2]. Данные материалы могут быть полезны для возобновляемой энергетики, а конкретнее – для водородной энергетики. Как известно, водород – это экологически чистое топливо, которое является энергоносителем для разных систем электроснабжения. Согласно литературным данным, карбиды молибдена могут быть применимы в качестве катализаторов в реакциях получения водорода из воды [3–4]. К тому же, они наделены относительно высокой каталитической активностью по сравнению с металлами платиновой группы, которые на сегодняшний день являются лучшими катализаторами, что делает использование данных материалов более выгодным ввиду их доступности и дешевизны [1].

Карбиды молибдена могут быть получены различными методами, например, с помощью температурно-программируемого карбидирования (ТПК) [5] или методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [6]. В данной работе продукт получен при помощи электродугового метода, особенность которого состоит в синтезе материала в открытой воздушной среде [7]. Исследования проводились на авторской электродуговой установке, в которой графитовые электроды подключались к источнику постоянного тока. Исходным материалом служила порошковая смесь из графита и молибдена, она же помещалась на дно

катода. Дуговой разряд поддерживался заданное время и инициировался в полости катода кратким соприкосновением электродов. В процессе выделялось необходимое количество энергии для синтеза материала. Полученный порошок темно-серого цвета оседал на стенках катода, затем собирался, измельчался и анализировался различными методами, например, методами рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD7000s, CuK α) и растровой электронной микроскопии (Hitachi TM3000).

Анализ рентгеновской дифрактометрии показал наличие следующих кристаллических фаз: исходных материалов – графита и молибдена, а также две фазы карбида молибдена – орторомбическая Mo₂C и гексагональная Mo_{1,2}C_{0,8}. Наличие карбида молибдена в полученном продукте подтвердил также результат анализа растровой электронной микроскопии (SEM), приведенный

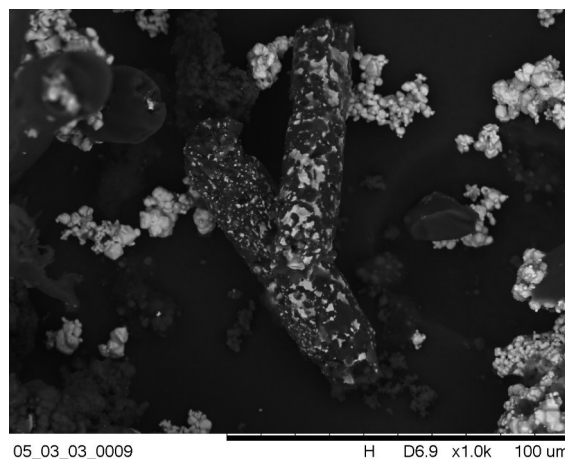


Рис. 1. SEM-снимок синтезированного материала

ниже на рисунке 1. На изображение видно, что поверхность материала модифицирована в результате воздействия электроразрядной плазмы постоянного тока.

Таким образом, в данной работе экспериментально показана возможность получения

карбидов молибдена безвакуумным электродуговым методом, которые можно использовать в качестве катализаторов для водородной энергетики.

Благодарности: работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-633.2019.8).

Список литературы

1. Jiangnan Xing, Yang Li, Siwei Guo et al. // *Electrochimica Acta*, 2018. – V.298. – P.305–312.
2. Yufei Maa, Guoqing Guana, Xiaogang Haoc et al. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017. – V.75. – P.1101–1129.
3. Lili Lin, Wu Zhou, Rui Gao et al. // *Nature*, 2017. – V.544(7648). – P.80–83.
4. Junpo Guo1, Jie Wang1, Cuijuan Xuan, et al. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2017. – V.801. – P.7–13.
5. Баженова М.Д., Гаврилова Н.Н. и др. // *Химическая промышленность сегодня*, 2014. – №1. – С.4–10.
6. Зурначян А.Р., Манукян Х.В. и др. // *Химический журнал Армении*, 2011. – №3. – С.326–334.
7. Пак А.Я. // *Письма в журнал технической физики*, 2019. – №17. – С.16.

ПЕРСПЕКТИВНАЯ СИСТЕМА ДОСТАВКИ IQ-1 НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОРАСПЫЛЕНИЯ

А.К. Лавриненко, Э.В. Киблер, И.М. Колесник, К.С. Станкевич, В.Л. Кудрявцева
Научные руководители – д.х.н., профессор В.Д. Филимонов; к.ф.-м.н., доцент С.И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lav.asy@mail.ru

Производные инденохиноксалина **IQ-1S** (натриевая соль оксима 11Н-индено [1,2-b] хиноксалин-11-она) и **IQ-1** (оксим 11Н-индено [1,2-b] хиноксалин-11-он) обладают высоким терапевтическим потенциалом. Так, **IQ-1S** продемонстрировал эффективность при лечении такого хронического аутоиммунного заболевания как ревматоидный артрит (РА) в тестах *in vivo* [1], в то время как для **IQ-1** была обнаружена противовоспалительная активность на моделях *in vitro* [2, 3]. Однако, плохая растворимость **IQ-1** в воде и органических растворителях может отрицательно повлиять на его биодоступность и, как следствие, дальнейшее клиническое применение. Эта проблема может быть решена путем инкапсуляции **IQ-1** в биоразлагаемые полимерные нано- или микроносители, которые могут быть адресно доставлены в место воспаления для контролируемого высвобождения биологически активного соединения. В качестве такого носителя в данной работе предложены микрочастицы на основе сополимера молочной и гликолевой кислот (ПЛГ), полученные мето-

дом электрораспыления с использованием диметилформамида в качестве общего растворителя. Для изготовления образцов были использованы растворы, содержащие 10 мас. % ПЛГ и 0, 5, 10 или 20 % **IQ-1**. В качестве стабилизатора частиц использовался 1 мас. % водный раствор поливинилового спирта.

Методом электрораспыления были получены микрочастицы, имеющие круглую форму, что подтверждается значением характеристического отношения (Таблица 1), и гладкую поверхность без видимых пор. Увеличение концентрации **IQ-1** уменьшает диаметр частиц (Таблица 1), что можно объяснить изменением параметров прядильного раствора. Снижение вязкости и увеличение электрической проводимости раствора при добавлении **IQ-1** ведет к уменьшению размера частиц [30–32].

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и лазерной дифракции было показано, что соединение распределено в полимерной матрице ПЛГ, однако для образцов

Таблица 1. Характеристики микрочастиц

	ПЛГ_0	ПЛГ_5	ПЛГ_10	ПЛГ_20
Теоретическая загрузка IQ-1 , %	0	5	10	20
Эффективность инкапсуляции, %	–	25±8	40±6	64±13
Диаметр частиц (d_{max}), мкм	1,23±0,45	1,10±0,39	1,10±0,38	0,97±0,33
Характеристическое отношение	1,17±0,63	1,07±0,56	1,10±0,57	1,04±0,47

ПЛГ_10 и ПЛГ_20 обнаруживается некоторое количество кристаллического **IQ-1**.

Высвобождение **IQ-1** из полученных образцов на основе ПЛГ в раствор натрия-фосфатного буфера (рН 7,4) в течение 90 суток может быть описано как двухступенчатый процесс: ускоренное высвобождение в течение первого часа с последующим замедленным высвобождением. С помощью кинетической модели Ритгер-Пеппаса было показано, что высвобождение **IQ-1** не под-

чиняется законам Фика и определяется диффузией и набуханием.

Таким образом, методом электрораспыления были получены микрокапсулы на основе ПЛГ, представляющие собой перспективную систему доставки **IQ-1** пролонгированного действия.

Исследования проводились при поддержке РФФИ грант №17-15-01111.

Список литературы

1. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Hammaker D., Kochetkova I., Khlebnikov A.I., Lyakhov S.A., Firestein G.S., Quinn M.T. // *Journal of Pharmacology and Experimental Therapeutics*, 2015. – V.353. – №3. – P.505–516.
2. Schepetkin I.A., Khlebnikov A.I., Potapov A.S., Kovrizhina A.R., Matveevskaya V.V., Belyanin M.L., Atochin D.N., Zanoza S.O., Gaidarzhly N.M., Lyakhov S.A., Kirpotina L.N., Quinn M.T. // *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2019. – V.161. – P.179–191.
3. Schepetkin I.A., Kirpotina L.N., Khlebnikov A.I., Hanks T.S., Kochetkova I., Pascual D.W., Jutila M.A., Quinn M.T. // *Molecular Pharmacology*, 2012. – V.81. – №6. – P.832–845.

ГРАФЕН, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ АРОМАТИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ: МОДИФИКАЦИЯ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В СЕНСОРИКЕ

А.А. Липовка, А. Халелов, П.С. Постников, Е.В. Дорожко, Е.С. Шеремет
Научный руководитель – Ph.D, профессор Р. Родригес

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aal26@tpu.ru

Несмотря на растущую популярность графена в науке и технике, его применение в гибкой электронике все еще ограничено. Это связано с тем, что перенесение высококачественного графена на гибкие подложки может быть технически сложно реализуемым процессом. Поэтому, для данных целей удобно использовать осажденные пленки из суспензий на произвольные подложки. Однако, сам графен плохо диспергируется в нетоксичных растворителях. [1] В связи с этим, одним из самых популярных материалов для создания сенсоров на основе углерода является оксид графена (англ. *graphene oxide*, GO).

Его преимуществом является высокая гидрофильность, благодаря чему возможно использование водных суспензий. Данный непроводящий материал может быть восстановлен до графеноподобного материала, хорошо проводящего электрический ток (англ. *reduced graphene oxide*, rGO) при удалении кислородных групп температурным или химическим воздействием.

Одним из развивающихся методов восстановления GO является лазерное излучение, благодаря которому возможно локальное воздействие на материал. Такой подход позволяет создавать пространственно-разрешенные струк-

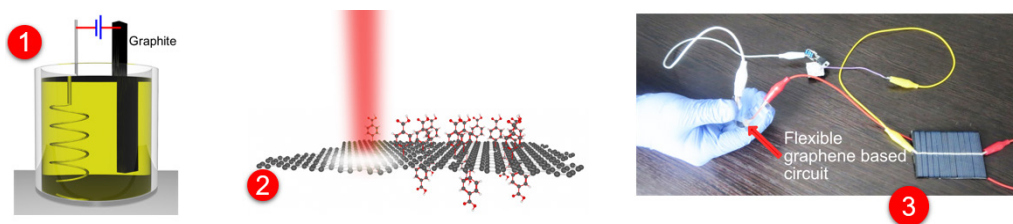


Рис. 1. Схематичное изображение процесса изготовления сенсора изгиба на основе LModG

туры и вместе с тем контролировать токопроводимость путем оптимизации параметров излучения. Недостатком в данном случае является неполное восстановление, что ограничивает его применение, сложный процесс синтеза самого материала, и, что самое важное, недостаточная механическая стабильность структуры.

В данной работе предлагается использование нового графенового материала, представляющего собой графен, функционализированный ароматическими соединениями (Mod-G), способного выступать в качестве альтернативы GO, а в некоторых случаях превосходить его свойства.

В ходе работы был разработан метод синтеза ModG с помощью электрохимической эксфолиации графита в разбавленной серной кислоте при одновременной функционализации солями диазония. Как и в случае GO, Mod-G образует стабильные суспензии и не проводит электрический ток из-за sp^3 состояния гибридизации углерода.

Превращение Mod-G в электрический проводник (LMod-G) осуществлялось по той же методике лазерного облучения, что была использо-

вана нами ранее [2] для rGO, с тем отличием, что в данном случае происходит удаление арильных групп.

В исследовании было проведено изучение физико-химических свойств материала до и после облучения методами контактного угла, рентгеновской дифракции, АСМ, КР и ИК спектроскопии. По результатам можно сделать выводы о высокой кристалличности и проводимости материала, радикальному изменению смачиваемости после облучения [3]. Особо важным результатом представляется то, что лазерная модификация ModG на подложках из полиэтилентерефталата (PET) является очень механически устойчивой структурой. Результаты СЭМ и РФЭС подтверждают нашу гипотезу о том, что в данном случае при воздействии лазерного излучения формируется композитная структура LModG/PET. Таким образом, материал может использоваться и быть конкурентоспособным для создания гибких устройств.

На данном этапе материал был протестирован для создания электрохимического сенсора, а также сенсоров изгиба, пота, и дыхания.

Список литературы

1. E.M. Pérez, N. Martín // *Chem. Soc. Rev.*, 2015.– 44.– 6425–6433.
2. Rodriguez R.D., G.V. Murastov, A. Lipovka, M.I. Fatkullin, O. Nozdrina, S.K. Pavlov, P.S. Postnikov, M.M. Chehimi, Jin-Ju Chen, and E. Sheremet // *Carbon.*, 2019.– V.151.– 148–155.
3. R.D. Rodriguez, A. Khalelov, P.S. Postnikov, A. Lipovka, E. Dorozhko, I. Amin, G.V. Murastov, J.-J. Chen, W. Sheng, M.E. Trusova, M.M. Chehimi, E. Sheremet // *Mater. Horiz.*, 2020.– 119.– 5461.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ Ni,Zn-ПОКРЫТИЯ НА НИКЕЛЕ НА ЕГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В 0,1 М NaOH

Ю.И. Марыгина, А.А. Бурмицкий
Научный руководитель – к.х.н., доцент И.В. Протасова

*Воронежский государственный университет
394018, Россия, г. Воронеж, ул. Университетская площадь 1, marigina-yulia@mail.ru*

Никель-цинковые сплавы способны к накоплению водорода в процессе селективного растворения, что служит дополнительным источником водорода в реакциях гидрирования органических соединений.

Ni,Zn-покрытия осаждаются как в гальваностатическом режиме, так и в потенциостатическом режиме. Состав, а так же морфология поверхности покрытия, напрямую зависят от состава раствора осаждения и режима осаждения. Повышение плотности тока и более отрицательное значение потенциала осаждения увеличивают количество менее благородного компонента в сплаве. Так же этому способствует добавление поверхностно активных веществ и комплексообразователей. При больших плотностях тока преимущественно происходит осаждение интерметаллидов состава Ni_3Zn_{21} и Ni_3Zn_{22} [1]. Поэтому целью данной работы было изучение влияния условий получения (времени, потенциала осаждения, ионного состава электролита) Ni,Zn-покрытия на никелевой подложке на его электрохимические свойства в реакции катодного выделения водорода.

Исследования проводились в трехэлектродной ячейке, на предварительно подготовленных никелевых электродах ($S=2 \text{ см}^2$). Для осаждения использовался раствор осаждения неизменного качественного состава ($NiSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, NH_4Cl , NH_3) [2], $pH=10,2$. Режим осаждения – потенциостатический. В качестве изменяемых параметров были выбраны: время (600–1 800 с), потенциал осаждения (1 200–1 500 В) и ионный состав раствора (0,1–0,3 моль $C(Zn^{2+})$).

Работа была разбита на несколько этапов. Первым этапом было осаждение покрытия и его модификация в 2 М NaOH при $i=0,025 \text{ mA/cm}^2$. На рис. 1 представлены характерные хронопотенциограммы

мы, на которых можно наблюдать две области постоянства потенциала, отвечающие растворению цинка из Ni-Zn фаз, содержащихся в электролитическом покрытии. По полученным зависимостям (рис. 1) можно сделать вывод, что увеличение времени осаждения и потенциала осаждения приводят к увеличению содержания в сплаве цинка.

Модификация Ni,Zn-сплавов сопровождается образованием новой фазы дисперсного никеля. Поэтому следующим этапом работы было исследование электрохимических свойств моди-

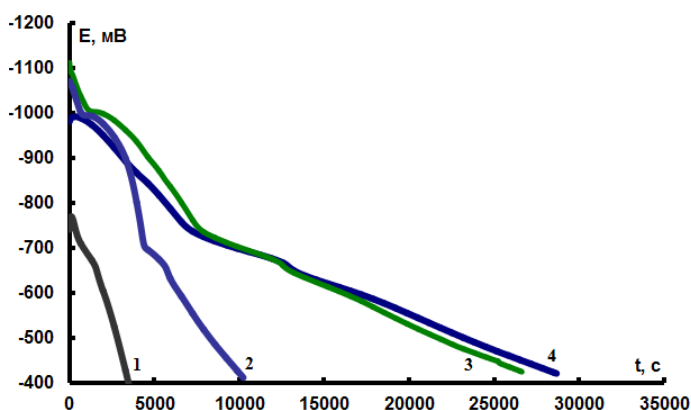


Рис. 1. Хронопотенциограммы растворения Zn из Ni,Zn-покрытия в 2 М NaOH $i=0,025 \text{ mA/cm}^2$ осажденного: 1 – 0,5 моль Zn^{2+} , –1 000 мВ, 1 800 с; 2 – 0,2 моль Zn^{2+} , –1 150 мВ, 600 с; 3 – 1,5 моль Zn^{2+} , –1 300 мВ, 1 800 с; 4 – 0,5 моль Zn^{2+} , –1 300 мВ, 1 200 с

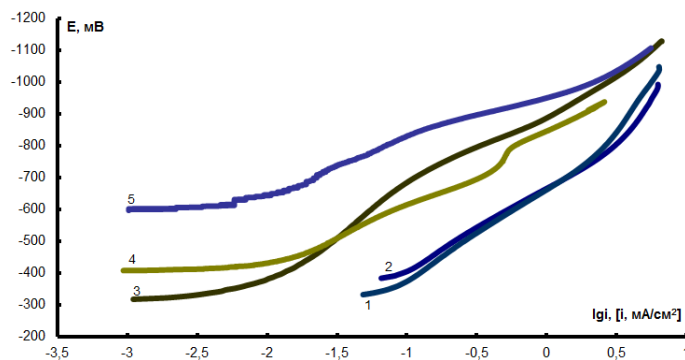


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые в 0,1 М NaOH на модифицированном Ni,Zn-покрытии: 1 – 1,5 моль Zn^{2+} , –1 300 мВ, 1 800 с; 2 – 0,5 моль Zn^{2+} , –1 300 мВ, 1 200 с; 3 – 0,2 моль Zn^{2+} , –1 150 мВ, 600 с; 4 – 0,5 моль Zn^{2+} , –1 000 мВ, 1 800 с; 5 – массивный Ni

фицированного сплава в 0,1 М NaOH в реакции катодного восстановления водорода (рис. 2).

