

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
XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 100-летию со дня рождения
профессора В.П. Лопатинского

Том 2

20–24 мая 2024 г.

Томск 2024

УДК 54+66(063)
ББК 24+35л0
Х46

- Х46 **Химия и химическая технология в XXI веке** : материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского. В 2 томах. Том 2 (г. Томск, 20–24 мая 2024 г.) / Томский политехнический университет. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2024. – 423 с.

ISBN 978-5-4387-1196-4 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1194-0

В сборнике представлены материалы XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке». В материалах конференции обсуждаются различные проблемы современной химической науки. Большое внимание уделено малотоннажным химическим производствам. Описаны новые подходы к лабораторному синтезу специальных материалов, к анализу их свойств. Значительная часть работ посвящена исследованию объектов окружающей среды, в том числе и расположенных за рубежом. Ряд работ молодых ученых выполнен на английском языке и посвящен самым разнообразным проблемам химической технологии. Большой интерес представляют работы школьников, посвященные природным объектам и синтезу химических соединений.

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 978-5-4387-1196-4 (т. 2)
ISBN 978-5-4387-1194-0

© ФГАОУ ВО НИ ТПУ, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

**СЕКЦИЯ 6 ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И РАЦИОНАЛЬНОЕ
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ.....20**

Механохимическое окисление лигнина перкарбонатом натрия с целью получения функциональных материалов	20
<i>С. А. Агаркин</i>	
Фотохимическая деструкция амоксициллина в водных растворах	21
<i>К. Д. Алексеев, М. Р. Сизых, А. А. Батоева</i>	
Переработка торфа: современное состояние технологий	23
<i>Е. Г. Анзельм, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева</i>	
Биодеградация красного фосфора при помощи <i>Aspergillus niger</i>	24
<i>Л. И. Ахбарова, А. З. Миндубаев</i>	
Особенности миграции железа и марганца в воде и донных отложениях озера Кучак	25
<i>Ю. О. Белоусова</i>	
Влияние щелочной активации порошка вторичного стекла на получение микросфер	26
<i>А. В. Беляева</i>	
Исследование основных материалов органических сорбентов нефти	28
<i>Р. Д. Брюхов</i>	
Аккумуляция микроэлементов в соцветиях одуванчика лекарственного в условиях различных функциональных зон города (на примере г. Чита)	29
<i>Э. М. Вейсалова, Е. И. Степанова, Н. Е. Тронева, Ю. С. Цыбаненко</i>	
Утилизация литиевых химических источников тока с извлечением ценных компонентов для повторного использования	30
<i>Д. Р. Гарипов, В. Ю. Мишинкин, Е. В. Кузьмина, В. С. Колосницын</i>	
Повышение энергоэффективности установки производства мономеров за счет прямой межцеховой интеграции	31
<i>Т. А. Гиль, Л. М. Ульянов</i>	
Углеродные сорбционные материалы для извлечения ионов хрома (VI)	33
<i>Д. Ю. Дворянкин, И. А. Клепалова</i>	
Влияние активированного биоугля на свойства торфяного субстрата, концентрации доступных элементов питания и тяжелых металлов	34
<i>А. А. Дрягина, Р. Б. Табакаев, К. О. Пономарев</i>	
Аэрогели на основе целлюлозы для очистки воды от нефти	35
<i>Е. В. Ермаков, С. А. Баскаков, Д. А. Санджиева, Б. В. Убушаева, О. В. Кузнецова</i>	
Сорбция красителя Congo Red на вермикулите и органо-вермикулите	37
<i>Ю. Г. Изосимова, П. Е. Белоусов, И. И. Толпешта, П. П. Козлов, М. И. Пятова</i>	
Синтез огнеупорных таннин-содержащих твердых пен для эксплуатации в условиях Крайнего Севера и Арктики	38
<i>В. А. Ионин, О. П. Таран</i>	
Механохимическая модификация лузги гречихи для повышения её сорбционной ёмкости по отношению к ионам тяжёлых металлов	40
<i>А. Д. Кирьянов</i>	

Инактивация <i>Enterococcus faecalis</i> в воде двухчастотным ультразвуком с пьезокатализатором ZnO	41
<i>Е. А. Кобунова, И. М. Центер, Г. Г. Матафонова, В. Б. Батоев</i>	
Влияние влажности угля на выбросы оксида азота	42
<i>Ж. А. Косторева, А. А. Омаров</i>	
Плазменная утилизация хлорсодержащих отработанных трансформаторных масел	44
<i>С. Ю. Кузнецов</i>	
Фотодеструкция растворов терефталевой кислоты	45
<i>А. И. Кулебякина, В. Н. Дубровина, П. С. Гришанов, Б. Я. Весельчаков, С. Г. Шашковский</i>	
Исследование реакции деацетилирования α - и β -хитина	46
<i>Т. Е. Кусков, В. А. Бухтояров</i>	
Методика утилизации полимера растворением в топливе	47
<i>М. В. Ламок, С. Н. Муратова, М. А. Власов</i>	
Дезактивация ионов тяжелых металлов растворами гуминовых кислот	49
<i>Д. А. Лось, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин</i>	
Синтез и исследование Си-содержащих катализаторов глубокого окисления для кипящего слоя на основе сферического γ - Al_2O_3 , упрочненного магнием	50
<i>А. П. Люлюкин, Ю. В. Дубинин, В. А. Яковлев</i>	
Исследование влияния условий экстракции на содержание кумарина в <i>Melilotus officinalis</i> , произрастающего на территории ХМАО-Югры	51
<i>М. А. Мулюкин</i>	
Моделирование загрязнения природных систем	52
<i>Н. А. Мухортина, О. В. Серебренникова, Н. А. Красная</i>	
Разработка технологии использования природных сорбентов для улучшения экологического состояния водных ресурсов	54
<i>Ю. И. Назарова</i>	
Влияние многопассажного культивирования накопительных бактериальных культур, окисляющих пиридин и хинолин, на цветность очищенной сточной воды, обусловленную метаболитами	55
<i>И. В. Неволлина, Т. М. Сабирова</i>	
Модифицированная технология получения аглопорита из золошлаковых материалов ТЭС	56
<i>Ю. В. Пасечников, Н. В. Тихонов</i>	
Исследование и оптимизация процесса воздушно-плазменной утилизации иловых отложений жидких радиоактивных отходов	57
<i>Е. Д. Помесячная</i>	
Особенности загрязнения почвогрунтов нефтепродуктами на территории нефтебазы	59
<i>Н. И. Попова, О. С. Львова</i>	
Направления исследований в области машиностроения последних лет	60
<i>Е. Ю. Протопопова</i>	
Исследование гидрохимического состава озер Красноярского края и Хакасии в 2023 году	61
<i>Я. Ю. Пушнина, О. А. Голубцова, Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин</i>	
Микропластик в верхнем течении реки Енисей	63
<i>С. Н. Рахматуллина, Е. Д. Воробьев, Ю. А. Франк, Д. С. Воробьев</i>	
Извлечение лития из пластовых вод	64
<i>Н. Д. Репина</i>	
Октаноилгидразон ацетона – реагент для осаждения и ионной флотации меди	65
<i>И. М. Рубцов, Л. Г. Чеканова, В. Н. Ваулина, А. В. Харитонова</i>	
Оптимизация геометрических параметров газового эжектора для применения в нефтегазовой отрасли	66
<i>А. А. Савлук, Д. А. Савлук</i>	