Для модифицированных покрытий, полученных при разных временах и потенциалах осаждения, и в растворах с разным соотношением ионов никеля и цинка, скорость исследуемого процесса выше, чем для массивного никеля. Процесс катодного выделения водорода на модифицированных покрытиях ускоряется при увеличении потенциала осаждения и времени

осаждения, но не зависит от количества ионов цинка, содержащихся в электролитическом растворе осаждения.

Покрyтия, осажденные при больших катодных потенциалах, не обладают хорошей адгезией и разрушаются во время исследования, поэтому, несмотря на большую эффективность в реакции катодного выделения водорода, использование таких сплавов не оправдано.

Список литературы

1. *Zhin-feng Lin, Xiang-bo Li, Li-kun Xu // Int. J. Electrochem. Sci., 2012.– №7.– P.12507–12517.*
2. *Bajat J.B., Macsimovic M.D., Miskovic-Stankovic V.B. // Journal of Applied Electrochemistry, 2001.– №31.– P.355–361.*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗА И РОСТА КРИСТАЛЛОВ VSe_2 И $ZrSe_2$ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКИХ ТРАНСПОРТНЫХ РЕАКЦИЙ

К.С. Никонов, А.С. Ильясов

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН
119071, Россия, г. Москва, Ленинский пр-т. 31, Nikonov.K.S@yandex.ru*

Введение

Слоистые дихалькогениды переходных элементов (Transitional metal dichalcogenides, TMDC) представляют собой обширное семейство соединений, обладающих характерной структурой и широким диапазоном физикохимических свойств.

Вызванный исследованиями графена рост интереса к 2D-состоянию вещества распространился и на материалы, созданные на основе TMDC, но исследование объемных кристаллов слоистых дихалькогенидов и разработка методов синтеза и модификации их физических свойств тем не менее остаются важными направлениями неорганической химии и современного материаловедения.

Кристаллы TMDC образованы трехслойными блоками $X-M-X$, где X – атомы халькогена и M – атом переходного металла. Все ковалентные связи в кристалле лежат внутри этих тройных слоев, которые связаны между собой только слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями.

Основным методом получения монокристаллов TMDC является метод химических транспортных реакций. В рамках этого метода запаянная ампула с исходными веществами в стехиометрических соотношениях и т.н. транс-

портным агентом помещается в градиент температур, где транспортируемое вещество вступает в обратимую химическую реакцию с транспортным агентом, направление которой зависит от температуры в данной области ампулы.

В рамках данной работы мы оценили термодинамические параметры процесса химического транспорта $ZrSe_2$ и VSe_2 с использованием Cl_2 и I_2 в качестве транспортного агента.

Экспериментальная часть

В ходе данной работы мы синтезировали образцы VSe_2 и $ZrSe_2$ методом химических транспортных реакций с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортных агентов. Синтез VSe_2 проводился при $T_1=800^\circ C$ и $T_2=850^\circ C$, синтез $ZrSe_2$ проводился при $T_1=850^\circ C$ и $T_2=915^\circ C$, в качестве источников транспортного агента использовались VCl_3 , $ZrCl_4$ и кристаллический I_2 .

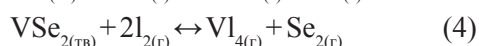
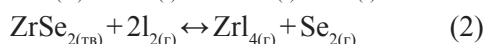
Полученные образцы были охарактеризованы методом РФА с помощью дифрактометра Bruker d8 Advance.

Обсуждение результатов

Исходя из соображений и экспериментальных данных, приведенных в работах [1, 2], механизм химического транспорта можно описать реакциями 1–4.

Таблица 1. Прогнозируемое протекание химического транспорта VSe_2 и $ZrSe_2$ с использованием I_2 и Cl_2 в качестве транспортного агента

Состав	$\Delta_r S_{298}^0$	$\Delta_r H_{298}^0$	$\Delta_r G_{298}^0$	Возможность протекания	Транспорт
$ZrSe_2/Cl_2$	<0	<0	<0	Ограничена сверху по T	$T_{хол} \rightarrow T_{гор}$
$ZrSe_2/I_2$	>0	<0	<0	Возможна	$T_{хол} \rightarrow T_{гор}$
VSe_2/Cl_2	>0	<0	<0	Возможна	$T_{хол} \rightarrow T_{гор}$
VSe_2/I_2	>0	>0	>0	Ограничена снизу по T	$T_{гор} \rightarrow T_{хол}$



На основе соображений, приводимых Г. Шефером в работе [3], можно сделать выводы, проsumмированные в таблице 1.

При расчете $\Delta_r G^0$ и K_p предполагалось, что $\Delta_r H$ реакций в интервале 298 К–1 400 К не зависит от температуры. Для VI_4 и ZrI_4 были использованы приближенные значения энтропии S_{298}^0 , экстраполированные на основе известных значений для родственных галогенидов.

Результаты анализа дифрактограмм вещества, извлеченного из высокотемпературных и

низкотемпературных областей ростовых ампул подтверждают предполагаемое направление химического транспорта.

Заключение

В рамках данной работы мы провели оценку возможности протекания транспортной реакции и направления химического транспорта в процессах синтеза и роста монокристаллов VSe_2 и $ZrSe_2$. Полученные результаты могут служить для более глубокого понимания природы процессов, протекающих при получении монокристаллов VSe_2 и $ZrSe_2$ методом химических транспортных реакций и для оптимизации методик синтеза и роста этих соединений

Список литературы

1. T. Ohtani, H. Nakamura, M. Nakahira // *Journal of the Less Common Metals*, 1981.– V.77.– №2.– P.185–190.
2. A. Ubaldini, J. Jacimovic, N. Ubrig, E. Giannini // *Cryst. Growth Des.*, 2013.– V.13.– №10.– P.4453–4459.
3. Г. Шефер *Химические транспортные реакции. Под редакцией Н.П. Лужной.*– М.: Мир, 1964.– 193 с.

БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НАНОКОМПОЗИЦИЙ СЕРЕБРА И МЕДИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИН ГИДРОХЛОРИДА

Е.А. Радионова¹, Н.А. Жевнова², А.В. Беспалов¹
 Научный руководитель – д.х.н., профессор В.Д. Стрелков¹

¹Кубанский государственный университет
 350040, Россия, г. Краснодар, ул. Ставропольская 149

²Всероссийский институт биологической защиты растений
 350039, Россия, г. Краснодар, п/о 39, lab_413c_kubsu@mail.ru

В последние годы наблюдается значительный рост объема исследований в области синтеза и исследования неорганических наночастиц, а также их практического применения. Известно, что серебро и другие металлы, а также их оксиды в наноразмерной форме обладают высокой

биологической активностью, с связи с чем препараты на их основе могут найти широкое применение в качестве бактерицидных и фунгицидных средств [1]. Для повышения биологической активности препаратов на основе наночастиц применяют метод конструирования многоком-

понентных систем, который позволяет расширять спектр их биологического действия путем добавления органических соединений, применяющихся в качестве биоцидных препаратов.

Целью представленной работы было получение и исследование фунгицидной активности нанокмпозиций серебра и оксида меди, полученных в присутствии полигексаметиленгуанидин гидрохлорида (ПГМГхл) – водорастворимого полимера катионного типа, который используется в качестве дезинфицирующего средства в сельском хозяйстве, медицине, ветеринарии, пищевой промышленности, а также при очистке сточных вод. Данный полимер обладает высокой биоцидной активностью и низкой токсичностью для человека и животных [2].

Синтез исследуемых композиций осуществляли путем химического восстановления катионов меди и серебра боргидридом натрия в водных растворах ПГМГхл. Полученные композиции исследовали при помощи оптической спектроскопии и растровой электронной микроскопии.

В результате проведенных исследований было установлено, что в процессе химического восстановления катионов меди в водном растворе ПГМГхл на первом этапе образуются частицы металлической меди, которые затем подвергаются быстрому окислению, приводящему к образованию оксида меди. Введение в систему дополнительного высокомолекулярного стабилизатора незначительно снижает скорость окисления частиц металлической меди, но существенно повышает устойчивость образующегося золя оксида меди к агрегации. Исследование полученных систем при помощи электронного микроскопа показало, что частицы оксида меди имеют преимущественно несферическую форму, а их средний размер превышает 100 нм.

Список литературы

1. Chapman J., Sullivan T., Regan F. *Nanoparticles in Anti-Microbial Materials*. Cambridge: RSC Publishing, 2012.– 242 p.
2. Воинцева И.И. // *Вода: химия и экология*, 2011.– №7.– С.39–45.
3. Leslie J.F., Summerell B.A. *The Fusarium Laboratory Manual*.– Oxford: Blackwell Publishing, 2006.– 388 p.

Золи серебра, образующиеся в водном растворе ПГМГхл при химическом восстановлении, обладают более высокой устойчивостью, поэтому введение дополнительного полимерного стабилизатора требуется только при получении концентрированных систем. Методом электронной микроскопии было установлено, что наночастицы серебра, полученные в водных растворах ПГМГхл, характеризуются бимодальным распределением по размеру (основную долю составляют сферические частицы со средним размером 5 ± 3 нм и 25 ± 10 нм).

Биологическую активность полученных композиций серебра и оксида меди определяли по отношению к плесневому грибу *Fusarium graminearum* – фитопатогену, вызывающему фузариоз колоса. Зёрна, поражённые фузариозом плохого качества, легки и не жизнеспособны, часто вызывают гниль проростков. С ростом гриба происходит накопление в поражённых зёрнах микотоксинов, опасных для здоровья людей и животных [3]. Данные лабораторного биотестирования позволили оценить фунгицидную активность и сделать вывод, что водный раствор индивидуального ПГМГхл обладает более слабым ингибирующим действием по отношению к росту мицелия, чем композиции с наночастицами серебра и оксида меди на его основе. Было установлено, что повышение концентрации наночастиц серебра и оксида меди в полученных системах приводит к увеличению степени ингибирования, вплоть до полного прекращения роста мицелия.

Таким образом, в результате проведенных исследований были получены и охарактеризованы водорастворимые композиции на основе наночастиц серебра и оксида меди, обладающие фунгицидной активностью.

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Al/Ag В РАСТВОРАХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИАКРИЛАТА НАТРИЯ

К.В. Рубцов

Научный руководитель – к.х.н. А.С. Ложкомоев

Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, root@ispms.tomsk.ru

Получение бикомпонентных нанокомпозитов различной морфологии, состоящих из металлов, интерметаллидов, оксидов и других соединений представляет интерес благодаря их уникальным сорбционным, каталитическим, антимикробным и другим свойствам [1, 2].

Исходные биметаллические наночастицы Al/Ag с содержанием серебра 26% (масс.) получали методом электрического взрыва проводников по методике, описанной в [3]. Полиакрилат натрия (PNaA) с молекулярной массой 70 kDa был получен полимеризацией в водном растворе при комнатной температуре в присутствии пиросульфата калия и персульфата аммония. Предварительно был получен раствор мономера с $\text{pH}=7,4$ нейтрализацией акриловой кислоты гидроксидом натрия.

Процесс окисления биметаллических частиц Al/Ag проводили в водном растворе PNaA с концентрацией 0,5%. При этом массовое соотношение $m(\text{PNaA}) : m(\text{Al/Ag})$ было выбрано равное 3 : 1. Реакцию проводили при перемешивании в течение 3 часов при 90 °С, продукт фильтровали, промывали деионизованной водой и сушили при 120 °С в течение 2 часов. По данным РФА продуктом реакции является наноструктурный

композит, состоящий из бемита ($\gamma\text{-AlOOH}$) и металлического серебра (рис. 1).

По данным ПЭМ (рис. 2) композит состоит из частиц, которые по размеру практически не отличаются от исходных частиц Al/Ag со средним размером 108 нм за счет ведения процесса окисления в присутствии полимера. Удельная поверхность порошкообразного композита составила 125,7 м²/г.

PNaA сорбируется на тонкой оксидной пленке исходных частиц с образованием прочных комплексных соединений – алюмоксанов. Это приводит к тому, что окисление идет внутри модифицированной оболочки и без существенного изменения размера исходных частиц в отличие от окисления в воде [4]. Поверхность композита представлена бемитом, на котором также сорбирован полимер, за счет чего полученный композит имеет отрицательный дзета-потенциал –38,1 мВ. Серебро в конечном продукте находится внутри в виде частиц размером 10–20 нм и равномерно распределено по всему образцу.

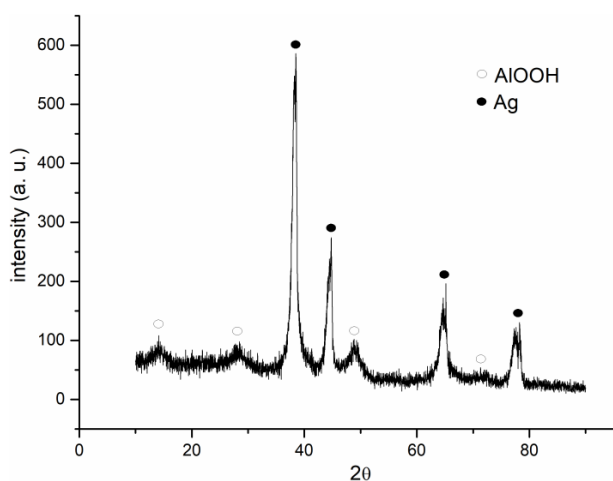


Рис. 1. Рентгенограмма полученного нанокомпозита Ag-AlOOH

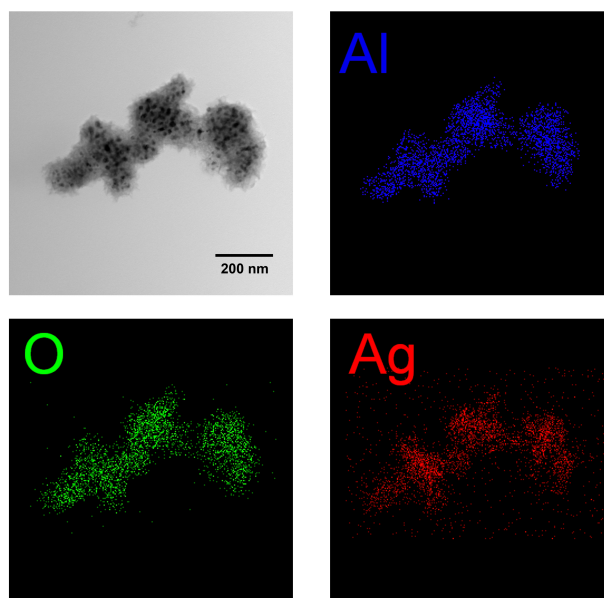


Рис. 2. ПЭМ-изображение нанокомпозита и элементный анализ в режиме картирования

Список литературы

1. L. Ge, W. Wei, P. Ziling, T. Fatang, W. Xinyun, C. Jianguo, Q. Xueliang // *Powder Technology*, 2018.– V.326.– P.393–401.
2. Y. Ziyin, Q. Chengcheng, Z. Xiaohui, Z. Jianbin // *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2015.– V.754.– P.138–142.
3. M.I. Lerner, A.V. Pervikov, E.A. Glazkova, N.V. Svarovskaya, A.S. Lozhkomoev, S.G. Psakhie // *Powder Technology*, 2016.– V.288.– P.371–378.
4. A.S. Lozhkomoev, A.V. Pervikov, O.V. Bakina, S.O. Kazantsev, I. Gotman // *RSC Advances*, 2018.– V.8.– №63.– P.36239–36244.

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИОДОНИЕВЫХ СОЛЕЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Е.В. Свиридова

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, lizasvir@mail.ru

Материалы на основе углерода (графен, оксид графена и его восстановленная форма, углеродные нанотрубки и т.д.) в настоящее время имеют широкое распространение в различных областях, таких как сенсорика, электроника, батарейки и т.д. Благодаря своим уникальным свойствам, такими как большая площадь поверхности, высокая термо- и электропроводимость, низкая стоимость и т.д., материалы на основе углерода являются наиболее перспективными для применения их в качестве электродного материала для суперконденсаторов [1].