Оптимизация эксплуатационных параметров газового эжектора для применения в нефтегазовой отрасли	67
<i>Д. А. Савлук, А. А. Савлук</i>	
Изучение механизмов воздействия нитрата тория на интенсивность свечения системы двух сопряженных реакций, катализируемых бактериальными ферментами	69
<i>А. А. Семенова, В. В. Медведев, О. В. Колесник</i>	
Смартфон-ориентированное распознавание и обнаружение пестицида карбофурана с помощью полиметакрилатного колориметрического сенсора	70
<i>К. В. Серебряков, Б. С. Митупов</i>	
Эффективное и экологическое удаление остаточных количеств антибиотиков в сточных водах с применением наночастиц диоксида олова сферической формы	72
<i>Е. В. Скрипкин, П. Ю. Черезова, А. А. Подурец</i>	
Влияние условий проведения процесса улавливания CO ₂ на ресурсоэффективность технологии	73
<i>Л. А. Сметанина</i>	
Исследование радиоактивности почв и донных отложений водоёмов на территории г. Екатеринбурга	74
<i>У. А. Султанова, А. В. Воронина</i>	
Разложение фармпрепаратов с использованием пьезофотокатализатора и высокочастотного ультразвука	75
<i>В. С. Тазетдинова, С. А. Попова, Г. Г. Матафонова, В. Б. Батоев</i>	
Исследование процесса воздушно-плазменной утилизации отходов переработки отработавшего ядерного топлива	77
<i>И. В. Туксов</i>	
Влияние персульфата калия на минерализацию гербицида триклопир под действием УФ облучения	78
<i>Ю. Тютерева, О. Снытникова, И. Поздняков</i>	
Окисление примесей этиленгликоля с использованием пероксида водорода в условиях фотохимической активации	79
<i>Т. Р. Фазлиев, Д. А. Польских, М. Н. Люлюкин, А. А. Першин, Д. С. Селищев, Д. В. Козлов</i>	
Совершенствование технологии производства дубильных экстрактов из коры хвойных	80
<i>В. С. Федоров</i>	
Композитные фотокатализаторы на основе g-C ₃ N ₄ и TiO ₂ для получения водорода из водных растворов глюкозы под действием видимого света	82
<i>С. Н. Харина, А. Ю. Куренкова, Е. А. Козлова</i>	
Мезопористый силикагель – адсорбент паров воды для систем охлаждения центров хранения и обработки данных	83
<i>А. В. Черпакова</i>	
Определение условий гомогенной каталитической переэтерификации таллового масла	84
<i>В. М. Чоботова, Н. А. Хомутов, А. Ди Мартино, А. Е. Ашихмин</i>	
Оценка содержания биогенных элементов в притоках реки Ишим (Тюменская область)	85
<i>П. А. Шуплецова, Ю. О. Белоусова</i>	
Исследование влияния механохимической обработки для перераспределения редкоземельных элементов в буром угле и его золе	87
<i>Л. И. Юдина</i>	
Микробиологическое разложение отходов ДСП	88
<i>М. Д. Юрьева</i>	
Исследование термической стабильности катехинов зеленого чая при инкапсуляции полисахаридами	89
<i>М. Д. Яновский, И. О. Ломовский</i>	
Исследование «химических кодов» и ритмов концентрационных колебаний элементного состава живого вещества методом атомно-эмиссионной спектроскопии	90
<i>А. Е. Янюк</i>	

СЕКЦИЯ 7 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ НА ИНОСТРАННОМ ЯЗЫКЕ (АНГЛИЙСКИЙ).....92

Comparison of physical and chemical characteristics of motor oils	92
<i>I. A. Abashin, V. S. Borisov, A. V. Makarkina</i>	
Crystallographic Insights into Hydrothermally Synthesized Tetragonal Barium Titanate Nanoparticles	93
<i>I. M. Ali, Y. R. Mukhortova, D. A. Koptsev</i>	
Tailored Tetragonal Barium Titanate nanoparticles from barium carbonate precursor via hydrothermal Method	95
<i>I. M. Ali, Y. R. Mukhortova, D. A. Koptsev</i>	
Study of cobalt-chromium oxide catalyst for the reaction of oxidative dehydrogenation of propane in the presence of CO ₂	97
<i>G. R. Azimova, Z. F. Aleskerova, U. R. Guliyeva</i>	
A method of extracting sericin from silk waste	98
<i>D. D. Babadjanova, Kh. O. Eshchanov</i>	
The effect of sulfur content on the effectiveness of depressant additives	99
<i>S. I. Bartuli, M. I. Eliseeva, Y. P. Morozova</i>	
Changes in the composition of atmospheric oil fractions during processing on a zeolite catalyst	100
<i>E. S. Chebanova, A. O. Efanova</i>	
Computer modeling of the hydrocracking process taking into account the detailed composition of the feedstocks	101
<i>M. N. Chernyshov, N. S. Belinskaya</i>	
Energy efficiency potential determination for the oil treatment unit	103
<i>M. N. Chernyshov, L. M. Ulyev</i>	
Increasing the efficiency of the alkylbenzosulfonic acids synthesis in reactors of liquid-phase processes	104
<i>I. O. Dolganova</i>	
Increasing the effectiveness of a depressant by adding a weighting component: analysis based on chromatomass spectrometry data	106
<i>A. O. Efanova</i>	
Macroscopic dynamic behavior characterization of catalytic cracking riser stationary-nonstationary zones at severe operating conditions	108
<i>S. G. Foroutan, V. A. Chuzlov</i>	
Processing polymer waste into valuable raw materials	109
<i>V. A. Galkin</i>	
Research on the utilization and immobilization of Liquid Radioactive Waste in Air Plasma	111
<i>Y. Ghoneim</i>	
Improving the energy efficiency of the natural gas liquefaction process in Arctic conditions	112
<i>D. V. Griva</i>	
Uncovering Potential of Selectively Antimicrobial Metal and Metal-Oxide Nanoparticle for Targeted Eradication of Pathogenic Bacteria	114
<i>S. Jyakhwo</i>	
Production of motor fuel components using a complex catalyst: hydrotreating and ZSM-5 zeolite	115
<i>Y. S. Kokorina, I. A. Bogdanov, A. A. Altynov, D. V. Sosnina</i>	
Investigation the effect of heteroatomic compounds in diesel fuel on the effectiveness of depressors	117
<i>V. P. Kutuzova, Y. P. Morozova</i>	
A convenient way to grow copper sulfate crystals	118
<i>M. Y. Martazova</i>	

Influence of stable gas condensate zeoforming technological parameters on the involvement of obtained products into compounding of commercial gasolines	119
<i>A. V. Matveev, A. A. Altynov</i>	
Molecular-mass distribution of n-paraffins in diesel fuel as a factor determining the effectiveness of depressant additives	121
<i>Y. P. Morozova</i>	
Polymer recycling method by dissolving in fuel	122
<i>S. Muratova, M. Lamok</i>	
Production of environmentally friendly diesel fuel components from waste vegetable oils	123
<i>A. I. Naurusov, I. A. Bogdanov</i>	
Selecting the optimal commercial depressant	124
<i>A. O. Novopashin, Y. P. Morozova</i>	
Compositional and structural analysis of oilfield demulsifiers using IR and NMR spectroscopy	126
<i>K. Kh. Pappel, A. R. Rakitin</i>	
Sludge lignin recycling in the environment of high-frequency plasma	127
<i>V. I. Rastorguev, I. Yu. Novoselov</i>	
Study of silk waste polymers and their sorption properties through immobilization	128
<i>S. F. Samandarova</i>	
Modification of zeolite catalyst with nickel and zinc salts for processing of natural gas liquids	129
<i>A. V. Saprygina, A. A. Altynov</i>	
Cytotoxic copper (II) complexes with diphenylphosphinic acid and 1,10-phenanthroline / 2,2'-bipyridine derivatives	130
<i>P. E. Savinykh</i>	
Improving the low-temperature properties of diesel fuel by adding a petroleum resins	131
<i>S. E. Shafer, Y. P. Morozova</i>	
Investigation of the interaction of dicyclopentadiene with perfluoropelargonic acid	133
<i>N. D. Shashkow</i>	
The impact of the CO ₂ capture process conditions on the resource efficiency of technology	134
<i>L. A. Smetanina</i>	
Production of petroleum hydrocarbons by hydrotreating of vegetable oil	135
<i>D. V. Sosnina, I. A. Bogdanov, A. A. Altynov</i>	
Research of yttrium oxide powder synthesized in plasma from nitric acid solution with added organic component	136
<i>A. E. Tikhonov, I. Yu. Novoselov</i>	
Injection temperature as a factor in the depressant effect of petroleum resins	137
<i>A. M. Titaeva, K. M. Titaev</i>	
The influence of temperature on the composition of the products obtained by processing stable gas condensate on zeolite modified with nickel salts	138
<i>O. M. Torchakova, A. A. Altynov, I. A. Bogdanov</i>	
СЕКЦИЯ 8 ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	140
4D-печать высокотемпературных полимеров с эффектом памяти формы	140
<i>Б. Ч. Холхоев, К. Н. Бардакова, Э. А. Матвеев, А. Н. Никишина, П. С. Тимашев, В. Ф. Бурдуковский</i>	
ПАВ-полимерный состав для селективной изоляции водопритока в добывающих скважинах	140
<i>С. В. Аксенова, Л. А. Магадова</i>	
Модификация атактического полипропилена акриловой кислотой	142
<i>К. Ю. Астапенко</i>	

Разработка схемы производства полиизобутилена	143
<i>А. А. Базилева</i>	
Полиметакрилатная пленка как портативное измерительное устройство контроля содержания железа (II, III) в природной воде	144
<i>А. С. Гага, К. В. Серебряков</i>	
Исследование реологических свойств модифицированных полиакриламидов под влиянием температуры	146
<i>Л. Р. Газалеева</i>	
Переработка полимерных отходов в ценное сырье	147
<i>В. А. Галкин</i>	
Каталитический синтез лактида из некондиционных полимеров	149
<i>В. В. Гейнц</i>	
Разработка электропроводящих покрытий на основе полиуретана и полимерного анилина	150
<i>И. Н. Гнеушев</i>	
Исследование влияния термического воздействия и углеводородной среды на свойства эластомеров в зависимости от соотношения бутадиен-нитрильного и натурального каучуков в резиновой смеси	151
<i>Д. А. Дьяконова</i>	
Синтез лактида термokatалитической деполимеризацией олигомеров молочной кислоты и его очистка	153
<i>Ю. С. Ерохина, Г. Ш. Алиев, Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд</i>	
Влияние природы агента ацидолиза на свойства продуктов переработки отходов эластичного пенополиуретана	154
<i>Д. А. Исмаилов, В. Н. Жабина, Р. В. Томс, А. Гервальд</i>	
Модификация атактического полипропилена малеиновым ангидридом	155
<i>Е. А. Канке, Р. Р. Яблонский</i>	
Моделирование спиралеобразной структуры сополимеров полидиметилсилоксана, содержащего комплексы Ni (II)	156
<i>И. В. Ключев, Г. И. Макаров, Е. В. Барташевич</i>	
Контролируемая радикальная полимеризация метакриловых мономеров под действием света в присутствии 10-(1-нафтил)фенотиазина в качестве катализатора	158
<i>Н. А. Князева, В. И. Рычкова</i>	
Синтез ароматических полиэфирсульфонов методом нуклеофильного замещения	159
<i>Н. А. Кожемякин</i>	
Реализация безопасного органического синтеза с использованием аддитивных технологий	161
<i>В. А. Корабельникова, Ю. В. Гырдымова, Е. Г. Гордеев, А. Н. Потороченко, К. С. Родыгин, В. П. Анаников</i>	
Математическое моделирование процесса полимеризации этилена в трубчатом реакторе при высоком давлении	162
<i>А. Котельников</i>	
PET-RAFT полимеризация метилметакрилата в присутствии диоксида титана	164
<i>В. В. Краснова, А. О. Власова, С. Д. Зайцев</i>	
Изучение влияния постоянной частоты колебания на изменение зависимостей модулей упругости и вязкости от деформации сдвига растворов полиакриламида различной концентрации	165
<i>П. К. Крисанова, Е. Ю. Сидорова</i>	
Гликолиз полиэтилентерефталата этиленгликолем	166
<i>К. А. Лебедев, К. А. Киршанов, Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд</i>	