Однако применение углеродных наноматериалов требует специальных методов функционализации поверхности для обеспечения определенных свойств поверхности, в данном, для увеличения удельной емкости материала.

В данной работе исследован метод модификации восстановленной формы оксида графена (rGO) производными иодониевых солей (рис. 1). Несмотря на невысокую реакционную способность, такие производные иодониевых солей являются одним из наиболее стабильных источников бензина, способных реагировать с поверхностью графена [2].

Нами были проведены эксперименты по нахождению оптимального соотношения между rGO и иодониевым компонентом.

Для всех полученных модифицированных образцов наноматериал был охарактеризован методами ультрафиолетовой/видимой (УФ) спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, Рамановской спектроскопии, термогравиметрическими методом и методом рентгеновской

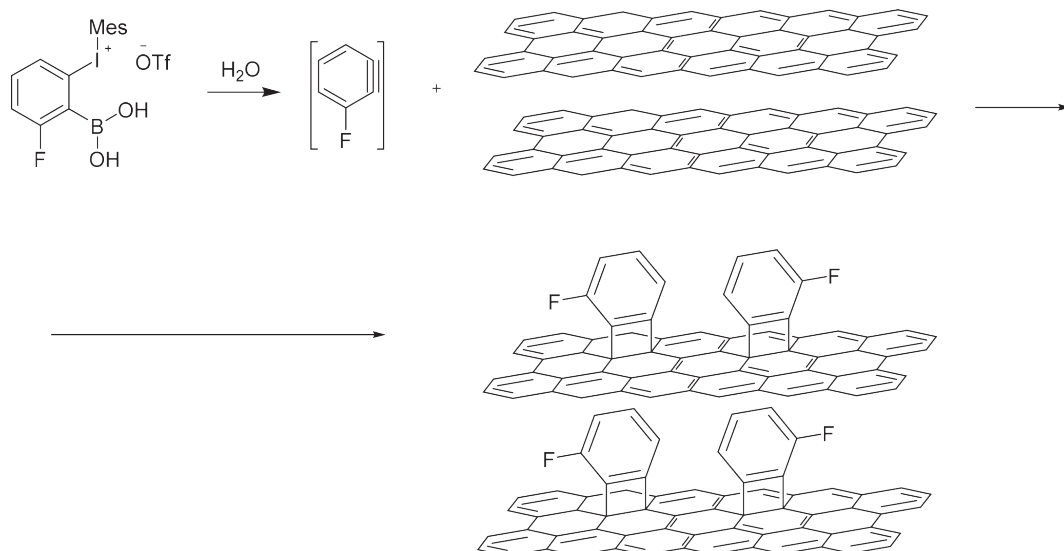


Рис. 1. Схема модификации rGO производными иодониевых солей

фотоэлектронной спектроскопией (XPS). По полученным данным можно сказать, что модификация идет не селективно и наличие фторбензольных групп в модифицированных образцах крайне мало, что доказывается спектрами XPS [3].

Электрохимические свойства образцов оценивали в классической трехэлектродной конфигурации в водном электролите 2 М КОН с помощью тестов циклической вольтамперометрии (CV), режим гальваностатического заряда-разряда (GCD) и методом электрохимической импедансной спектроскопией (EIS).

По полученным данным, было вычислено, что модификация rGO иодониевым компонентом в соотношении 1–0,833 (3–2,5) показывает увеличение удельной емкости материала в 1,5 раза с 200 F g^{-1} до 290 F g^{-1} при плотности тока 1 A g^{-1} .

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модификация улучшает электрохими-

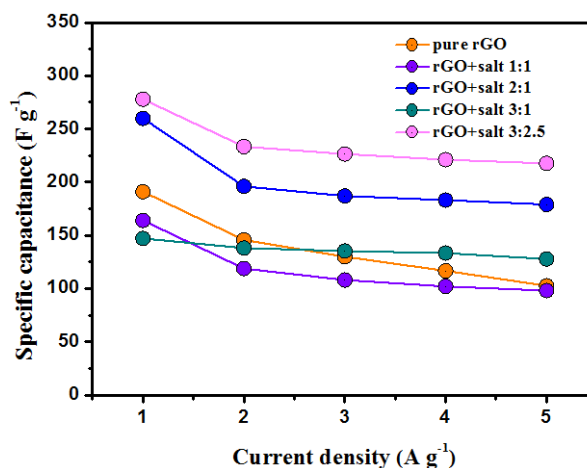


Рис. 2. График зависимости удельной емкости rGO и модифицированных образцов при различных плотностях тока, полученный из кривых гальваностатического заряда-разряда. Исходные электрохимические свойства материала, таким образом, электроды на основе данного материала имеют потенциальную перспективу применения в гибких накопителях энергии.

Список литературы

1. Wang Y., Song Y., Xia Y. // *Chem. Soc. Rev.*, 2016.– V.45.– P.5925–5950.
2. Yoshimura A., Fuchs J.M., Middleton K.R., Maskaev A.V., Rohde G.T., Saito A., Postnikov P., Yusubov M., Nemykin V., Zhdankin, V.V. // *Chem. Eur. J.*, 2017.– V.23.– P.16738–1674.
3. Magedov I.V., Frolova L.V., Ovezmyradov M., Bethke D., Shaner E.A., Kalugin N.G. // *Carbon*, 2013.– V.54.– P.192–200.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ PET, ОДНОВРЕМЕННО В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА И ПОДЛОЖКИ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ MOFs НА PET

О.В. Семёнов

Научные руководители – к.х.н. П.С. Постников; д.х.н. М.С. Юсубов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, Oleg.v.semyonov@gmail.com

Полиэтилентерефталат (PET) – является одним из самых потребляемых пластиков. Его производство растёт с каждым годом, несмотря на очевидные для всех проблемы с его разложением, вызывая таким образом загрязнение окружающей среды.

Существует множество решений этой проблемы, в том числе сжигание отходов, вторичная их переработка, или деполимеризация полиэтилентерефталата с получением мономеров. Однако качество переработанного PET ухудшается

от стадии к стадии, а стоимость переработки существенно возрастает. Деполимеризация на данный момент тоже не является экономически выгодной.

Одним из интересных вариантов является одностадийная переработка PET с получением ценных продуктов [1]. Полиэтилентерефталат на 85% состоит из терефталевой кислоты, которая является одним из главных прекурсоров металлоорганических каркасов (MOFs), представляющих собой пористые соединения с ши-

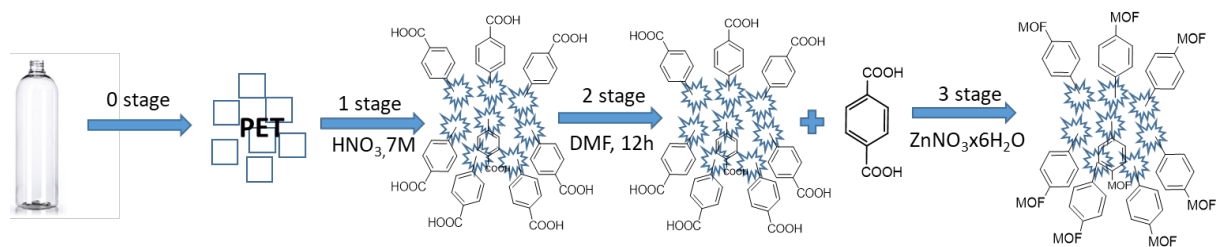


Рис. 1.

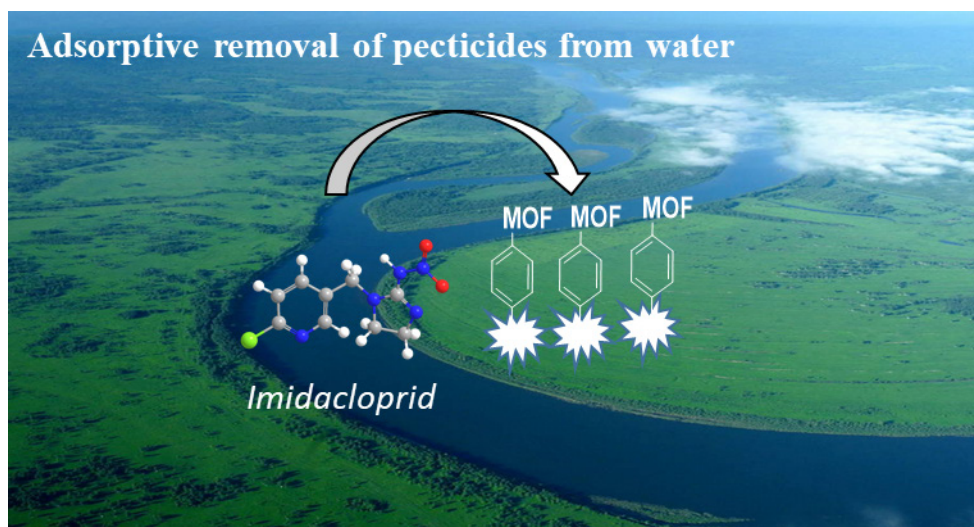


Рис. 2.

рочайшим спектром применения. Но сами по себе полученные MOFs являются порошками, что затрудняет их применение в каталитических и сорбционных установках.

Нашей группой был предложен синтез металлорганических каркасов, иммобилизованных на поверхности PET, что позволит легко извлекать и регенерировать полученный материал.

Металлорганические каркасы широко известны, как сорбенты для экотоксикантов, в

числе которых – имидаклоприд, концентрация которого в воде по миру находится от 0.01 до 320 $\mu\text{g/L}$ [2].

Полученный материал является продвинутым сорбентом для очистки вод.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Проект №19-33-90212.

Список литературы

1. Zhuo C., Levendis Y.A. Upcycling waste plastics into carbon nanomaterials: A review // *Journal of Applied Polymer Science*, 2014.– V.131.– №4.
2. Sumon K.A. et al. Effects of imidacloprid on the ecology of sub-tropical freshwater microcosms // *Environmental Pollution*, 2018.– V.236.– P.432–441.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

О.В. Семенуха¹, Т.А. Шалыгина^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С.Ю. Воронина^{1,2}

¹Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева 660037, Россия, г. Красноярск, пр. имени газеты «Красноярский рабочий» 31, setenukha.cool@mail.ru

²Институт химии и химической технологии СО РАН
Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН»
660036, Россия, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24

Одной из основных проблем эксплуатации гибких трансформированных конструкций космического назначения является накопление статического заряда, который может стать причиной пожара и нарушения работы специализированной электроники. В настоящее время для создания гибких конструкций наибольший интерес представляют эластомеры, однако являющиеся диэлектриками. Поэтому увеличение электропроводности (σ) данного материала, например, с помощью внедрения электропроводящих наполнителей может являться возможным решением устранения статического заряда.

Для придания эластомерам электропроводящих свойств применяют следующие углеродсодержащие наполнители: технический углерод, углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены и др.

В данной работе проведена оценка влияния углеродсодержащих наполнителей, в частности УНТ на электропроводность эластомеров. Также было рассмотрено влияние способов функционализации УНТ и их внедрения в полимерную матрицу на значение σ и поверхностного сопротивления (ρ) композитов. В качестве эластомеров рассмотрены такие связующие как кремнийорганические полимеры и эмульсионный полистирол.

В работе [1] было показано, что добавление 20 мас % УНТ в силиконовую матрицу приводит к снижению ρ до 11,15 Ом/кв. При внедрении модифицированных УНТ Таунит-М углеродными радикалами такого же значения поверхностного сопротивления удалось достичь, повысив их концентрацию до 33 мас %. К такому же результату пришли авторы работы [2], в которой показали, что модифицирование УНТ додецилбензолом сульфокислотой (УНТ/DBSA) приводит к падению значения σ силиконового композита на три порядка. Например, композит, содержащий 2 мас % УНТ/DBSA, обладает значением $\sigma = 10^{-7}$ См/м, добавление такой же

концентрации немодифицированных УНТ привело к более высокому значению $\sigma = 10^{-4}$ См/м.

Повышение концентрации модифицированных УНТ обусловлено ингибированием процесса их агломерации в силиконовой матрице и как следствие снижение эффективности образования перколяционных сетей. С другой стороны, высокая концентрация дисперсного наполнителя чаще всего приводит к снижению физико-механических параметров, характеризующих конструкционные материалы. Поэтому для достижения высоких значений σ и сохранения физико-математических свойств композита, авторы работы [3] отмечают влияние способов внедрения электропроводящего наполнителя в полимерную матрицу.

В работе [4] использовали технологию изготовления композиционных материалов из растянутого массива вертикально ориентированных нанотрубок и получили высокое значение электропроводности: 10^3 См/м при концентрации УНТ 2,5 мас %.

Исследователями в работе [2] была измерена σ композита на основе силикона, полученных двумя разными способами: механическим и ультразвуковым диспергированием. Электропроводность композитов с исходными УНТ, полученных механическим диспергированием, равна 10^{-2} См/м. Авторы отмечают, что механический способ внедрения УНТ более эффективен в сравнении с ультразвуковым, т.к. σ композита, полученного вторым методом составила всего 10^{-6} См/м.

Таким образом, эффективное увеличение электропроводности эластомеров с помощью УНТ зависит от нескольких факторов: от типа УНТ, способа функционализации их поверхности, а также технологии внедрения электропроводящего наполнителя в матрицу.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России на выполнение коллективом научной лаборатории «Интел-

лектуальные материалы и структуры» проекта «Разработка методов модификации полимерных матриц, содержащих дисперсные и волокнистые

наполнители различной природы при создании умных многофункциональных материалов» (Номер темы FEFE-2020-0015).

Список литературы

1. К.А. Шашкеев, В.С. Нагорная, И.А. Волков, С.В. Кондрашов, Т.П. Дьячкова, А.И. Кондаков, К.М. Борисов, Г.Ю. Юрков // *Журнал прикладной химии*, 2017.– Т.90.– №7.– С.896–906.
2. J. Vilcakova, R. Moucka, P. Svoboda, M. Ilcikova, N. Kazantseva, M. Hribova, M.j Micusik, M. Omastova // *Molecules*, 2012.– №17.– P.13157–13174.
3. С.В. Кондрашов, К.А. Шашкеев, О.В. Попкова, Л.В. Соловьянчик // *Труды виаи.*, 2016.– №3.– С.54–64.
4. Grossiord N., Loos J., van Laake L., Maugey M., Zakri C., Koning C.E., Hart A.J. // *Adv. Funct. Mater.*, 2008.– V.18.– P.3226–3234.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ УРАН-ТОРИЕВОГО ДИСПЕРСИОННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

В.В. Сопыряев, Н.С. Хоцеловский, А.А. Каренгин
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Каренгин А.Г.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, karengin@tpu.ru*

У современной ядерной энергетики, использующей ядерное топливо (ЯТ) из диоксида урана, обогащенного по изотопу уран-235, есть недостатки: низкая теплопроводность, короткий цикл использования и ограниченный ресурс изотопа уран-235. При использовании изотопов торий-232 отпадает необходимость в дорогостоящем изотопном обогащении тория. Поэтому перспективным является создание дисперсионного ЯТ в виде топливных оксидных композиций (ОК), включающих оксиды делящихся металлов (уран, торий) распределенных в матрице с высокой теплопроводностью и низким поглощением нейтронов [1].

Для их энергоэффективного получения может быть использован плазмохимический синтез ОК из водно-органических нитратных растворов (ВОНР), имеющих низшую теплотворную способность не менее 8,4 МДж/кг [2].

Экспериментальные исследования процесса синтеза топливных ОК в воздушно-плазменном потоке проводились на лабораторном стенде «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13-01» на модельных растворах ВОНР, включающих органический ком-

понент (ацетон) и смешанные водные нитратные растворы магния, неодима и церия, имеющих близкие свойства с делящимися металлами (уран и торий), и моделирующих плазмохимический синтез оксидных композиций «UO₂-ThO₂-MgO».

Подготовленные растворы ВОНР подавались с постоянным расходом (300 л/ч) в диспергатор и далее в диспергированном виде поступали в реактор, где в воздушно-плазменном потоке осуществлялся синтез модельных ОК при температуре $T_p \geq 1000^\circ\text{C}$. Контроль температуры осуществлялся высокоточным цифровым инфракрасным пирометром (IRE 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 (размер и морфология частиц, гранулометрический и фазовый состав, удельная поверхность).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 5% до 30% в составе ОК «Nd₂O₃-Ce₂O₃-MgO» (при $\alpha = \text{Nd}_2\text{O}_3 / (\text{Nd}_2\text{O}_3 + \text{Ce}_2\text{O}_3) = 0,1$), 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 лазерной дифракции). При этом удельная поверхность ОК увеличивается с 12,5 м²/г до 12,8 м²/г, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 78 нм до 76 нм (БЭТ-анализ).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10% до 30% в составе ОК (при $\alpha = 0,5$), приводит при увеличении частоты диспергатора 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 м²/г до 16,4 м²/г, а размер частиц (зерен) в составе ОК снижается с 68 нм до 65 нм (БЭТ-анализ).

Увеличение массовой доли матрицы (MgO) от 10% до 30% в составе ОК (при $\alpha = 0,7$), 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 м²/г до 15,4 м²/г, а размер частиц (зерен) в составе ОК увеличивается с 64 нм до 69 нм (БЭТ-анализ).