Тампонажный состав на основе фенолформальдегидной смолы для ремонтно-изоляционных работ в скважинах	167
<i>Л. А. Магадова, С. В. Аксенова, А. В. Геворкян, Д. Д. Поляков</i>	
Исследование комплекса сшивающих агентов эмульсионного полиакриламида	169
<i>Л. А. Магадова, В. В. Соколова, Д. Д. Поляков, А. В. Геворкян</i>	
Топливные элементы на основе короткоцепочечных перфторированных ионообменных мембран	170
<i>С. М. Морозова, А. А. Бельмесов, С. С. Голубков, Т. Г. Стаценко, Г. М. Дон, В. С. Лихоманов, Е. А. Сангинов, А. М. Кашин, А. В. Левченко</i>	
Получение природного термостабильного полимера модификацией лигнина элементарной серой	171
<i>Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева</i>	
Фоточувствительные композиции на основе высокотехнологичных полимеров для LCD 3D-печати	172
<i>А. Н. Никишина, Б. Ч. Холхоев, З. А. Матвеев</i>	
Получение вторичных сырьевых ресурсов из отходов на основе полилактида	173
<i>Е. П. Никулина</i>	
Исследование маслостойкости гибких кабелей на основе этиленпропиленового каучука	174
<i>Д. С. Новикова</i>	
Синтез и полимеризация 5-норборнен-2,3-дикарбонового имида уксусной кислоты	176
<i>Д. А. Петров</i>	
Физико-химический анализ фенольного стабилизатора полимеров	177
<i>Е. А. Подхомутников, М. В. Власов</i>	
Исследование свойств сополимеров на основе дициклопентадиена и 5-норборнен-2,3-дикарбоксимид-N-этилацетата	178
<i>А. А. Редикульцев, М. С. Кузнецов</i>	
Исследование взаимодействия циклопентадиена и перфторпеларгоновой кислоты	179
<i>В. И. Рожкова</i>	
Совместный способ получения эпоксида циклогексана, циклогексанола и циклогексанона	180
<i>А. А. Смурова, В. С. Кабанова, А. И. Шестакова</i>	
Разработка рецептуры костного цемента на основе полиметилметакрилата	182
<i>А. Ю. Сухошкина, Е. А. Липушкина, А. О. Власова, С. Д. Зайцев</i>	
Исследование процесса фотополимеризации акрилатов, модифицированных астраленами, под действием различных источников излучения	183
<i>В. Е. Тарасов, Ю. Э. Бурункова</i>	
Функционализация хитозана агентами обратимой передачи цепи	184
<i>М. И. Титеева, А. О. Власова, С. Д. Зайцев</i>	
Термодинамический анализ для эффективного внедрения и проектирования узла синтеза дифениламина конденсацией анилина	185
<i>А. И. Усов</i>	
Синтез низкомолекулярной тиол-терминальной полиметакриловой кислоты	186
<i>А. А. Чичаров, А. О. Власова, С. Д. Зайцев</i>	
Разработка технологии и рецептуры производства основы косметического воска для депиляции	188
<i>В. О. Чулаева</i>	
Исследование процесса синтеза промежуточных продуктов для производства антиоксидантов	189
<i>В. А. Шведов</i>	
СЕКЦИЯ 9 ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (ДЛЯ ШКОЛЬНИКОВ).....	191
Изучение условий синтеза наночастиц меди и их применение	191
<i>Амантай Акбота Амандоскызы</i>	

Разработка и получение никельосновных катализаторов для углекислотной конверсии метана	192
<i>Ф. Р. Бакирова</i>	
Получение ценного сырья из отходов 3D-печати	193
<i>Т. Д. Ворончук</i>	
Разработка технологии помола стеклосырья для синтеза полых стеклянных микросфер	195
<i>А. В. Голубенко</i>	
Сорбция ионов меди (II) новыми фитосорбентами	196
<i>Н. Ж. Ербосынқызы</i>	
Утилизация нефтяных шламов в воздушной газоразрядной плазме	197
<i>Р. А. Журович</i>	
Разработка метода получения морозостойкой добавки для обработки смерзающихся зимой грузов	199
<i>П. А. Кантаев, И. А. Махов, К. Р. Абдуллина</i>	
Синтез нефтесорбентов модификацией лигнина	200
<i>А. И. Кириенко, А. Д. Бардацкий, Д. В. Маляр</i>	
Трехмерные таблицы Менделеева как новая инфографика периодического закона	201
<i>А. С. Колдунова</i>	
Биокomпостируемые полимеры на основе термопластифицированного крахмала и связующих компонентов	203
<i>А. В. Коновалова</i>	
Гетерогенный катализ в технологии синтеза дифениламина	204
<i>С. Д. Кочмарев</i>	
Определение стехиометрического состава комплекса методом спектрометрии	206
<i>Е. Е. Литвинова</i>	
Электродуговой синтез карбида вольфрама	207
<i>В. Л. Мамонов</i>	
Разработка метода оперативного контроля содержания Ca^{2+} в растворах применяемых для обработки смерзающихся грузов	209
<i>И. А. Махов, П. А. Кантаев</i>	
Гидрокарбонатные антипирены	210
<i>В. А. Менякин, Ю. В. Копылова</i>	
Искровое плазменное спекание металломатричных композитов на основе алюминия и карбида бора	211
<i>А. А. Митин</i>	
Применение люминофоров в трассерных исследованиях нефтяных скважин	212
<i>Г. А. Николаенко</i>	
Мониторинг качества товарного дизельного топлива с АЗС Томской области г. Томска	214
<i>Е. А. Осташкина</i>	
Определение содержания кофеина в чаях различных марок методом высокоэффективной жидкостной хроматографии	215
<i>Е. И. Перечицкая</i>	
Разработка составов стекла для микроэлектроники	216
<i>Т. И. Плеханов, А. В. Данилин, Д. В. Комаров, А. А. Дитц</i>	
Исследование получения основных товарных фракций из нефти	218
<i>Д. Д. Полубоярцев</i>	
Исследование фотолиза хлорамфеникола в воде под действием УФ-излучения	219
<i>Д. Е. Усынин, Н. П. Безлепкина</i>	
Гальванопластика. Удивительные возможности	221
<i>М. Л. Цыгин</i>	