Результаты исследований могут быть использованы при создании технологии плазмохимического синтеза наноразмерных топливных оксидных композиций для уран-ториевого дисперсионного ЯТ.

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. Ivan Yu. Novoselov, Alexander G. Karengin, Renat G. Babaev. Simulation of Uranium and Plutonium Oxides Compounds Obtained in Plasma // AIP Conference Proceedings, 2018. – V.1938. – Article number 020016. – P.1–5.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ДВУХСТУПЕНЧАТЫЙ СИНТЕЗ ОКСИ-ГИДРОКСИДА Ni-Co КАК АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА ГИБРИДНОГО СУПЕРКОНДЕНСАТОРА

А.С. Сыкчин¹, В.А. Коток^{1,2}

Научный руководитель – к. т. н., доцент В.Л. Коваленко^{1,2}

¹Вятский государственный университет

610000, Россия, г. Киров, ул. Московская 36, alex.kirov@list.ru

²Украинский государственный химико-технологический университет

49005, Украина, г. Днепр, пр. Гагарина 8, vadimchem@gmail.com

Гидроксид никеля имеет высокую электрохимическую активность [1], именно поэтому он широко используется в разнообразных электрохимических устройствах [2].

Индивидуальный гидроксид, а также двойные гидроксиды никеля, являются активным веществом щелочных Ni–Cd, Ni–Fe и Ni–MeH аккумуляторов [3, 4]. Кроме того, гидроксид никеля используется в катодах литиевых аккумуляторов [5], в качестве активного вещества фарадеевского электрода гибридных суперконденсаторов [6].

Бинарные соединения Ni–Co являются перспективными активными веществами элек-

тродов суперконденсаторов. Изучены характеристики бинарных Ni–Co окси-гидроксидов, полученных высокотемпературным двухступенчатым синтезом при использовании горячего и холодного гидролиза. Кристаллическая структура образцов изучена методом рентгенофазового анализа и термогравиметрии, морфология частиц – методом сканирующей электронной микроскопии, электрохимические характеристики – методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в суперконденсаторном режиме.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что образцы холодного и

горячего гидролиза состоят из наноструктурированных частиц типа «бутон цветка», сформированных пластинчатыми первичными частицами толщиной 70–90 нм.

Методами рентгенофазового анализа и термogravиметрии показано, что оба образца являются гидратированными кобальтатами никеля с разной степенью гидратации, при наличии чистого кобальтата никеля.

Циклической вольтамперометрией и гальваностатическим зарядно-разрядным циклированием в режиме суперконденсатора показано, что в образце Ni–Co окси-гидроксида холодного гидролиза электрохимически активна только никелевая составляющая. Максимальная ёмкость образца холодного гидролиза составила 185,7 Ф/г (при 10 мА/см²). С повышением плотности тока

циклирования до 120 мА/см² удельная ёмкость образца падает в 4,47 раза. Для образца горячего гидролиза выявлена активность как никелевой, так и кобальтовой составляющей: при росте плотности тока циклирования с 10 мА/см² до 120 мА/см² удельная ёмкость возрастает в 1,25 раза до 192,5 Ф/г. Для образца горячего гидролиза показана очень высокая обратимость и высокая эффективность с первого цикла работы.

Таким образом, можно сделать вывод, что образец гидратированного кобальтата никеля, полученный высокотемпературным двухступенчатым синтезом при использовании горячего гидролиза, является перспективным активным материалом фарадеевского электрода гибридного суперконденсатора.

Список литературы

1. *Nickel hydroxides and related materials: a review of their structures, synthesis and properties* / Hall D.S., Lockwood D.J., Bock C., MacDougall B.R. // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 2014. – V.471. – Iss.2174. – P.20140792–20140792.
2. *Vidotti M., Torresi R., Torresi S.I.C. de. Nickel hydroxide modified electrodes: a review study concerning its structural and electrochemical properties aiming the application in electrocatalysis, electrochromism and secondary batteries* // *Química Nova*, 2010. – V.33. – Iss.10. – P.2176–2186.
3. *Chen J. Nickel Hydroxide as an Active Material for the Positive Electrode in Rechargeable Alkaline Batteries* // *Journal of The Electrochemical Society*, 1999. – V.146. – Iss.10. – P.3606.
4. *The structure and electrochemical performance of spherical Al-substituted α -Ni(OH)₂ for alkaline rechargeable batteries* / Chen H., Wang J.M., Pan T., Zhao Y.L. et al. // *J. Power Sources*, 2005. – Iss.143. – P.243–255.
5. *Stabilized α -Ni(OH)₂ as electrode material for alkaline secondary cells* / Kamath P.V., Dixit M., Indira L., Shukla A.K. et al. // *Electrochem. Soc.*, 1994. – Iss.141. – P.2956–2959.
6. *Cobalt-Free Nickel Rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-Ion Batteries* / Sun Y.-K., Lee D.-J., Lee Y. J., Chen Z. et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2013. – V.5. – Iss.21. – P.11434–11440.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ ГНОЙНЫХ РАН

Т.С. Твердохлебова¹, Л.С. Мамонтова²
 Научный руководитель – к.т.н., н.с. Е.Н. Бельбасов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, aramat_tts@mail.ru

²Сибирский государственный медицинский университет
 634050, Россия, г. Томск, Московский тракт 2 стр.18, ant_sv@mail.ru

Введение. Гнойная рана является источником серьезной опасности для человеческого организма на локальном и системном уровне, поэтому современное медицинское материаловедение уделяет огромное внимание разработке

эффективных материалов для лечения гнойных ран. Известно, что пьезоэлектрические мембраны, изготовленные из фторсодержащих полимеров (ФПМ), под воздействием внешних механических стимулов способны проявляют

Таблица 1. Механические свойства мембран

Сод. РЕР, %	Средний диаметр, мкм	Вязкость, Мпа·с	Прочность, МПа	Относительное удл., %
0	1,33±0,48	323±25	1,1±0,4	245±11
5	1,36±0,54	276±16	1,8±0,2	145±5
15	0,97±0,38	200±4	1,6±0,3	146±11
25	0,78±0,29	112±2	1,1±0,2	136±17
50	0,73±0,24	32±2	0,6±0,1	98±10



Рис. 1. А – структура мембран, изображение раны через 7 суток Б – стандартная повязка, В – композитная мембрана

антибактериальные свойства и усиливать миграцию, адгезию, уровень секреции цитокинов фибробластов, что делает их перспективными материалами для лечения гнойных ран.

Методика эксперимента. Изготовление ФПМ осуществляли методом электроформования (NANON 01A MECC Co., Япония). Исследование структуры мембран проводили методом сканирующей электронной микроскопии (Vega 3, Чехия). Прочность исследовали методом одноосного растяжения (Instron 3343, США). Изучение способности восстанавливать дефект кожного покрова вызванного гнойной раной изучали на белых лабораторных крысах линии Вистар.

Результаты и их обсуждение. Типичное изображение ФПМ представлено на рисунке 1А. Результаты исследований физико-механических свойств ФПМ представлены в таблице 1. Установлено, что вне зависимости от содержания РЕР все ФПМ сформированы хаотично переплетающимися волокнами, имеют взаимосвязанную пористость. С увеличением содержания РЕР уменьшается диаметр волокон, формирующих ФПМ, что обусловлено снижением вязкости прядильных растворов (табл. 1). Наблюдается уменьшение относительного удлинения, при этом прочность увеличивается до концентрации РЕР 25%, а затем падает, что обусловлено ме-

жмолекулярными взаимодействиями полимеров, образующих мембрану.

При использовании для заживления раны стандартной повязки, пропитанной хлоргексидином наблюдалась рана диаметром до 2,2 см, края раны неровные, процессы грануляции и эпителизации раны выражены слабо, на дне раны наблюдался налет серо-желтого цвета, образованный гнойными массами, легко отделяющийся от поверхности раны. При использовании в качестве повязки ФПМ с содержанием РЕР 25 масс % размер раны составлял 1,2–1,4 см, на дне раны гнойных масс не обнаруживалось, края раны были ровными по краям наблюдался интенсивный процесс эпителизации и грануляции что свидетельствует об активном течении регенеративного процесса. Проведенные нами исследования показали возможность формирования ФПМ методом электроформования из растворов термодинамически несовместимых полимеров.

В эксперименте на лабораторных животных показана перспективность использования композиционных фторполимерных пьезоэлектрических мембран для лечения гнойных ран

Финансирование. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-03-00171.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОЖНЫХ ПОКРОВОВ

А.Ю. Тетерина, В.Э. Фетисова, В.С. Комлев
Научный руководитель – д.т.н., член-корреспондент РАН В.С. Комлев
Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН
119334, Россия, г. Москва, пр. Ленинский 49, victoria.phetisova@yandex.ru

Каждый год тысячам людей требуется лечение раневых дефектов кожного покрова. Это может быть осуществимо с помощью использования кожи или её искусственно созданных эквивалентов [1]. Последние исследования показали, что использование искусственных эквивалентов на основе природных полимеров наиболее эффективно, за счёт хорошей биологической совместимости, возможности изменения состава и высокой скорости резорбции [2]. Наиболее популярными биополимерами для медицинских изделий инженерии кожных покровов являются материалы на основе биополимера животного происхождения – коллагена. Несмотря на высокую биосовместимость, его широкое использование для регенерации кожных покровов затруднено рядом недостатков, в частности: сложность очистки и её дороговизна, возможность передачи инфекций и заболеваний. В связи с этими проблемами, в исследованиях всё чаще используют полимеры растительного происхождения; наиболее интересным полимером растительного происхождения является аль-

гинат натрия, поскольку он может образовывать прочные и пористые полимерные матрицы.

Однако для лечения дефектов кожных покровов часто недостаточно только создания матриц – требуется, чтобы матрикс имел также антибактериальный эффект. Для подобной функционализации матриц используются антибиотики, с возможностью пролонгированного высвобождения препарата из материала на основе альгината натрия [3].

В данной работе были созданы двуслойные материалы для замещения кожных покровов на основе альгината натрия. Верхний слой беспористый для предотвращения попадания загрязнения в раневую дефект; нижний слой высокопористый (до 98% пор) с размерами пор от 50 до 300 мкм. Исходную матрицу функционализировали для придания антибактериальных свойств использованием антибиотиков ванкомицина, линкомицина и цефотаксима в концентрациях от 5 до 50 мг/мл. У полученных материалов было изучено влияние включения препаратов на микроструктуру, а также биологические и антибактериальные свойства.

Список литературы

1. Lin H.Y., Chen H.H., Chang S.H., Ni T.S. *Pectin-chitosan-PVA nanofibrous scaffold made by electrospinning and its potential use as a skin tissue scaffold* // *J Biomater. Sci. Polym.*, 2013. – V.24. – P.470–484.
2. Wu S., Liu X., Yeung K.W.K. et al. *Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering*. // *Mater Sci. Eng. R Rep.*, 2014. – 80:1–36. – P.1–12.
3. Сенотов А.С., Фадеева И.С., Курсанова П.О., Фадеев Р.С., Просвирин А.А., Фесенко Н.И., Лекишвили М.В., Акатов В.С. *Разработка остеопластических материалов с высоким потенциалом биоинтеграции для ускоренной регенерации костной ткани* // *Медицинский академический журнал*, 2016. – Т.16. – №4. – С.35–36.

ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ БЕЗРЕАГЕНТНОЙ (ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ) ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТРУДНООКИСЛЯЕМЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

А.В. Уржумова

Научный руководитель – д.х.н., доцент В.В. Авдин

Южно-Уральский государственный университет
454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина 76, wik22@inbox.ru

Введение

Трудноокисляемые органические соединения наиболее опасны для окружающей среды, так как являются синтетическими и природная микрофлора к ним не адаптирована. К таким загрязнениям относятся гербициды и пестициды, цианиды, производные фенола, нефтепродукты и др. Их содержат в себе сточные воды коксохимических предприятий, текстильных фабрик (красильные цеха). Существующие способы очистки – сорбция, ионный обмен и мембранная очистка имеют существенные недостатки – они позволяют лишь очистить одну среду, загрязнив при этом другую.

Фотокаталитическая очистка является хоть и не широко распространенным на данный момент методом очистки сточных вод от трудноокисляемых загрязнений, но перспективным и глубоко изучаемой [1]. Фотокаталитическая очистка заключается в том, что органические вещества разлагаются на катализаторах под действием УФ облучения полностью до углекислого газа и воды, то есть природных веществ. Одной из основных задач фотокатализа сегодня является поиск решений адаптивирования фотокатализаторов для промышленного применения.

Методика эксперимента

Селикагель получали методом ионного обмена. Через колонку с катионитом (КУ-2-8) пропускали раствор силиката натрия Na_2SiO_3



Рис. 1. (1а) Гранулирование золя с помощью капельного введения в масло; (1б) Готовый смешанный фотокатализатор на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

различной концентрации в г/мл (0,70; 0,46; 0,35; 0,28; 0,23; 0,20; 0,18; 0,15) и в ходе ионообменной реакции получали золь кремниевой кислоты. В ходе эксперимента определено, что оптимальной концентрацией для получения стабильного золя является 0,28 г/мл.

Далее к полученному золю добавляли навеску из смешанного оксида $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, полученного по пероксидной методике [2]. Для равномерного распределения частиц в объеме золя, полученный раствор подвергали ультразвуковому воздействию в течение 30 минут УЗ-ванне. В дальнейшем гранулирование раствора золя кремниевой кислоты и фотокаталитически активных частиц $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ проводили методом капельного введения в масло (см. рис. 1а). Для формирования устойчивого геля частицы оставляли в масле на 24 часа. Полученные гелевые сферы отмывали от масла ацетоном и дистиллированной водой. Образцы высушивали при 100°C до постоянной массы (см. рис. 1б).

Изучение фотокаталитической активности полученных гранул проводили методом разложения метиленового синего в кварцевом реакторе под воздействием УФ (см. рис. 2). Время фотокаталитического теста составляло 1 час. Частота отбора проб 15 минут.

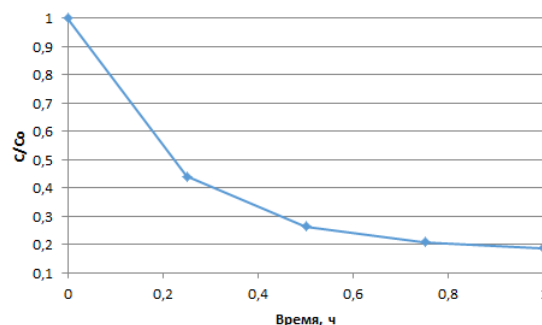


Рис. 2. Кинетика фоторазложения метиленового синего

Результаты

В ходе исследования был получен композитный гранулированный фотокатализатор на основе $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ с размером частиц 0,5+ см,

обладающий высокой фотокаталитической активностью. Выбранная технология получения композитных фотокатализаторов соответствует принципам «зелёной химии».

Список литературы

1. Chen Y., Tang X., Gao X., Zhang B., Luo Y., Yao X. // *Ceram. Int.*, 2019.– V.45.– P.15505–15513.
2. Krivtsov I., Ilkaev M., Avdin V., Khainakov S., Garcia J.R., Ordóñez S., Diaz E., Faba L. // *J. Colloid Interface Sci.*, 2015.– V.444.– P 87–96.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{La}$)

А.И. Хайруллина, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова
 Научный руководитель – д.х.н., профессор А.Ф. Дресвянников

Казанский национальный исследовательский технологический университет
 420015, Татарстан, г. Казань, ул. К. Маркса 68, alina17xaj@mail.ru

На сегодняшний день востребованными являются нанокompозиты на основе алюмоциркониевой оксидной системы, которым присуща стабилизация диоксида циркония тетрагональной модификации оксидами металлов II группы и редкоземельных элементов. Керамика на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, содержащая фазу t- ZrO_2 , характеризуется высокой трещиностойкостью, прочностью, твердостью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред [1–2], которые обуславливают ее применение в различных областях промышленности [2].

Важным аспектом для повышения физико-механических свойств керамики является стабилизация тетрагональной фазы оксида циркония [3–4], например, за счет снижения размеров частиц при введении модифицирующих веществ. Известно, что присутствие модифицирующих оксидов MgO и La_2O_3 , обеспечивает

стабилизацию тетрагональной фазы ZrO_2 при достаточно высоких температурах (1 100–1 600 °С).

Целью данного исследования являлось изучение способов соосаждения ионов Al(III), Zr(IV), Mg(II) и La(III) в условиях воздействия внешнего электрического поля в коаксиальном

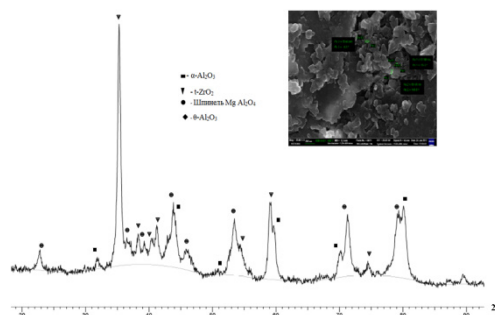


Рис. 1. Дифрактограмма и микрофотография системы 88% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-6% ZrO}_2\text{-6% MgO}$

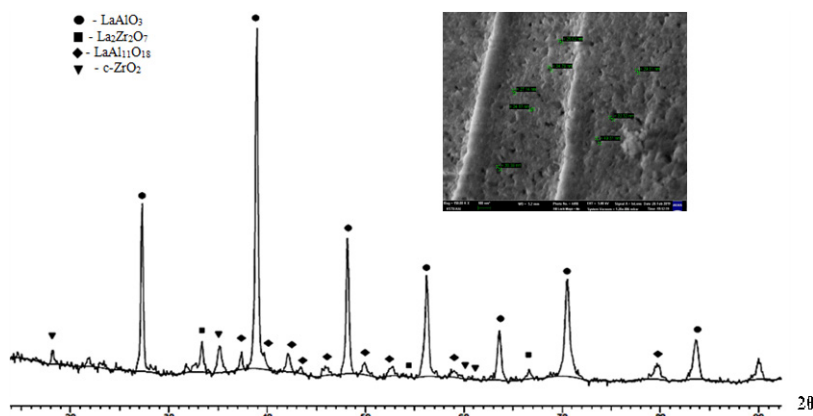


Рис. 2. Дифрактограмма и микрофотография системы 79% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-5% ZrO}_2\text{-3% MgO-13% La}_2\text{O}_3$

электролизере с растворимым анодом и существенно различающимися площадями катода и анода, а также оценка его влияния на физико-химические свойства и фазовые переходы.

При получении прекурсоров сложных оксидных систем на основе алюминия, модифицированных ионами Zr(IV), Mg(II) и La(III), в качестве электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0,5 моль/л. Регулирование содержания ZrO₂, MgO и La₂O₃ в составе оксидной системы обеспечивали за счет варьирования концентрации вводимого модификатора [5].

Показано, что введение хлорида магния (0,05–0,2 моль/л) в электролит, при получении оксидной системы Al₂O₃–ZrO₂–MgO, приводит к появлению в конечном продукте при температуре 1100 °С устойчивой фазы MgAl₂O₄, что способствует стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония даже при высокой темпе-

ратуре (1100–1600 °С). Для тройной оксидной системы Al₂O₃–ZrO₂–MgO форма частиц, близка к овальной с размером отдельных кристаллитов 20–60 нм (рис. 1).

Введение La³⁺ в оксидную систему Al₂O₃–ZrO₂–MgO путем добавления ионов La(III) в электролит, приводит к появлению в термообработанном продукте кубической фазы диоксида циркония, а также способствует формированию алюмината лантана LaAlO₃ и цирконата лантана La₂Zr₂O (рис. 2). В случае системы Al₂O₃–ZrO₂–MgO–La₂O₃ на поверхности частиц имеются поры с размером 25–60 нм.

Таким образом, метод, основанный на процессах анодного растворения Al, гидролиза ионов Al³⁺, Zr⁴⁺, Mg²⁺, La³⁺ позволяет в конечном итоге получать сложные оксидные системы Al₂O₃–ZrO₂–M_xO_y (где M=Mg, La) с размерами частиц 20–80 нм.

Список литературы

1. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И. // *Неорганические материалы*, 2009.– Т.45.– №3.– С.379–384.
2. Погребенков В.М., Ушакова Т.В., Андриец С.П., Горбатенко В.В. // *Огнеупоры и техническая керамика*, 2013.– №4–5.– С.28–34.
3. Mamivand M., Zaeem M.A., Kadiri H.E. // *Acta Mater*, 2014.– V.64.– P.208–219.
4. Dehestani M., Adolfsson E. // *Appl. Ceram. Technol.*, 2013.– V.10.– №1.– P.129–141.
5. Дресвянников А.Ф., Петрова Е.В., Хайруллина А.И. // *Неорганические материалы*, 2019.– Т.55.– №3.– С.264–270.

КОНТРОЛИРУЕМОЕ ВЫСВОБОЖДЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОГЕЛЕЙ И НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Е.А. Хан

Научный руководитель – к.х.н., доцент П.С. Постников

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, tpu@tpu.ru

Среди множества областей применения нанотехнологий в области медицины и биологии технология наночастиц (NP) является наиболее быстро растущей и демонстрирует значительные перспективы на будущее. Так наночастицы могут быть применены для адресной доставки лекарств, в том числе белковых и полинуклеотидных веществ; в фотодинамической терапии и термическом разрушении опухолей, а также в протезировании [1].

Поверхностный плазмонный резонанс (SPR) является наиболее отличительным оптическим свойством металлических наноча-

стиц. SPR состоит из коллективных колебаний электронов проводимости внутри наночастиц. Избыток заряда, возникающего на поверхности из-за движения электронов, действует как восстанавливающая сила. Затухание движения электронов, главным образом, происходит из-за взаимодействия электронов с атомными ядрами и поверхностью наночастиц. Система ведет себя как затухающий генератор с резонансной частотой, которая для большинства переходных металлов находится в ультрафиолетовой части спектра [2].

Цель исследований: получить гидрогели с наночастицами золота для использования в биомедицинских целях.

В качестве основного компонента гидрогелей использовался альгинат. Альгинат представляет собой природный полисахарид, проявляющий превосходную биосовместимость и биоразлагаемость, имеющий множество различных применений в области биомедицины.

Для получения наночастиц золота использовался цитратный метод [3]. 20 мг тетрахлоаурата (III) водорода растворяли в воде при температуре 150 °С с подключенным обратным холодильником при постоянном перемешивании в течение 20 минут. Далее к раствору добавляли в зависимости от размера наночастиц определенное количество 1 % по массе раствора цитрата натрия. Соотношение количества добавленного цитрата натрия с диаметром наночастиц и цветом раствора подобрано согласно литературе [3]. После кипячения в течение 10 минут раствор наночастиц золота резко охлаждали на водяной бане. Данный этап позволяет стабилизировать наночастицы.

Анализ размера полученных наночастиц проводили с помощью УФ-спектрофотометра Agilent Cary 60.

Коллоидный раствор наносфер золота диаметром 20 нм обладает интенсивной полосой

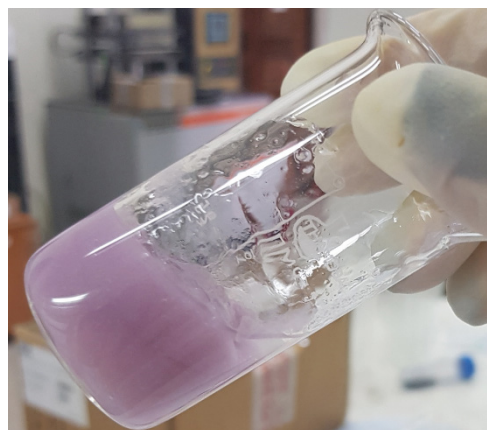


Рис. 1. Гидрогель на основе альгината с добавлением наночастиц золота 20 нм

поглощения ультрафиолетово-видимого света с максимумом в 525 нм, характерным для их глубокого красного цвета. Согласно данным литературы [3] мы подтвердили размер наночастиц.

Для образования гидрогеля хитозан растворили в 1 %-ной уксусной кислоте. Далее приготовили раствор альгината натрия с концентрацией 40 мг/мл. С помощью погружного гомогенизатора тщательно перемешивали две смеси с добавлением раствора наночастиц золота. Хлорид кальция с концентрацией 40 мг/мл внесли для «сшивания» компонентов [4]. Пример гидрогеля с наночастицами золота 20 нм приведены на рисунке 1.

Список литературы

1. Xiaoying Zhang. *Gold Nanoparticles: Recent Advances in the Biomedical Applications / Cell Biochemistry and Biophysics*, 2015.– V.72(3).– P.771–775.
2. Garcia M.A., de la Venta J., Crespo P., Llopis J. *Surface plasmon resonance of capped Au nanoparticles / Physical Review B*, 2005.– V.72(24).
3. Frens G., *Kolloid Z. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspension / Natural Physical Science*, 2017.– V.102.– P.1186–1194.
4. Tentor F.R., de Oliveirac J.H., Scariot D.B. *Scaffolds based on chitosan/pectin thermosensitive hydrogels containing gold nanoparticles / Int. Jour. of Biol. Macromol.*, 2017.– V.102.– P.1186–1194.

СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Ag–Fe

В.Р. Чжоу¹, О.В. Бакина, Л.Б. Наумова¹
Научный руководитель – к.х.н., н.с. Л.Б. Наумова

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ovbakina@ispms.tsc.ru

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, г. Томск, пр. Академический 2/4, ovbakina@ispms.tsc.ru

Введение

Синтез биметаллических наночастиц с контролируемой морфологией, таких как ядро-оболочка, янус-наночастицы, гетероструктуры в настоящее время привлекает внимание благодаря их уникальным свойствам. Особый интерес проявляется к биметаллическим наночастицам, в т.ч. из несмешивающихся или ограниченно смешивающихся металлов, который обусловлен возможным проявлением новых свойств, в т.ч. антибактериальных [1]. Действие наночастиц серебра обусловлено его способностью изменять метаболизм микроорганизмов, в основном, взаимодействуя с ферментами. Однако серебро обладает отрицательным зарядом, цито- и генотоксичностью. Соединение серебра с биометаллами в одну частицу при наличии синергетического эффекта является перспективным подходом для создания новых антибактериальных агентов.

Методика эксперимента

В данной работе были получены наночастицы Fe–Ag методом электрического взрыва железной и серебряной проволок в атмосфере аргона. Установлены морфология и размер на-

ночастиц (JEOL 2000FX, JEM, Japan) и их агломератов (CPS Disc Instruments, USA), структурно-фазовый состав (Shimadzu XRD 6000). Для определения среднего размера наночастиц, по данным электронной микроскопии строились гистограммы распределения частиц по размерам. Антибактериальную активность определяли стандартным методом серийных микроразведений.

Результаты и обсуждение

Электрический взрыв проволок перспективен для решения научных задач связанных с синтезом и исследованием свойств новых видов наночастиц, включая биметаллические наночастицы [2]. На рисунке 1а приведены ПЭМ-изображения биметаллических наночастиц Fe/Ag. Частицы имеют сферическую форму со средним размером частиц 72 нм. По данным энергодисперсионного анализа, металлы распределены по наночастицам неравномерно. Наблюдается формирование наночастиц с четким разделением металлических компонентов внутри частиц. Синтезированные наночастицы обладают положительным дзета-потенциалом около 28 мВ при pH 7,2. По данным рентенофазового анализа

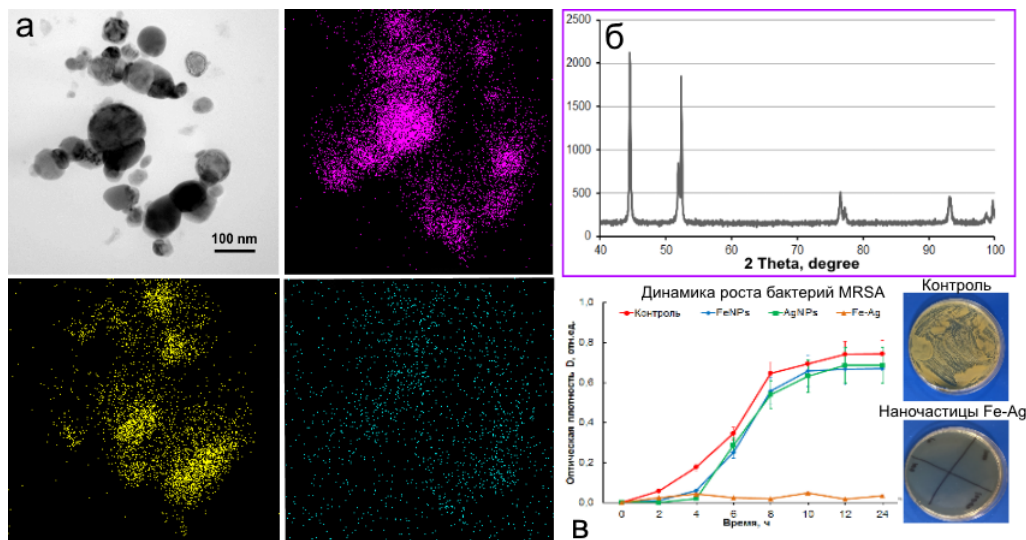


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а), рентгенограмма (б) и антибактериальная активность наночастиц Fe–Ag

наночастицы содержат фазы серебра и железа (рис. 1б).

Синтезированные наночастицы обладают высокой антимикробной активностью (рис. 1в), связанной прежде всего с электрохимическими свойствами металлов. Известно, что железо с серебром образуют гальваническую пару, которая способствует растворению железа и образованию ионов Fe^{2+} . Кроме того, оксигидроксиды железа играют важную роль при дезактивации бактерий и вирусов благодаря электростатиче-

скому воздействию. Поэтому мы предполагаем, что не только наночастицы серебра, но и ионы железа Fe^{2+} ответственны за высокую антибактериальную активность биметаллических наночастиц Fe–Ag. Значения МИК для биметаллических частиц Fe–Ag составило 15,6 мкг/мл.

Наночастицы Fe–Ag представляют собой перспективный материал для передовых технологий антимикробной защиты и борьбы с резистентными штаммами микроорганизмов.

Список литературы

1. Glazkova E.A., Bakina O.V., Lerner M.I., Pervikov A.V. // *Recent patents on nanotechnology*, 2018. – V.12. – №2. – P.132–142.
2. Pervikov A.V., Suliz K.V., Lerner M.I. // *Powder Technology*, 2020. – V.360. – P.855–862.

ПРОДУКТЫ СГОРАНИЯ СМЕСИ НАНОПОРОШКА АЛЮМИНИЯ С ПЕНТАОКСИДОМ ВАНАДИЯ В ВОЗДУХЕ

А.О. Чудинова

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор А.П. Ильин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, chudinova.1509@mail.ru

Нитриды, карбиды и др. представляют собой интересные материалы с точки зрения электронных, тепловых и магнитных свойств. Поэтому нитриды переходных металлов имеют большой потенциал применения во многих областях [1, 2]. Нитриды и карбиды металлов (TiN, WC) используются в качестве твердых и коррозионностойких материалов, а нитриды бора и кремния используют в качестве огнеупорных материалов. Однако нитрид ванадия (VN) среди всех нитридов проявляет высокую твердость, отличную износостойкость, высокую электро- и теплопроводность, коррозионную стойкость [3].

Было предложено большое количество методов получения нитрида ванадия, такие как прямая реакция металлического ванадия и азота при повышенной температуре, механохимический синтез в атмосфере азота под давлением. В промышленном производстве нитрид ванадия (VN) получают в больших масштабах с помощью процесса карбонитротермического восстановления.

В работе был получен нитрид ванадия (VN) синтезом сжигания в воздухе смеси нанопорошка алюминия (НПА) с пентаоксидом ванадия (V_2O_5). Процесс сжигания представляет тепловую волну, которая проходит через всю навеску.

Температура достигает 2 000–4 000 °С во фронте горения тепловой волны.

Для выполнения качественного фазового анализа использовали дифрактометр «Дифрей-401» с излучением рентгеновской трубки $Fe_{K\alpha} = 0,193$ нм. Исходные промышленные порошки металлов (НПА Al, V_2O_5) диагностировали с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) для определения скорости окисления и степени превращения при определенных температурах.

В полученном продукте сгорания была идентифицирована кристаллическая фаза нитрида ванадия (VN). В продуктах сгорания смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия, согласно рентгенофазовому анализу, выход достигает VN=61 отн. %.

Процесс горения смеси нанопорошка алюминия с пентаоксидом ванадия имел особенность: в случае конической формы навески нитриды не образовались из-за резкого увеличения температуры и скорости горения. Изменение навески в форме ленты послужило сохранению нитрида ванадия, так как снижались скорость горения и температура.

Способ получения нитрида ванадия синтезом сжигания в воздухе смесей нанопорошка

алюминия с пентаоксидом ванадия не требует сложного оборудования. Синтез получения нитридов основан на связывании азота воздуха в присутствии кислорода при атмосферном дав-

лении. Кристаллическая фаза нитрида ванадия в конечных продуктах сгорания содержит максимальный выход $VN=61$ отн. %.

Список литературы

1. *Synthesis, electron transport properties of transition metal nitrides and applications* / R.S. Ningthoujam, N.S. Gajbhiye // *Progress in Materials Science*, 2015. – V.70. – P.50–154.
2. *Ternary nitrides: a rapidly growing class of new materials* / F.J. DiSalvo, S.J. Clarke // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1996. – V.1. – P.241–249.
3. *Synthesis, structure, thermal, transport and magnetic properties of VN ceramics* / S. Huber, O. Jankovsky, D. Sedmidubsky, J. Luxa // *Ceramics International*, 2016. – №42(16). – P.18779–18784.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОЙ ЗАГРУЗКИ МИКРОЧАСТИЦ ДЕКСАМЕТАЗОНОМ И БСА-ФИТЦ ДЛЯ АДРЕСНОЙ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВ

Е.А. Чудинова, М.А. Сурменова, А.С. Прядко
Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. М.А. Сурменова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, e_chudinova93@mail.ru

Одной из существенных проблем в современной биомедицине является непродолжительное нахождение многих лекарственных средств в организме. Данная задача может быть решена путем микрокапсулирования, обеспечивающего преобразование жидкости в твердые вещества, изменение коллоидных и поверхностных свойств, а также контроль характеристик высвобождения, в частности – пролонгированный выход лекарственного средства [1–2].