Получение диоксида циркония фтороаммонийным методом	222
<i>Д. В. Черных</i>	
СЕКЦИЯ 10 ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	224
Эффективная лазерная интеграция восстановленного оксида графена в полимерную электронику	224
<i>Е. Абызова, И. Петров, И. Бриль, Д. Чешев, А. Иванов, М. Хоменко, А. Аверкиев, М. Фаткуллин, Д. Коголев, Е. Больбасов, А. Маткович, Дж. Чен, Р. Родригес</i>	
Исследование влияния относительной влажности воздуха на электросопротивление полимерных композитов с углеродными нанотрубками	225
<i>Н. А. Акулова, Д. В. Побеленская, В. И. Сысоев, В. А. Кузнецов, Б. Ч. Холхоев, В. Ф. Бурдуковский, В. Л. Кузнецов, С. И. Мосеенков</i>	
Исследование коррозионных свойств сплава никелида титана медицинского назначения и его модифицированных образцов до и после электрохимической коррозии	226
<i>Е. М. Банина, А. В. Еркович, В. О. Семин</i>	
Термо- и магнитно-чувствительный однослойный актюатор на основе тиксотропных гидрогелей	228
<i>А. А. Беляева, С. М. Морозова</i>	
Получение композиционных мелкодисперсных порошков поликапролактон/гидроксипатит	229
<i>В. С. Бочаров, Г. Е. Дубиненко</i>	
Исследование морфологии и адгезионной прочности покрытий из ацетата целлюлозы для биомедицинских изделий из титана	230
<i>В. Р. Букал, А. Д. Бадарев, Туан Хоанг Тран, Фруэ Йоханнес Кристоф, С. И. Твердохлебов, Свен Рутковский</i>	
Кинетические закономерности высокотемпературного окисления композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-коллоидный графит»	232
<i>Д. А. Булатников, Л. Д. Ягудин, А. В. Ишутин, А. В. Тимаков</i>	
Влияние добавок Mg–Al–O на свойства структуры высокоэнтропийного оксида Hf–Zr–Ce–Y–O	233
<i>В. А. Булах, А. С. Митулинский</i>	
Исследование самоклеящихся плёночных материалов для лазерной маркировки на химическую стойкость	234
<i>Д. Е. Ведин</i>	
Формирование кальций-фосфатных покрытий на магниевом сплаве Z625	236
<i>К. Н. Верзунова, А. И. Козельская, Н. А. Редько, А. А. Комиссаров, А. Ю. Дробышев, С. И. Твердохлебов</i>	
Высокоустойчивый к отравлению CO электрокатализатор на основе платины и молибдена для окисления водорода в топливных элементах	237
<i>Э. А. Волостников, А. Н. Кузнецов, Д. В. Козлов</i>	
Изучение влияния природы экранирующих ионов на морфологические параметры наночастиц гидроксиапатита, полученных по механизму ориентированного присоединения	238
<i>Л. А. Восканян, Д. С. Веселова</i>	
Исследование сорбционной емкости магнитного нанокompозита на основе наночастиц магнетита и восстановленного оксида графена	239
<i>М. Р. Галстенкова, Ю. Р. Мухомтова, А. С. Прядко</i>	
Исследование температурных зависимостей электросопротивления и термоЭДС в $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$	241
<i>Д. И. Гапич, Д. И. Фролов, Е. Н. Ткачев, В. А. Кузнецов, А. Н. Лавров</i>	
Синтез, исследование и практическое применение аскорбатифенилаланината железа	242
<i>А. А. Гвозденко, А. Б. Голик, Н. М. Бочаров, С. В. Артюшин</i>	
Исследование микроструктуры наноразмерного карбоната марганца, стабилизированного гидроксиэтилцеллюлозой	243
<i>А. А. Гвозденко, М. А. Ясная, И. М. Шевченко, Н. М. Бочаров, С. В. Артюшин</i>	

Создание таргетных систем доставки доксорубина в раковые клетки на основе магнитных наночастиц Fe_3O_4	244
<i>А. С. Герштейн, Е. С. Пермькова, С. Ш. Каршиева</i>	
Исследование процесса стабилизации наночастиц оксида меди, стабилизированных алкилполиглицозидом	245
<i>А. Б. Голик, А. А. Нагдалян, П. С. Леонтьев, М. А. Тараванов, М. А. Пирогов</i>	
Влияние послойного нанесения на сенсорные характеристики композитов многослойные углеродные нанотрубки-полимер	246
<i>В. Головахин, А. Г. Баннов</i>	
Исследование влияния механического уплотнения и химической обработки на электрические свойства волокон, полученных из сеток однослойных углеродных нанотрубок	248
<i>О. Р. Гордая, А. И. Вершинина, Н. Н. Ерофеева</i>	
Новый подход к поверхностному модифицированию изделий на основе полиэфиркетонкетона и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом	249
<i>С. И. Горинский, И. О. Акимченко, А. О. Воробьев</i>	
Разработка методов получения гибридных систем на основе оксида графена и фталоцианината цинка	251
<i>А. И. Горшкова, А. Г. Нугманова</i>	
Изготовление керамики $\text{B}_4\text{C}-\text{MeB}_2$ с использованием нановолокнистого углерода	252
<i>Т. С. Гудыма, Д. В. Дик</i>	
Исследование влияния волластонита из борогипса на свойства политетрафторэтилена	253
<i>С. Н. Данилова, П. Н. Тарасова, С. Б. Ярусова, Ю. В. Капитонова, В. Н. Осипова, П. С. Гордиенко</i>	
Дизайн плазмон-активных структур на основе отходов ПЭТ для разложения органических загрязнителей	254
<i>Е. В. Деревянкина, А. Горбунова, Д. А. Коголев</i>	
Влияние нановолокон Al_2O_3 на электроимпульсное плазменное спекание прозрачной керамики MgAl_2O_4	256
<i>Д. Е. Деулина, И. Н. Шевченко, В. Д. Пайгин</i>	
Композит на основе восстановленного оксида графена полиэтилентерефталата для нейроинтерфейсов	257
<i>Е. М. Догадина, М. И. Фаткуллин, К. С. Бразовский, Е. В. Плотников, Е. С. Шеремет, Р. Д. Родригес</i>	
Исследование возможности ингибирования окисления структур, получаемых лазерно-индуцированным осаждением меди из эвтектических растворителей	258
<i>Е. А. Ёлтышева, Д. А. Синев</i>	
Температурные зависимости термоэлектрических свойств полимерных композитов с одностенными углеродными нанотрубками	259
<i>В. А. Ермаков, В. А. Кузнецов, Д. И. Фролов, Б. Ч. Холхоев, В. Ф. Бурдуковский</i>	
Частотный анализ карбонизованного металл-органического каркаса Ni-BDC на поверхности ПЭТ	260
<i>Ю. С. Журавлёв, Е. А. Курцевич, Д. А. Коголев</i>	
Микроволновый гидротермальный синтез фторид-фосфата ванадия (III)–натрия: получение, структура и свойства	262
<i>Н. И. Зайцев, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, В. Г. Куравый, А. Г. Завидная, С. В. Гнеденков</i>	
Влияние добавки сверхвысокомолекулярного полиэтилена и технического углерода на электрические характеристики реактопласта	263
<i>А. Е. Зверев, А. В. Марков, Е. В. Калугина</i>	
Супрамолекулярная самосборка мультикомпонентных ультратонких гибридов для фотовольтаических приложений по технологии «в один шаг»	264
<i>А. И. Звягина, А. Е. Александров, А. А. Аверин, И. Н. Сенчихин, А. Р. Тамеев, М. А. Калинина</i>	