Настоящая работа посвящена определению эффективности загрузки частиц противовоспалительным препаратом дексаметазоном и модельным белком БСА-ФИТЦ.

В качестве ядер для капсул послужили микрочастицы кальций карбоната ($CaCO_3$), позволяющие значительно увеличить сорбционную способность загружаемых компонентов. Формирование оболочки ядер осуществлялось методом послойной адсорбции противоположно заряженных полимеров – полиалиламина гидрохлорида (ПАН) и полистиролсульфоната натрия (PSS).

Образующиеся в результате синтеза микрокапсулы с дексаметазоном и БСА-ФИТЦ имеют сферическую форму диаметром $1,16 \pm 0,06$ μm и $0,79 \pm 0,32$ μm , соответственно (рис. 1).

Контроль знака заряда при послойной адсорбции осуществлялся измерением зета-потенци-

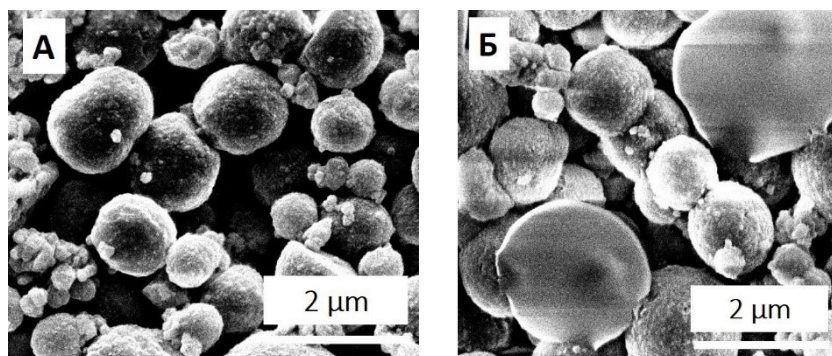


Рис. 1. СЭМ-изображения капсул, синтезированных с дексаметазоном (А) и БСА-ФИТЦ (Б)

ала препарата и белка методом динамического рассеяния света (Malvern Zetasizer Nano ZS) при нанесении каждого слоя (табл. 1).

Методом УФ спектроскопии (Cary 300 Bio UV-Vis-spectrophotometer, Varian) были определены концентрации дексаметазона и БСА-ФИТЦ в эталонном растворе и в супернатанте после синтеза ядра, что позволило определить эффективную загрузку для препарата и модельного белка как 36 и 48 %, соответственно.

Идентификация химических связей осуществлялась методом ИК спектроскопии (Vertex 70, Bruker). Анализ показал наличие C–H, C–O, O–H, O–C–O, C=O связей. Стоит отметить, что полосы адсорбции при 876, 745 и 1450 см⁻¹ являлись характерными полосами CaCO₃.

Таким образом, проведен ряд исследований по характеризации микрокапсул с противовоспалительным препаратом дексаметазон и модельным белком БСА-ФИТЦ, оценена эффективность их загрузки. Представленные результаты

Список литературы

1. Yashchenok A.M., Jose J., Trochet P., Sukhorukov G.B., Gorin D.A. // *Journal of biophotonics*, 2016. – V.9. – №8. – P.792–799.
2. Volodkin D. // *Advances in colloid and interface science*, 2014. – V.207. – P.306–324.

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФИДА ЦИНКА В СРЕДЕ n-АЛКАНОВ

М.И. Чуркин, Л.В. Затонская

Научный руководитель – к.х.н., доцент Е.П. Харнутова

Алтайский государственный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61, harnutova@chem.asu.ru

Сульфиды – соединения металлов с серой – являются важными в практическом отношении классов неорганических соединений. Сульфиды как полупроводниковые соединения широко используются в радиоэлектронике, телемеханике, вычислительной и измерительной технике, электрооптике, атомной энергетике и т.д. [1].

В частности, к полупроводниковым материалам относится сульфид цинка. Его применяют, например, в полупроводниковых лазерах, а также в качестве люминофора. Сульфид цинка, легированный серебром служит для производства экранов; легированный медью – при изготовлении светящихся табло, панелей.

В настоящее время физические и химические свойства, а также кристаллическое строение сульфидов уже изучены.

Таблица 1. Зета-потенциал капсул с дексаметазоном и БСА-ФИТЦ

Нанесенный слой	Зета-потенциал, мВ	
	Дексаметазон	БСА-ФИТЦ
Ядро CaCO ₃	-17,61±1,56	-16,17±1,43
PAH ₁	10,32±1,1	12,9±1,2
PSS ₂	-17,14±1,52	-10,4±1,12
PAH ₃	7,72±0,85 мВ	7,31±0,82
PSS ₄	-16,84±1,46	-17,62±1,56
PAH ₅	7,34±0,82 мВ	-2,52±0,28
PSS ₆	-17,7±1,58	-18±1,6

дают основание полагать о возможности дальнейшего использования полученных капсул для разработки систем доставки лекарств.

Авторы выражают благодарность профессору М. Эппле, Р.А. Сурменеву, В. Соколовой и С. Букерша за помощь в проведении экспериментов, а также А. Тимину за консультирование по вопросам синтеза микрокапсул.

Легко осуществимы и разработаны методы получения сульфидов их водных сред, зачастую приводящие к получению аморфных соединений. По этой причине современная технология получения кристаллических люминофорных материалов связано с переводом их в расплавленное состояние или с газовыми транспортными реакциями при повышенных температурах. Сульфиды как соли слабой кислоты подвержены гидролизу и поэтому их осадки при получении из водных растворов могут содержать продукты гидролиза и кристаллизационную воду.

В связи с этим представляет интерес применение неводных растворителей для синтеза кристаллических сульфидов.

В работе [2] предлагается метод синтеза сульфидов металлов в органических растворителях. Метод заключается в получении сульфи-

Таблица 1. Выход продукта и условия синтеза ZnS

Реагент	Температура, °С	Время, ч	Выход сульфида, %
Zn(OH) ₂	150	8	23
Zn(OH) ₂	174,1	8	76
Zn(CH ₃ COO) ₂	150	8	33
Zn(CH ₃ COO) ₂	174,1	8	92
Zn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	150	8	62
Zn(C ₇ H ₁₅ COO) ₂	174,1	8	95

дов металлов в среде n-алканов – жидких предельных углеводородов. Специфичность метода состоит в том, что органический растворитель является одним из реагентов, а не только средой. Принцип метода заключается в параллельном получении сероводорода при реакции серы с органическим растворителем и синтезом сульфида металла.

В настоящей работе изучена возможность получения сульфида цинка в среде n-алканов.

Установка для синтеза состоит из круглодонной колбы и обратного холодильника. Процесс проводят при температуре кипения органического растворителя, при этом обеспечивается постоянство температуры синтеза и аккуратное перемешивание.

В данной работе синтезирован сульфид цинка (II) в среде органических растворителей (табл. 1). Серу и металлосодержащее соединение берут в стехиометрическом соотношении. Синтез проводят в течении 8 часов, при температуре

кипения органического растворителя. При использовании гидроксида цинка и ацетата цинка в качестве исходных металлосодержащих соединений – синтез протекает в гетерогенной среде.

Для проведения синтеза в гетерогенной среде целесообразно использовать растворимую в предельных углеводородах соль октановой кислоты – каприлат цинка. Растворимость каприлата цинка, например, в n-декане при температуре 174,1 °С составляет 3,87 г/100 г растворителя [3]. При проведении синтеза в гомогенной среде увеличивается выход целевого продукта (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ образцов сульфида цинка показал получение кристаллической модификации сульфида цинка гексагональной сингонии. Сульфиды имеют фактически стехиометрический состав, о чем свидетельствуют данные химического анализа. Содержание цинка в образце 66,8 % масс., серы – 32,7 % масс. Мольное отношение Zn : S составляет 1 : 0,9.

Список литературы

1. Самсонов Г.В., Дроздова С.В. Сульфиды. – М: Металлургия, 1972. – 5 с.
2. Ирхина (Харнutowa) Е.П. Дисс. ... канд. хим. наук. – Барнаул: Алтайский госуниверситет, 2000. – 161 с.
3. Перов Э.И., Ильина Е.Г., Ирхина (Харнutowa) Е.П., Гончарова И.В. // Журн. координ. химии, 1996. – Т.22. – №10. – С.747–753.

ИОНООБМЕННАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ КАК МЕТОД СИНТЕЗА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ CdS–PbS

Н.А. Чуфарова, О.А. Гинтер, Л.Н. Маскаева

Научный руководитель – к.х.н., старший преподаватель Н.А.Чуфарова

*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, Россия, г. Екатеринбург, ул. Мира 19, natal-ku8@yandex.ru*

Ионообменные процессы, представляющие собой стехиометрическое замещение разноионных ионов между двумя контактирующими фазами, нашли широкие практические применения во многих отраслях науки и техники, в том числе, в тонкопленочной технологии.

Принято считать, что механизм ионообменных процессов, протекающих на поверхности твердой фазы, предполагает мгновенное полное превращение исходной твердой фазы в конечную, исключая, таким образом, возможность существования переходных фаз на основе соответствующих соединений. Но, несмотря на это, на кафедре физической и коллоидной химии Уральского Федерального университета метод был успешно апробирован при получении твердых растворов на межфазных границах $PbSe/Sn^{2+}_{p-p}$, $PbSe_{тв}/Hg^{2+}_{p-p}$, $PbS_{тв}/Ag^{+}_{p-p}$, $PbS_{тв}/Sn^{2+}_{p-p}$, $CdS_{тв}/Pb^{2+}_{p-p}$, $PbS_{тв}/Cd^{2+}_{p-p}$ – перспективных материалов микроэлектроники.

Твердые растворы системы CdS–PbS представляют потенциальный интерес в качестве преобразователей солнечного излучения благодаря возможности управления их полупроводниковыми свойствами при изменении состава. Однако, сульфиды свинца и кадмия ограниченно растворимы [1] и могут образовывать твердые растворы с малой долей замещающего компонента (порядка нескольких процентов) даже при повышенных температурах.

Целью данной работы было получение твердых растворов $Cd_xPb_{1-x}S$ путем ионного обмена, заключающегося в выдерживании тонкой пленки сульфида кадмия, в водном растворе ацетата свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2$.

Оптимальные условия синтеза выбирали, согласно подходу, представленному в [2]. На основании термодинамической оценки вероятности ионообменной реакции на границе «тонкая пленка CdS – водный раствор соли свинца» был выбран раствор, в который не включались дополнительные лиганды.

Пленки сульфида кадмия получались путем гидрохимического осаждения из реакционной

смеси, содержащей соль кадмия ($Cd(C_2H_3O_2)_2$), халькогенизатор, цитрат натрия и раствор гидроксида аммония для регулирования скорости реакции и pH раствора. Процесс проводили при температуре 80 °С в течение 90 минут. Полученные в итоге тонкие пленки, толщиной около 300 нм выдерживались в растворе ацетата свинца $Pb(C_2H_3O_2)_2$ [0,04 М], при этом температура варьировалась от 80 до 95 °С, а время контакта от 60 до 540 мин.

Полученные образцы исследовались с применением современных аналитических методов: рентгеновской дифракции, EDX анализа, растровой электронной микроскопии, РФЭ спектроскопии.

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что происходит трансформация сферических частиц пленки сульфида кадмия, в зерна с выраженной огранкой, размером 30–200 нм, что косвенно свидетельствует об образовании твердого раствора на базе сульфида свинца. При этом, согласно результатам элементного анализа образцов, рост температуры и продолжительности контакта слоя CdS с раствором привели к накоплению свинца в пленке и убыли в ней кадмия. Максимальная установленная концентрация свинца в пленке CdS была достигнута путем выдержки пленки сульфида кадмия в водном растворе ацетата свинца при температуре 368 К в течение 540 минут и составила 38,48 ат.%. При этом, содержание кадмия в составе твердого раствора $Cd_xPb_{1-x}S$, по данным рентгено-фазового анализа, составило $31,1 \pm 0,3$ ат. %.

С использованием метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследован сам процесс диффузии в структуру пленки CdS, а величина эффективного коэффициента диффузии свинца в процессе ионообменной трансформации сульфида кадмия при контакте с ионообменным раствором, рассчитанная экспериментально, составила $(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-15}$ см²/с при 368 К.

Список литературы

1. Bethke P.M., Barton P.B. // *Amer. Miner.*, 1971.– V.56.– №11–12.– P.2034–2039.
2. Маскаева Л.Н., Смирнова З.И., Марков В.Ф. // *Известия Академии наук. Серия химическая*, 2014.– №7.– С.1515–1522.

РЕАЛИЗАЦИЯ УПРАВЛЯЕМОЙ ИОННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТИ В НАНОПОРИСТЫХ МЕМБРАНАХ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ

М.А. Щуркина¹, А.С. Вяткин², Е.В. Михлина²
 Научный руководитель – д.ф.-м.н. И.И. Рыжков^{1,2}

¹Сибирский Федеральный университет
 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79

²Институт вычислительного моделирования СО РАН
 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок 50-44, margo.shurkina@yandex.ru

Исследование керамических мембран является одним из важных направлений в химической технологии. Такие мембраны применяются для разделения жидких смесей в химической, фармацевтической, топливно-энергетической и пищевой отраслях промышленности [1]. Наиболее важное применение керамических мембран – очистка и опреснение воды. Они отличаются высокой механической прочностью, химической, биологической и термической стабильностью, продолжительным сроком службы [2]. В работе [3] авторами предложен новый тип керамических мембран на основе нановолокон оксида алюминия (Nafen) диаметром 10 нм, покрытых слоем углерода толщиной порядка 2 нм. В работе [4] было показано, что изменение потен-

циала проводящей поверхности мембраны позволяет обратимо переключать ее селективность с катиона на анион.

Данная работа посвящена исследованию управляемого транспорта ионов в мембранах из нановолокон Nafen, покрытых проводящим углеродным слоем, а также мембран из пористого анодного оксида алюминия с углеродным покрытием (ПАОА, см. рис. 1а). В экспериментальной установке (рис. 1б) селективность мембраны исследовалась путем измерения мембранного потенциала при нулевом токе. Последний возникает между резервуарами с различными концентрациями соли, разделяемыми мембраной (использовались водные растворы KCl 1 мМ и 10 мМ). Подача потенциала на мембрану

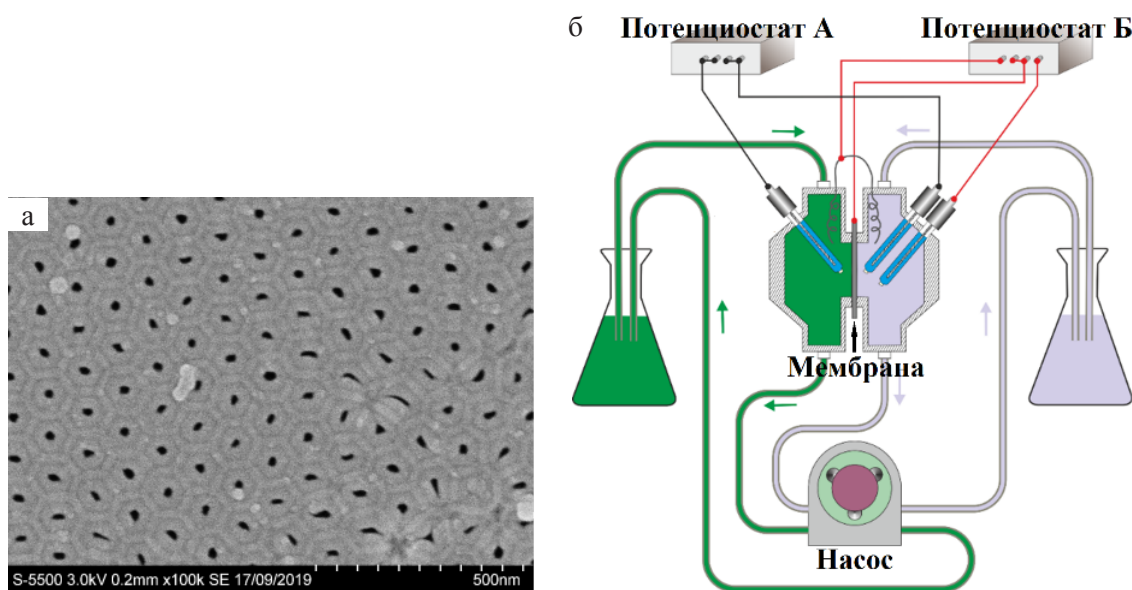


Рис. 1. (а) РЭМ изображение ПАОА мембраны с углеродными нанотрубками внутри пор, (б) Схема экспериментальной установки

с целью изменения ее заряда и, соответственно, селективных свойств, проводилась с помощью потенциостата Р-20Х (Элинс, Россия) относительно электрода сравнения 4,2 М Ag/AgCl. В качестве вспомогательного электрода использовались платиновая проволока, углеродные трубки на подложке из ПТФЭ или газодиффузионный электрод, представляющий собой смесь сажи марки СН600 (техуглерод производства ООО «Омсктехуглерод») с ПТФЭ (60 % масс). Различные типы вспомогательных электродов изучались с целью выбора оптимального варианта с точки зрения химической и механической стабильности, величины потенциала и уровня помех. Показано, что в области потенциалов от –600 до +600 мВ на мембране диапазон изменения потенциала на вспомогательном электроде

уменьшается в ряду платина – углеродные нанотрубки на ПТФЭ – сажа с ПТФЭ. В то же время, наименьшая величина помех наблюдалась на платиновом электроде, который в итоге был выбран в качестве вспомогательного.

На основе измерений мембранного потенциала было показано, что изменение потенциала мембран Nafen и ПАОА с углеродным покрытием с положительного на отрицательный относительно 4,2 М Ag/AgCl приводит к смене селективности с аниона на катион.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №18-38-20046 мол_а_вед. Физико-химический анализ материалов был выполнен в Центре коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И., Иванчев С.С., Ярославцев А.Б. // *Российские нанотехнологии*, 2008.– Т.3.– №11–12.– С.67–99.
2. Hofs B., Ogier J., Vries D., Beerendonk E.F., Cornelissen E.R. // *Separation and Purification Technology*, 2011.– V.79.– №3.– P.365–374.
3. Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Bykanova V.V., Shiverskiy A.V., Simunin M.M., Parfenov V.A., Ryzhkov I.I. // *Advanced Engineering Materials*, 2017.– V.19.– №11.– 1700244.
4. Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Симунин М.М., Рыжков И.И. // *Мембраны и мембранные технологии*, 2018.– Т.8.– №3.– С.157–165.

СИНТЕЗ И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ/(Zn, Cu)S : Eu³⁺

О.В. Юношева

Научный руководитель – д.х.н., профессор В.П. Смагин

Алтайский государственный университет
656049, Россия, г. Барнаул, пр. Ленина 61, unoshevaolga@gmail.com

Полупроводники группы А(II)В(VI) привлекают внимание исследователей в связи с широким практическим применением [1, 2]. Массивный сульфид цинка, его композиции и наноструктуры на его основе применяются в медицине, оптоэлектронике, лазерной технике. Легированием сульфида цинка получают композиции, люминесцирующие в различных областях видимого диапазона электромагнитного спектра [3, 4]. Возбуждение люминесценции ZnS связано с межзонными переходами электронов и поглощением энергии примесными центрами. Для описания люминесценции применяются модели Шёна-Клазенса, Ламбе-Клика, Вильямса-Пренера [5].

Цель данной работы заключалась в изучении фотолюминесценции наноразмерных частиц (Zn, Cu)S : Eu³⁺, синтезированных взаимодействием трифторацетатов цинка, меди и европия с тиацетамидом в процессе получения композиций ПММА/(Zn, Cu)S : Eu³⁺.

На начальной стадии синтеза получены коллоидные растворы частиц (Zn, Cu)S : Eu³⁺ в среде метилметакрилата (ММА). В стеклообразное состояние коллоидные растворы переведены полимеризацией ММА в блоке в присутствии перекиси бензоила, как это описано в работах [6, 7]. В результате синтезированы оптически прозрачные полимерные композиции ПММА/ZnS и ПММА/(Zn, Cu)S : Eu³⁺.

В спектре люминесценции композиции ПММА/ZnS ($\lambda_B = 360$ нм, СМ 2203 «Solar») зарегистрирована сложная полоса с максимумами отдельных компонент 375 нм, 429 нм и 450 нм. Её структура и неоднородное уширение связаны с незавершенностью кристаллической структуры ZnS в ядрах коллоидных частиц, их дисперсностью, влиянием аморфной полимерной матрицы.

Максимум длинноволновой полосы люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu)S ($\lambda_B = 360$ нм) незначительно смещен в коротковолновую часть спектра. С увеличением концентрации ионов меди от $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л полимеризуемой смеси он смещается в область длин волн 450 нм.

В спектрах люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu)S:Eu³⁺ при длинах волн <500 нм зарегистрирована широкая сложная полоса, связанная с рекомбинационной люминесценцией (Zn, Cu)S, и набор узких полос люминесценции ионов Eu³⁺ при длинах волн >550 нм (рисунок). Общий вид длинноволновой части спектра соответствует спектрам люминесценции

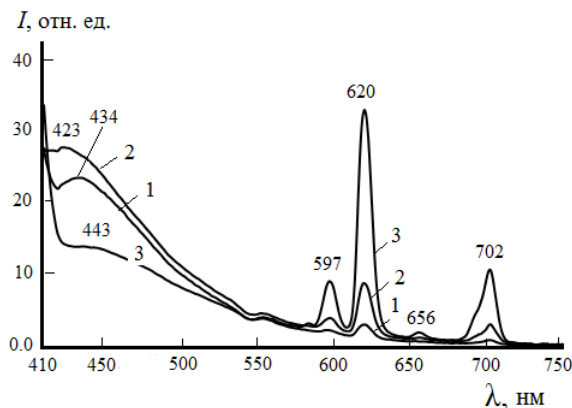


Рис. 1. Спектры люминесценции композиций ПММА/(Zn, Cu)S:Eu³⁺ при концентрации ионов Eu³⁺, равной (λ_B , нм): 1 – $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (370); 2 – $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (360); 3 – $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (370), $C_{Zn} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $C_{Cu} = 1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л композиции композиций ПММА/ZnS:Eu(III), ПММА/EuL₃ и спектрам комплексных солей европия, примененных в качестве прекурсоров [8]. Узкие полосы люминесценции связаны с ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{1,2,3,4}$ переходами $4f$ -электронов ионов Eu³⁺. Наиболее интенсивной из них является полоса ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ электронного перехода. Ее максимум расположен в области 620 нм.

Список литературы

1. Морозова Н.К., Кузнецов В.А. Сульфид цинка / под ред. М.В. Фока.– М.: Наука, 1987.– 200 с.
2. Хайрутдинов Р.Ф. // Успехи химии, 1998.– Т.67.– №2.– С.125–139.
3. Sadeghi S., Kumar B.G., Melikov R. et al. // Optica, 2018.– V.5.– №7.– P.793–802.
4. Vineeshkumar T.V., Rithesh Raj D., Prasanth S. et al. // Opt. Mater., 2016.– №58.– P.128–135.
5. Saluja J.K., Parganiha Y., Tiwari et al. Optik., 2016.– V.127.– №19.– P.7958.
6. Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С. // ФТП, 2018.– Т.52.– №8.– С.891–895.
7. Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С. // Неорганические материалы, 2018.– Т.54.– №2.– С.115–123.
8. Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Изд-во Алт. унта, Барнаул (2014).– 258 с.– <http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдиев К.Ж.	597	Багдасарян Н.С.	345
Абдраймова М.Р.	33, 125	Баданов К.И.	572
Абдулла А.Б.	31	Бадараев А.Д.	42
Абдырахманова А.Т.	459	Бадмажапова Е.А.	161
Абишева Н.Б.	33	Бадретдинова В.Т.	245
Аверкиев А.А.	632	Баев Д.С.	156
Азимбаева Г.Е.	469, 473	Байтеряков В.С.	571
Азимова Г.Р.	34	Бакина О.В.	637, 673
Айтбекова Д.Е.	337	Бакланова Ю.Ю.	423
Айтмагамбетова А.Ж.	633	Баклашкина К.А.	347
Акберова Т.Б.	35	Балалаева А.И.	154
Акжолтай А.Н.	49	Балпанова Н.Ж.	337
Акимов А.С.	553	Балтачева С.А.	172
Акимченко И.О.	554	Бальжанова А.Т.	348
Аксютин И.И.	36	Баранова К.А.	132
Алашева У.Р.	634	Баранов Д.Е.	402
Алексеева А.С.	607	Бархатова В.Н.	349, 351
Алексеева М.Н.	607	Баширова Г.М.	593
Алексеев А.С.	623	Бейсенов Д.	557
Алексеев Д.В.	38	Беккер Г.В.	302
Алексеев Р.О.	121	Белинская Н.С.	352, 388
Аленичева К.А.	241	Белозерцева М.А.	162
Алескерова З.Ф.	34	Белозерцева Н.Е.	348, 409, 416
Алиев А.	407	Белоцерковский В.А.	246
Алиева М.Р.	177	Белый А.С.	372
Алтынов А.А.	339, 345, 356, 358, 412	Белякова Е.О.	43
Амансарыев А.Б.	407	Беляцкий М.К.	188
Андреев С.В.	278	Бендре Ю.В.	79
Андриянова А.Н.	555	Бердникова А.А.	353, 355
Андрюкова Д.Г.	300	Беспалов А.В.	657
Анель Мурат	608	Бессонов Г.М.	44
Анимица И.Е.	48	Бешагина Е.В.	353
Анохина И.А.	48	Благодатских Я.Ю.	470
Антишин Д.В.	157	Блохин Д.С.	328
Антонкин Н.С.	159	Бобков А.Г.	558
Антонова Ю.О.	243	Боброва А.В.	223
Аркенова С.Б.	340	Бобров П.С.	163
Арнт О.В.	49	Богданов И.А.	339, 356, 383, 385, 387, 391, 393
Аронбаев С.Д.	260	Богословский В.М.	636
Артемова А.О.	160, 230	Бойцова Е.Л.	442
Артемьева Ж.Н.	341	Боломатова А.В.	303
Асеева Н.В.	301	Боровой В.Ю.	45, 62
Астафьев О.Н.	39	Борова Н.А.	47
Ауелбекова А.Ж.	244	Борунова Е.Б.	293
Аунг Тху Наинг	40	Бочарова К.Е.	247
Афанасьева А.Д.	343	Бояндин А.Н.	630
Аязбекова А.А.	344	Братишко К.А.	305
Әбдікерім М.С.	469	Бузина А.Ф.	48
Багадилов Э.К.	597	Буйко Е.Е.	305, 306
Багдасарян Г.С.	422	Булавченко А.И.	296

Бунаев А.А.	357	Ганина А.А.	361
Бурлаченко А.С.	307	Гарипов Р.М.	584
Бурлуцкий Н.П.	165	Гарсия Серпас К.Э.	362
Бурмицкий А.А.	655	Гафаров Р.Е.	148
Бурыхина Е.С.	460	Гашевская А.С.	267
Буслович Д.Г.	559	Гераскевич А.В.	250
Бутько А.О.	609	Гетманская В.В.	65
Быкова В.В.	360	Гинтер О.А.	678
Быкова М.В.	461	Гицеско Д.С.	561
Быков Р.А.	358	Голдобина С.С.	190
Быстрицкая Д.А.	52	Голинский Д.В.	372
Валеева А.Р.	564	Головин М.С.	66
Валынкина В.С.	248	Голосова А.С.	68
Ваняшин Д.А.	463	Гордиенко К.А.	310
Василец Е.П.	49	Горохова Н.С.	363
Василишин Д.В.	157	Горюнов А.Д.	563, 588
Васильева К.А.	560	Готлиб Е.М.	564
Васильев А.С.	134	Грачев Е.К.	69
Васильева Ю.З.	50, 651	Греченок Е.Ю.	424
Ватлина Е.В.	52, 129	Гридина М.В.	311
Вацадзе С.З.	154	Гришаева Е.Д.	70
Введенский А.В.	107, 287	Гришко Н.Е.	71
Вершинин Д.И.	53	Грубова И.Ю.	640
Вершинников В.А.	117	Грушевская С.Н.	107
Виниченко Н.В.	372	Губин Д.Д.	157
Винницкая М.С.	309	Губочкина Д.В.	190
Висурханова Я.А.	55	Гуляев Р.О.	173, 174
Вишенкова Д.А.	239, 319	Гуменникова Е.А.	73
Власенко Ю.А.	159, 166	Гуменюк А.С.	248, 268
Власкина А.И.	611	Гуркин А.Ю.	74
Воеводина А.И.	271	Гусар А.О.	247
Войнова Т.А.	168	Гусева Д.В.	426
Волгин И.А.	612	Далингер А.И.	154
Волкова Д.А.	56, 114	Дамзина А.А.	253
Волкова Н.А.	464	Даниленко Н.В.	175, 224
Волокитин О.Г.	148	Данилин К.Д.	75
Ворнакова Е.А.	637	Данилова С.Н.	566
Воробьев С.В.	169	Дейнега Г.И.	76
Воробьев А.М.	101	Делицын Л.М.	68
Воробьев А.О.	58	Демец О.В.	177
Воронина Е.Д.	59	Демидова М.Г.	296
Воткина Д.Е.	171	Демина А.Ю.	431
Во Т.Л.К.	167	Дзейтова Д.	323
Врона К.Т.	453	Дитц А.А.	71, 96, 111
Ву Тхи Нгок Ань	60	Диярова Н.Р.	178
Вымпина Ю.Н.	638	Дмитриева Е.А.	465
Вымятнин Е.К.	340, 394	Дмитриевская А.В.	237
Выонг Монг Хунг	62	Долганова И.О.	357, 365
Вяткина О.В.	262	Долганов И.М.	357, 365, 366, 382, 405
Вяткин А.С.	679	Донцов Ю.В.	559
Гаврилюк В.М.	351	Доржеева Б.М.	567
Гайнутдинов И.И.	246	Дорожко Е.В.	653
Галеева Е.Ю.	172	Дорохова К.А.	615
Галеев В.Р.	63	Драморецкая Я.С.	466
Галышева Е.А.	351	Дресвянников А.Ф.	670
Галяметдинов Ю.Г.	190, 328	Дубиненко Г.Е.	554
Гамзаева Т.Ф.	64	Дубровина В.А.	313
Ганиев Р.И.	613	Дудкина А.А.	253

Дуонг Сан Ван	255	Исмаилов Э.Х.	260
Дьячкова С.Г.	341, 361, 401	Итыгина Д.Р.	430
Дюндик А.С.	427	Ищенко А.В.	184
Евсеев Д.В.	428	Ищенко Р.И.	185
Егамкулов М.Е.	641, 642	Кабанова В.В.	115
Егоров Е.С.	78	Казакова О.А.	372
Егоровский А.А.	367, 397	Казанцев С.О.	646
Егошина А.В.	256	Казанцова В.А.	432
Елисеев А.А.	468	Казачек Р.С.	261
Еремина Ю.А.	180	Кайгородов Д.А.	647
Ерлыгина Л.А.	179	Кайдаш О.А.	306
Ермакова Е.А.	180	Калиев Т.	340
Ермолаева А.А.	181	Калиев Т.А.	343
Ермолаев Я.Е.	568	Камардинова Н.Н.	286
Ертилецкая Н.Л.	630	Камнева А.А.	237
Ефремова А.А.	584	Камысбаева А.К.	473
Ешмуханова А.Д.	369	Камышная К.С.	52
Жевова Н.А.	657	Капралова Т.С.	178
Журавков С.П.	422	Карелина Н.В.	433, 457
Журавлев Н.А.	429, 448	Карелин В.А.	429, 433, 448, 457
Забанова А.Э.	370	Каренгин А.А.	645, 649, 664
Завьялова Е.Е.	616	Каримова М.Р.	188
Загоруйко А.Н.	337	Карташов И.А.	189
Загоскин М.А.	470	Касакин М.Ф.	299
Загузин И.Ю.	644	Касьимова Г.А.	572
Задорожная О.Ю.	129	Касьянова А.В.	87
Заиграев В.Ю.	299	Кашина Е.С.	190
Зайкова А.Г.	570	Киблер Э.В.	652
Зайнуллин И.И.	571	Киеу Б.Т.	453
Зайцева А.А.	80	Килян Н.Л.	488, 574
Зайцев Н.С.	79	Кимбаев К.М.-Ж.	193
Закатова А.К.	163	Ким Ю.Ю.	191
Затонская Л.В.	676	Кинзибаев Д.Р.	575
Захаркива А.М.	257	Киргина М.В.	339, 345, 356, 393
Заякин И.А.	155	Киселев А.Д.	436
Зиновьев А.	586	Киселёв А.Д.	421
Зиновьев А.Л.	554, 567, 589	Киселева К.И.	88
Змановская Е.Е.	471	Кисельникова А.А.	89
Змеева Е.С.	617	Кислицкая Е.Р.	373
Зотов Е.Э.	645	Кисслер Т.Ю.	227
Зульфугарова С.М.	34	Клепалова И.А.	497
Зырянова П.И.	369	Клочков В.В.	328
Иванов Д.М.	82, 227	Ковалев И.В.	91, 101
Иванов К.С.	83, 314, 645	Коваль В.В.	299
Ивахив О.О.	84	Коголев Д.А.	194
Игнатъева Е.Г.	566	Кожамкулов Р.Е.	474
Идришева А.Б.	259	Козельская А.И.	58
Йе Ко Ко Хтун	431	Козловская Е.А.	92
Измайлова С.Р.	262	Кокорина А.И.	475
Изосимова К.М.	183	Колесник И.А.	195
Иккерт О.П.	311	Колесник И.М.	652
Ильина А.М.	603	Колесников Е.В.	650
Ильина Н.Ю.	623	Комаров В.В.	196
Ильюченко И.Ю.	315	Комлев В.С.	668
Ильясов А.С.	656	Конаков А.О.	93
Иртегов Ю.А.	605	Конарчук К.В.	262
Исаева А.А.	85	Кононенко П.Н.	50, 651
Исакова Д.Т.	260	Коптилова А.Е.	205