Влияние поверхностно-активных веществ на агрегацию углеродных наночастиц	266
<i>Д. О. Зеленцов, О. С. Краснова, Ю. Ю. Петрова</i>	
Гибкие 2D печатные мемристоры на основе графена	267
<i>А. И. Иванов, Р. А. Соотс, А. Д. Пулик, И. В. Антонова</i>	
Динамическая организация супрамолекулярных ансамблей на основе Кеплерата {Mo ₁₃₂ } и органических солей йодония	269
<i>С. А. Ионин, Н. С. Солдатова, П. С. Постников, О. С. Ельцов, А. В. Прокофьева, К. В. Гржегоржевский</i>	
Формирование и исследование наноструктур на основе диоксида ванадия с фазовым переходом полупроводник-металл	270
<i>К. Е. Капогузов, Д. М. Милюшин, В. С. Тумашев, Л. В. Яковкина, В. Н. Кичай, С. В. Мутилин</i>	
Влияние условий получения на фазовый состав и текстурные свойства оксида цинка, высаженного на поверхность углеродного носителя	271
<i>Л. С. Козлов, К. О. Ухин, М. А. Савастьянова, В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников</i>	
Дизайн и защитные свойства ингибиторсодержащих керамикоподобных покрытий на алюминиевом сплаве АМгЗ	273
<i>Я. И. Кононенко, А. С. Гнеденков, В. С. Марченко, С. Л. Синябрюхов, С. В. Гнеденков</i>	
Моделирование взаимодействия эпоксидной смолы ЭД-20 с поверхностью модифицированного графена	274
<i>В. А. Кореньков, Т. М. Макарова, Г. И. Макаров</i>	
Квантово-химическое исследование влияния деформации на ширину запрещённой зоны в монослое чёрного фосфора	276
<i>А. В. Коровина</i>	
Физико-механические свойства углеродсодержащих композиций на основе полиуретана	277
<i>В. В. Кревсун, А. В. Денисенко</i>	
Утилизация углекислого газа в плазме дугового разряда	278
<i>А. Д. Кротик</i>	
Сравнение экспериментальных данных и численного моделирования оптических свойств керамического композиционного материала на основе гидроксипатита	280
<i>Б. С. Кудряшов, А. Е. Резванова, Д. Д. Скоробогатов, А. Н. Пономарев</i>	
Структура твердых электролитов на основе Li _{1,5} Al _{0,5} Ge _{1,5} (PO ₄) ₃	281
<i>Е. С. Кузнецова, С. В. Першина, В. И. Воронин, С. Г. Власова</i>	
Физико-механические свойства трехкомпонентных керамик на основе Zr–C–N	282
<i>Е. Д. Кузьменко</i>	
Высокопористые нанокомпозиты с парафином	283
<i>Л. Э. Кулиева, А. М. Янатьева, Т. В. Курчатов</i>	
Функциональный апсайклинг полиэтилентерефталата для датчиков гибкости	285
<i>Е. А. Курцевич, Д. А. Коголев, М. И. Фаткуллин</i>	
Медные комплексы пектата натрия для эффективного электрокатализа восстановления кислорода	286
<i>Э. М. Лебедева, Г. Р. Низамеева, И. Р. Низамеев, М. К. Кадилов</i>	
Гидрогелевые композиции для систем рилизинга лекарственных препаратов	287
<i>А. Е. Левченко, Д. В. Зайцев, К. В. Гржегоржевский</i>	
Сплав NaK-78 как восстановительный, структурообразующий и порообразующий агент в синтезе пористых функциональных материалов	289
<i>С. С. Леончук, А. С. Фальчевская</i>	
Влияние параметров нанесения на хеморезистивные свойства газовых сенсоров на основе одностенных углеродных нанотрубок	290
<i>А. Д. Лозбень, А. Г. Баннов</i>	

Влияние содержания меди на фазовый состав и морфологию гидросиликатов кобальта	291
<i>Ю. Д. Максимова, Н. А. Бельская, А. А. Иванова, Е. К. Храпова, А. А. Красилин</i>	
Повышение эксплуатационных свойств инструментальной стали 9ХС анодным и катодным плазменно-электролитным азотированием	292
<i>Ф. Г. Мамедова, Л. М. Маркина, М. А. Носова, И. М. Наумов, А. М. Колесников, В. А. Гапонов, А. С. Петровичева</i>	
Повышение эксплуатационных свойств аустенитной нержавеющей стали плазменно-электролитной цементацией	294
<i>Л. М. Маркина, Ф. Г. Мамедова, И. М. Наумов, А. И. Колесников, В. А. Гапонов, Р. А. Вдовиченко, А. С. Петровичева</i>	
Гибридные ингибиторсодержащие покрытия для обеспечения контролируемой деградации магниевого сплава МА8	295
<i>В. С. Марченко, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков</i>	
Искусственный перикард на основе политетрафторэтилена изготовленный методом электроспиннинга: исследование местной реакции тканей при имплантации	297
<i>Е. Ю. Мельник, Ш. Д. Ахмедов, В. А. Луговский, Б. Н. Козлов, В. М. Бузник, Е. Н. Больбасов</i>	
Взаимосвязь условий синтеза и электрохимических свойств активированных углеродных материалов из скорлупы кедрового ореха	298
<i>М. А. Мозылева</i>	
Приготовление фотокатализатора TiO_2 , самодопированного ионами Ti^{3+} , посредством гидротермального синтеза с применением в качестве биотемплата волокон овечьей шерсти	299
<i>Д. В. Морозов, Н. М. Виноградов, Н. Л. Овчинников, М. Ф. Бутман</i>	
Синтез нанесенных на цеолит композитных фотокатализаторов Bi_2WO_6/TiO_2-N и исследование их активности в реакции фотоокисления бензола под действием видимого излучения	300
<i>М. Е. Морозова</i>	
Получение нового термостабильного материала полимерной природы на основе лигнина	302
<i>Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева</i>	
Рентгенофазовый анализ стали Р6М5 после плазменно-электролитной нитроцементации с закалкой и отпуском	303
<i>И. М. Наумов, М. А. Носова, Ф. Г. Мамедова, А. И. Колесников, Н. А. Берсенева, В. И. Морозов, А. С. Петровичева</i>	
Синтез, структура, оптоэлектронные и магнитные свойства нанотрубчатого $Na_2Ti_3O_7$ с добавкой Fe_2O_3 (альфа-фаза)	304
<i>А. И. Неумоин, Д. П. Опра, И. А. Ткаченко, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков</i>	
Определение электрических свойств газочувствительного элемента NiO-PEDOT : PSS методом импедансной спектроскопии	305
<i>Г. Р. Низамеева, Э. М. Лебедева, В. В. Кузнецова, И. Р. Низамеев</i>	
Контролируемое диспергирование никеля на азотсодержащем углеродном носителе для каталитического получения водорода из газообразной муравьиной кислоты	307
<i>А. Д. Ницакова, Д. А. Булушев, С. В. Трубина, А. Д. Федоренко, П. Е. Плюснин, О. А. Стонкус, А. В. Окотруб, Л. Г. Булушева</i>	
Влияние гликолята натрия на электрохимическое поведение магниевого сплава в изотоническом растворе	308
<i>А. Д. Номеровский, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков</i>	
Повышение антифрикционных свойств инструментальной стали Р6М5 плазменно-электролитной нитроцементацией	310
<i>М. А. Носова, Л. М. Маркина, Ф. Г. Мамедова, И. М. Наумов, А. И. Колесников, Н. А. Берсенева, И. Р. Паленов, А. С. Петровичева</i>	
Новые амбивалентные гибридные материалы для гетерогенного фотокатализа	311
<i>А. Г. Нугманова, М. А. Калинина</i>	