Корниенко Л.А.	559	Лунёва Е.Е.	100
Коробер С.А.	374	Лысенков А.С.	73, 75
Король И.С.	464	Лягаева Ю.Г.	87
Королюк Е.С.	282, 284	Ляшко И.А.	479
Короткова Е.И.	301	Маевский М.А.	201, 219
Коткова Е.П.	375	Мазманян Дж.С.	618, 619
Коток В.А.	665	Мазманян С.В.	618, 619
Кочнев Н.Д.	94	Майлин М.В.	355, 381
Кравцов Д.О.	435	Малацион Н.С.	328
Крайнюкова Е.А.	264	Малецкий В.Ю.	382
Кревсун В.В.	574, 576	Малмакова А.Е.	191, 199
Кривцова Н.И.	375	Малова М.А.	267
Кривцова К.Б.	369, 378, 411, 419	Малышев Д.Ю.	482
Кривцова Н.И.	343	Мальбахова И.А.	91, 101
Кроль О.В.	372	Малютин Л.Н.	421, 436
Крюковский В.П.	265	Маматова А.М.	437
Ксенева Д.С.	95	Мамедова В.Э.	320
Кудреватых А.А.	198	Мамец А.С.	398
Кудрявцева В.Л.	652	Мамонтова Л.С.	666
Кудрявцева Е.В.	49	Мананкова А.А.	570
Кузнецова А.А.	316	Манапова С.Н.	102
Кузнецов В.А.	630	Марданов К.Э.	383, 385
Кузнецов М.С.	578	Марков В.Ф.	98
Куксёнок В.Ю.	161, 213, 233	Мартемьянов Д.В.	127
Кулапина Е.Г.	271	Мартынов Л.Ю.	278
Кулкенбаева Д.Е.	318	Мартьянова Е.И.	387
Кунц М.К.	376	Марупова К.Р.	480
Кургачев Д.А.	177	Марченко А.В.	581
Курило А.В.	579	Марыгина Ю.И.	655
Курцевич Е.А.	266	Марьин П.В.	139
Кусаинова Г.К.	580	Маскаева Л.А.	98
Кускова И.С.	459	Маскаева Л.Н.	678
Кутищев А.С.	96	Маужигунова Е.Н.	388
Кутявина А.Д.	98	Машнич В.В.	374
Қалдыбаева А.Б.	199	Медведько А.В.	154
Лавриненко А.К.	200, 652	Медиев Д.С.	203
Лазарева С.В.	83	Меженкова Т.В.	196
Лазарев К.В.	576	Межова М.Ю.	357, 390
Лаптева В.А.	99	Мельников С.С.	485
Латыпова Л.Р.	555	Меркель К.И.	438
Легантьева В.А.	476	Мерцалов Д.В.	195
Лекомцева Е.Ю.	218	Микликова Л.	481
Лемешев Д.О.	92, 95, 137	Мингазова В.К.	172
Леонов А.А.	140, 143	Минеев А.М.	103
Леонов К.А.	239, 290, 319	Минина Ю.С.	439
Лещик А.В.	378	Миних А.А.	621
Лим М.В.	477	Миргалеев Г.М.	190
Липовка А.А.	636, 653	Миронова И.А.	204
Липских О.И.	290	Мисковец А.Ю.	104
Литвишков Ю.Н.	34	Михайлов Н.К.	441
Лобанов А.В.	293	Михеева Л.А.	583
Логачева Д.Н.	378	Михлина Е.В.	679
Логвинова Л.А.	305	Михневич Е.И.	268
Лоскутова Л.Н.	319	Мишхожева В.Р.	351
Лось Е.А.	379	Моисеева А.В.	269
Лукашевич В.В.	323	Молчанова А.С.	442
Лукина Ю.С.	64	Морозова Н.Б.	287
Лукьянов Д.М.	413	Морозова Я.П.	391

Мошкина Т.Н.	205	Павлов Д.И.	162, 216
Мубаряков А.А.	555	Павлов С.С.	112
Мукушева Г.	392	Пак А.Я.	50, 475, 651
Муратов И.И.	584	Панкова А.Р.	280
Мурсалов Р.К.	271	Панкратов М.Д.	488
Мухамеджанова А.К.	207	Паньшина С.Ю.	217
Мырзахметова Д.В.	568	Папян Г.Б.	618, 619
Назарова Г.Ю.	340, 394	Парфенова И.В.	56, 114
Нармаева Г.З.	260	Пасюкова М.А.	365
Насирова Г.Ф.	208	Патласова С.Е.	281
Насырбаев А.	106	Патокин Д.А.	489
Наумкина Е.	272	Паутова М.В.	624
Наумкин А.С.	482	Пенин М.Ю.	152
Наумова Л.Б.	637, 673	Передерин Ю.В.	432, 441, 444, 451, 454
Нгуен Т.Т.	208	Петкевич С.К.	195
Нгуен Ч.Т.	273	Петраков А.И.	321
Нейтс Э.	640	Петрова Е.В.	670
Нелюбова Д.М.	406	Петров А.И.	218
Нерушкина Е.С.	71	Петрова Н.Н.	351
Нестерова М.Ю.	107	Петров В.А.	311
Нехорошева Д.С.	275	Петров Г.В.	323
Нехорошев А.С.	622	Петровых Д.А.	282, 284
Нигаметзянов И.Р.	198	Петрунина М.А.	624
Никитина К.Г.	323	Петунин П.В.	171
Никитина Н.Н.	172	Пешехонцева М.Е.	219
Никитина Ю.Н.	210	Пивень А.О.	585
Никитин Д.С.	106	Пивовар В.А.	400
Никифорова К.А.	211, 234	Пивоваров И.А.	445
Николаев А.Ю.	178	Плетнев Д.Б.	201
Никонова Н.П.	393	Плотников Е.В.	127, 331, 332
Никонов К.С.	656	Плохов А.С.	490
Ниязова Ш.М.	141	Поваров И.Г.	221
Новикова А.Л.	484	Подрезова Е.В.	160, 222, 230
Новиков Н.В.	108	Покровский А.Г.	299
Новиченко Ю.А.	443	Полетыкина Е.Я.	586
Новоселов И.Ю.	644	Поликарпова К.В.	47
Носкова А.А.	585	Помешалкина М.А.	579
Носков Д.М.	160, 230	Пономарева Ю.А.	53
Носова Е.Н.	485	Пономаренко О.В.	217
Носова М.В.	487	Попков А.	407
Нуржанова К.О.	177	Попова А.Е.	115
Нурпейис Енлик	276	Попова Н.А.	76
Нутфуллин Р.Р.	110	Попова Н.И.	476, 491
Нцуму Р.Ш.	564	Попок Е.В.	400
Оберенко А.В.	277	Постников П.С.	159, 222, 227, 653
Обернихина Е.С.	213	Потапов А.С.	162, 216, 236
Обухова А.В.	459	Прач А.А.	446
Опейкин И.Н.	579	Предтеченская Е.В.	299
Орехова А.В.	623	Прокопчук К.С.	563, 588
Орехов А.С.	111	Проник А.М.	198
Орешина А.А.	340, 394	Проскурина В.Е.	190
Орешкина Ю.Л.	444	Прудникова Е.В.	401
Орлова А.М.	396	Прядко А.С.	675
Орлова К.В.	367, 397	Путилова В.П.	285
Ососкова Т.Е.	214	Пухнярская Д.С.	324
Оспанова А.Т.	102	Пучкарева К.О.	402
Павельева Я.И.	278	Пучкова А.А.	404
Павлова А.А.	374, 398	Пушнов Б.В.	405

Пшеничников А.С.	649	Синчинов С.А.	451
Пьяе Пьо	116	Скирдин К.В.	495
Раводина Д.В.	117	Скрынников А.А.	287
Раджабов А.Д.	223	Смаилова К.С.	496
Радионова Е.А.	657	Смирнов С.С.	214
Радченко Н.Д.	406	Смороков А.А.	452
Ражабов Ш.	119	Соколова А.С.	156
Распутин И.В.	429, 448	Соколов Н.К.	167
Рассказин А.В.	36	Солдатова Е.А.	59
Расторгуев В.И.	649	Солдатова Н.С.	222, 227
Рахимбеков К.А.	492	Солодушкин М.О.	117
Редикульцев А.А.	578	Солопова А.А.	365, 382
Репкин Д.С.	589	Солоха А.А.	499
Ровкина К.И.	313, 320, 321, 327	Сопыряев В.В.	664
Рогачев А.Д.	285	Соснина Д.В.	409
Рогова И.А.	120	Сотников А.А.	228
Родригес Р.Д.	632	Станкевич К.С.	200, 652
Рожникова Т.В.	286	Станкевич К.С.	200, 652
Романов В.Е.	155	Степанова А.А.	330
Романов Н.А.	121	Стреляев А.Д.	411
Роот Е.В.	223	Сурменева М.А.	640, 675
Рубцов К.В.	659	Сурменев Р.А.	453, 640
Руденко А.О.	87	Суслова М.В.	627
Рудых И.И.	449	Суслонов В.В.	227
Русских И.В.	464	Сыкчин А.С.	665
Рыбакова А.И.	328	Сырлыбай А.Б.	597
Рязанов Н.Д.	185	Сыромотина Е.С.	127
Сабутова А.Б.	326	Та Куанг Кыонг	599
Савельева А.Н.	327	Тан Ян	52, 129
Савинков В.И.	121	Тарабрина И.В.	323
Савичева С.О.	601	Тарасов В.Е.	474
Савоськин А.И.	494	Твердохлебова Т.С.	666
Сагун А.И.	122	Тейл В.А.	288
Садвакасова Л.Е.	224	Темирболат А.М.	412
Салахов И.И.	407	Тетерина А.Ю.	668
Салахутдинов Н.Ф.	285	Тимофеев Д.Н.	172
Сальникова А.В.	590	Титаев К.М.	413
Самосудова А.В.	69	Титов Д.Д.	73, 75
Санжиев А.Н.	173, 203, 210, 226	Титов М.Н.	130
Санникова В.А.	123	Тихонов А.С.	644
Саргсян А.А.	618	Товкалева Е.В.	181
Саутина Н.В.	328	Токарева Т.В.	453
Сбитнев И.Н.	592	Токмина Т.В.	290
Светенков Д.В.	408	Токсеитова А.Д.	191
Свиридова Е.В.	211, 634, 660	Токсеитова Айжан	608
Свиридов С.А.	450	Толмачева Н.О.	497
Сейтбекова К.Ж.	125	Томчук Н.Н.	188
Семенова В.И.	126	Торгашова Л.А.	415
Семёнов О.В.	194, 661	Торопков Н.Е.	131
Семеновых М.А.	148	Торчакова О.М.	416
Семенуха О.В.	663	Тренина Ю.А.	600
Сенина М.О.	73, 75, 92, 95, 137	Третьякова М.С.	331, 332
Серебреников Д.В.	593	Третьяков Е.В.	155
Серебрянников А.А.	594	Третьяков Я.В.	601
Серёгина Д.А.	596	Трифорова Н.С.	253
Серов С.К.	625	Трушина Д.С.	43
Серых Т.А.	245	Туленин С.С.	132
Сивцев С.И.	491	Тулупов А.Е.	160, 230
		Турсинова Ж.И.	33, 125

Турченко В.А.	291	Шабаловская Е.А.	188
Тусипхан А.	337	Шакимова А.М.	455
Тхант Зин Пью	134	Шакунова Н.В.	34
Тхет Наинг Мьинт	135, 136	Шалыгина Т.А.	663
Ульянова А.В.	137	Шаманаева Д.С.	132
Уляхина М.А.	292	Шаненкова Н.С.	106
Умаралиева Т.Р.	499	Шапаренко Н.О.	296
Уржумова А.В.	669	Шарафеев Ш.М.	147
Усманов Х.Л.	141	Шатова Е.Н.	419
Усольцева И.О.	432, 441, 444, 451, 454	Шевелева П.Г.	297
Усольцева Н.В.	99	Шевченко И.Н.	641, 642
Ушканов А.А.	602	Шеремет Е.С.	632, 653
Федецов С.Ю.	596	Шеховцов В.В.	148
Федоров А.Е.	372	Шеховцов Н.А.	149
Федосеева А.И.	287	Шилова С.В.	190
Федоткин А.Ю.	58, 139	Широкая А.А.	151
Федотова Д.А.	553	Широкова Е.Г.	323
Федюшин П.А.	155	Шон Хай Ле	433, 457
Фертикова В.Г.	231	Штекляйн В.М.	605
Фетисова В.Э.	668	Штрыкова В.В.	161, 213, 233
Финаев А.С.	500	Шумилова А.А.	630
Фомичев В.А.	293	Шуриков М.К.	235
Францина Е.В.	353, 355, 375, 381	Щербакова Г.И.	73, 75
Фролов А.С.	237	Щербаков Д.М.	628
Хайруллина А.И.	670	Щербаков Д.Н.	156
Халелов А.	653	Щуркина М.А.	679
Хан Е.А.	333, 634, 671	Эпов О.А.	152
Ханова А.В.	195	Юношева О.В.	680
Хаоце Лю	140, 143	Юрк В.М.	504
Харько П.А.	501	Юсубов М.С.	227
Хачковский А.В.	603	Якуненков А.В.	236
Хлебников А.И.	301	Ямалева Е.С.	564
Хомидов Ф.Г.	141	Яркина Е.М.	237
Хохлова И.Ю.	318, 330, 334	Яровая О.И.	156, 285
Хоцеловский Н.С.	664	Ярусова С.Б.	566
Хтет Паинг Аунг	136	Яценко И.Г.	607
Худякова Е.В.	233	Afanasyeva D.A.	506
Хузина Д.Р.	334	Akosah Y.A.	507
Хусаинова А.Ф.	294	Altynov A.A.	508, 518, 521, 546
Цзин Ли	140, 143	Arkenova S.B.	509
Цзя Лицзе	641	Avetian D.L.	510
Чайкина Я.И.	417	Baklashkina K.	512
Чанг И.Д.Ч.	502	Balzhanova A.T.	514
Чеботарева А.А.	454	Baryshnikov A.A.	513
Чернова А.П.	324, 292, 127	Belozertseva N.E.	514, 544
Чернов А.В.	144	Berdnikova A.A.	516, 517
Чернышов М.Н.	357, 390	Beshagina E.V.	517
Чернявская А.В.	234	Bogdanov I.A.	508, 518, 531, 533, 536, 539
Чжоу В.Р.	673	Bunaev A.A.	520, 524
Чжоу Линь	633	Bykova V.V.	522
Чиблис Н.В.	418	Bykov R.A.	521
Чиркина Н.А.	357, 366	Cherniavskaia A.S.	523
Чудинова А.О.	674	Chernozem R.V.	526
Чудинова Е.А.	634, 675	Chernyshov M.N.	520
Чуклин Е.В.	145	Chirkina N.A.	520
Чуркин М.И.	676	Chumerin D.S.	535
Чуфарова Н.А.	678	Desroches C.	31
Шабалов В.А.	564	Desroches Cédric	30

Dolganova I.O.	520, 524	Nazarova G.Y.	509
Dolganov I.M.	520, 524	Nikiforova K.A.	523, 537
Dorozhko E.	530	Noskova A.A.	541
Drannikov A.A.	525	Nowicki M.	240
Frantsina E.V.	516, 517	Oreshina A.A.	549
Goreninskii S.I.	529	Oreshina A.A.	509
Izosimova K.M.	535	Orlova A.M.	539
Jeanneau Erwann	30	Pasyukova M.A.	524
Jekhan A.M.S.	526	Pavlova A.A.	540
Kaliev T.A.	506	Petunin P.V.	548
Kaliev T.	509	Piven A.O.	541
Kartashov I.A.	535	Postnikov P.	530
Khalelov A.	530	Pustovalov A.V.	513
Kirschning A.	222	Romanov V.	31
Kolesnik I.M.	527	Shekhovtsov N.A.	542
Kovrizhina A.R.	529	Sheremet E.	530
Krivtsova N.I.	506	Shurikov M.K.	535
Lavrinenko A.K.	529	Solopova A.A.	524
Lazarev K.V.	541	Sosnina D.V.	544
Lecourt C.	31	Stankevich K.S.	529
Lecourt Constance	30	Suffren Yan	30
Lipovka A.	530	Surmeneva M.A.	526
Luneau D.	31	Sviridova E.V.	537
Luneau Dominique	30	Temirbolat A.M.	546
Mardanov K.E.	531	Tikhonov A.E.	547
Martyanova E.I.	533	Tretyakov E.	31
Maylin M.V.	516	Vimyatnin E.K.	509
Mezhova M.Yu.	520	Votkina D.E.	548
Mindubaev A.Z.	507	Vymyatnin E.K.	549
Mironova I.A.	535	Zabanova A.E.	551
Morozova Y.P.	536	Zabrodina I.K.	540
Mukhortova Yu.R.	526		

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXI Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.Г. Стромберга

Редактор *Е.М. Юрьев*
Компьютерная верстка *В.В. Жуков*
Дизайн обложки *М.В. Киргина*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством предоставленного оригинал-макета**

Подписано к печати 11.06.2020. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 80,26. Уч.-изд. л. 72,59.
Заказ 79-20. Тираж 40 экз.



Издательство

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