Синтез крупных кристаллов UO_2 для приложений нелинейной оптики и микроэлектроники	312
<i>Е. А. Оконешникова, Н. А. Жёсткий, С. А. Поваров, С. В. Бачинин, П. В. Алексеевский</i>	
Взаимосвязь электронного транспорта и тензорезистивных свойств в полимерных композиционных материалах на основе хитозана	314
<i>Д. В. Побеленская, Н. А. Акулова, Д. И. Гапич, Р. С. Кумарбаев, А. С. Буинов, Б. Ч. Холхоев, В. Ф. Бурдуковский, В. А. Кузнецов</i>	
Высокоэффективный катод на основе никеля и молибдена для получения водорода путем электролиза щелочного водного электролита	315
<i>Ю. Ю. Потанина, А. Н. Кузнецов, Д. В. Козлов</i>	
Легирование высшего борид вольфрама атомами переходных металлов для целей катализа	316
<i>А. Д. Радина, А. Г. Квашнин</i>	
Мультифункциональные материалы с сорбционными и фотокаталитическими свойствами на основе слоистых двойных гидроксидов магния и алюминия	317
<i>К. И. Рашитова, С. А. Герасимов</i>	
Многоцелевая целлюлозная матрица	318
<i>Д. В. Репин</i>	
Изучение агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированного бычьим сывороточным альбумином	320
<i>З. А. Рехман, А. А. Блинова, Е. Д. Назаретова</i>	
Исследование вида носителя для цинкооксидных катализаторов отверждения полимеров	321
<i>М. А. Савастьянова, К. О. Ухин, Н. Б. Кондрашова, В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников</i>	
Влияние примеси и структурных дефектов на термоЭДС однослойного графена	322
<i>Т. А. Сапежинская, А. А. Белослудцева</i>	
Исследование микроструктуры наноразмерного диоксида марганца, стабилизированного алкилдиметиламинооксидом	324
<i>А. О. Сенкова, А. А. Нагдалян, П. С. Леонтьев, З. А. Рехман, Н. М. Бочаров</i>	
Новые полупроводниковые материалы на основе алкилсилилзамещенных гетероциклов для перовскитных солнечных батарей	325
<i>М. Е. Сидельцев, И. Е. Кузнецов, А. Н. Живчикова, М. М. Теплякова, А. А. Пирязев, А. Ф. Ахьямова, Н. Г. Никитенко, А. В. Аккуратов</i>	
Оптические свойства тонкопленочных гетероструктур на основе оксидов олова (IV) и церия (IV)	327
<i>Д. М. Скрылева, О. С. Халипова</i>	
Применение нановолокнистого углерода в газовой сенсорике	328
<i>А. Р. Смагулова, А. Г. Баннов</i>	
Допированный медью титанат натрия с иерархической микро-нано архитектурой для отрицательного электрода натрий-ионных аккумуляторов	329
<i>А. А. Соколов, В. В. Железнов, Д. П. Опра, С. Л. Синябрюхов, А. Б. Подгорбунский, С. В. Гнеденков</i>	
Самосборка гибридных бифункциональных катализаторов на основе двумерных неорганических наночастиц и органических хромофоров методом нековалентной самосборки	330
<i>М. Р. Соколов, К. А. Тумбинский, М. А. Калинина</i>	
Сравнительное исследование физико-химических свойств твердых композиционных электролитов на основе солей тетрабутиламмония и наноалмазов	332
<i>И. А. Стебницкий</i>	
Физико-химическая механика синтеза композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит»	333
<i>А. В. Тимаков, Д. А. Булатников, А. В. Ишутин</i>	
Разработка полимерных композиционных материалов на основе полилактида и коллагена	334
<i>Н. Ф. Тимофеева, С. Ф. Артахинова</i>	

Особенности формирования наночастиц типа «ядро-оболочка» состава $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, их строение и функциональные свойства	335
<i>Д. С. Ткаченко, В. В. Желтова</i>	
Моделирование структуры композиционного вяжущего для гидротехнического бетона	336
<i>П. Д. Тоболев</i>	
Ультратонкие гибридные пленки на основе планарных неорганических частиц и производных полидиацетилена для органической электроники	338
<i>К. А. Тумбинский</i>	
Исследование биомиметических материалов для ускоренного заживления ран на основе поли-3-гидроксibuтирата	339
<i>П. М. Тюбаева, К. Г. Гаспарян, А. А. Ольхов, А. А. Попов</i>	
Исследование влияния параметров микроволнового гидротермального синтеза на морфологию и физические свойства наночастиц феррита марганца	340
<i>А. О. Уракова, М. А. Сурменева, Р. А. Сурменев, А. Л. Холкин, Р. В. Чернозем</i>	
Сенсор мониторинга аналитов на основе композита из восстановленного лазером оксида графена и полиэтилентерефталата	342
<i>М. Фаткуллин, Е. Догадина, И. Бриль, А. Иванов, А. Маткович, Р. Д. Родригес, Е. Шеремет</i>	
Тензорезистивный эффект в теплостойких полимерных композитах на основе матрицы ароматического полиамида с углеродными нанотрубками	343
<i>А. А. Федоров, В. А. Кузнецов, Б. Ч. Холхоев, В. Ф. Бурдуковский, А. Ю. Ларичкин, В. Е. Колодзев, В. Л. Кузнецов, С. И. Мосеенков</i>	
Исследование температурных зависимостей коэффициента термоЭДС в слоистом кобальтате $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$	345
<i>Д. И. Фролов, Е. Н. Ткачев, А. Н. Лавров, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева</i>	
Коррозионные свойства авиационной стали ВНС-5 после электрохимического хромирования и электронно-пучковой обработки	346
<i>Е. Д. Хабибова, А. В. Ерквич, В. О. Семин</i>	
Возможность получения вяжущего из Каратаусского глиногипса	347
<i>А. М. Хожбаев, Дж. С. Закиров, Ж. Б. Нажимов</i>	
Ингибиторы коррозии на основе глюконата кальция и оксида магния для углеродистых сталей в коррозионных средах	349
<i>Ш. Цзян, О. В. Дубинина</i>	
Влияние неорганических нанонаполнителей на свойства эпоксидных композитов аминного отверждения	350
<i>И. Е. Чабак, А. Д. Верескун, Р. И. Лыга, О. Ф. Николаева, В. А. Глазунова</i>	
Исследование влияния длительности микроволнового гидротермального <i>in situ</i> синтеза на структуру и магнитные свойства коллоидных наночастиц MnFe_2O_4	351
<i>П. В. Чернозем, Р. В. Чернозем, А. Л. Холкин, М. А. Сурменева</i>	
Метод лазерной интеграции проводящих материалов в поверхность полимера для изготовления сенсоров	352
<i>Д. Л. Чешев, И. Р. Абдрахимов</i>	
Влияние температурной обработки углеродистой стали на защитные свойства ингибиторов коррозии	353
<i>Л. Чжун, О. В. Дубинина</i>	
Изготовление многослойных люминесцентных керамических материалов состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ методом электроимпульсного плазменного спекания	355
<i>И. Н. Шевченко, Д. Е. Деулина, В. Д. Пайгин, Э. С. Двилис, О. Л. Хасанов, Д. Т. Валиев, С. А. Степанов</i>	
Синтез MgAl_2O_4 шпинели с использованием энергии термической плазмы	356
<i>В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов</i>	

Исследование зависимости отклика газового сенсора от различных параметров нанесения на подложку углеродных нановолокон	358
<i>А. А. Шишин, А. Г. Баннов</i>	
Физико-химические и остеогенные свойства пьезополимерных магнитоактивных матриц для восстановления костной ткани	359
<i>Л. Е. Шлапакова, А. С. Прядко, М. А. Сурменева</i>	
Химическая обработка многостенных углеродных нанотрубок в растворах сульфамата никеля	361
<i>А. М. Яковлева, В. Головахин, А. Г. Баннов</i>	
Ингибиторы коррозии на основе оксида цинка для углеродистых сталей и чугуна	362
<i>М. Ян, О. В. Дубинина</i>	
Влияние типа прекурсора на микроструктуру карбоната цинка	363
<i>М. А. Ясная, И. М. Шевченко, А. А. Гвозденко, М. В. Вакуленко</i>	
СЕКЦИЯ 11 МАЛОТОННАЖНАЯ ХИМИЯ: РЕИНЖИНИРИНГ И СУВЕРЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	365
Трифлаты. Синтез, свойства и применение	365
<i>М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян</i>	
Превращение метанола в диметиловый эфир и диметилкарбонаты	366
<i>А. М. Алиева, Э. М. Бабаев, Н. Н. Новрузлы, К. Ш. Мусазаде</i>	
Алкенолиз метилолеата: как заменить нефть рапсовым маслом с помощью рутения?	367
<i>А. В. Афанасьева</i>	
Исследование реакции анодного окисления глицерина в щелочной среде в присутствии электрокатализаторов на основе никеля	368
<i>Т. П. Басова, А. Н. Кузнецов, Д. В. Козлов, О. В. Шерстюк</i>	
Влияние концентраций реагентов, их соотношений и скорости потока на результат реакции сиаилирования в микрофлюидных условиях	370
<i>К. С. Бирюкова, И. В. Мячин, Л. О. Кононов</i>	
Получение и характеристика новых функциональных материалов на основе арабиногалактана древесины лиственницы <i>Larix sibirica</i>	371
<i>В. С. Боровкова, Ю. Н. Маляр</i>	
Влияние растворов гидрокарбоната натрия на равновесные условия гидратообразования метана	373
<i>А. Р. Бубнова, Л. П. Калачева, И. К. Иванова, М. Е. Семенов, А. С. Портнягин</i>	
Исследование риформинга дизельного топлива в синтез-газ на блочных структурированных катализаторах	374
<i>М. А. Бурматова, В. А. Шилов</i>	
Водорастворимые полимерные связующие для струйной трехмерной печати	375
<i>К. А. Быков, Г. Ш. Алиев, Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд</i>	
Получение Диметилдисульфида	376
<i>Р. Н. Гизятуллов</i>	
Разработка кобальт-медных катализаторов для получения углеродного наноматериала путём пиролиза лёгких углеводородов	378
<i>Д. А. Гилин</i>	
Переработка отвалного фосфогипса АО «Воскресенские минеральные удобрения» с целью извлечения редкоземельных элементов и их дальнейшего применения	379
<i>А. С. Гончаров, А. А. Рязанцев, П. И. Иванов</i>	
Перспективы промышленности во вторичной переработке бензиновых фракций	380
<i>В. О. Давыдов, М. А. Заикин, И. С. Александренков</i>	
Исследование процесса получения этилацетата из этанола	381
<i>В. С. Дубровский, И. А. Козловский, О. А. Капнина, В. Ф. Ахмедли</i>	

Разработка новых подходов к синтезу пиридилпиридонов и оксидипиридинов – структурных фрагментов биологически активных соединений	382
<i>К. Д. Ерин, Е. А. Краснокутская</i>	
Краевой эффект при прессовании пластиков без добавления связующих веществ в закрытых пресс-формах	384
<i>А. С. Ершова</i>	
Алкилпиперидины – перспективные синтоны новых БАВ	385
<i>А. Р. Жанибек, С. С. Жумакова</i>	
Отходы полистирола как вторичное сырье для получения ценных веществ	387
<i>Р. Р. Имайкина</i>	
Физико-химические основы переработки пластических отходов (анализ, перспективы использования)	388
<i>Р. А. Карасев</i>	
Оценка возможности применения отечественных образцов ПАВ в технологиях повышения нефтеизвлечения для месторождений Западной Сибири	389
<i>А. М. Качалкина, М. С. Подзорова</i>	
Особенности прямого синтеза пероксида водорода под действием палладийфосфорных катализаторов в присутствии галогенидов	391
<i>Т. А. Корнаухова, Е. А. Миленькая, Т. П. Стеренчук, Н. И. Скрипов</i>	
Дезэмульгаторы на основе возобновляемого сырья для разрушения водонефтяных эмульсий	392
<i>П. К. Крисанова, А. А. Филатов, Ю. В. Сотникова</i>	
Получение биодизеля из модельного состава синтез-газа методом Фишера-Тропша	393
<i>Р. Ю. Кужин, Д. О. Глушков, Д. В. Антонов, Е. Н. Ивашкина</i>	
Паровая конверсия метанола как способ получения водорода для питания топливных элементов	394
<i>А. Д. Кузнецова</i>	
Реализация технологии переработки метана на Ni–Cu катализаторах	396
<i>К. В. Малыхина, С. А. Шпакова, П. Б. Курмашов</i>	
Химическая переработка отходов полиэтилентерефталата	397
<i>Е. Э. Манапова, Л. С. Потапенко, Е. Е. Вильгельм</i>	
Синтез никельхромового катализатора методом СВС для процессов гидрирования	398
<i>А. Ю. Меледин, Т. Ю. Осадчая, К. А. Никитин, А. В. Афинеевский</i>	
Получение экологичных компонентов дизельных топлив из отработанных растительных масел	399
<i>А. И. Наурусов, И. А. Богданов</i>	
Разработка коррозионностойкого огнезащитного покрытия на основе отхода химической промышленности	401
<i>У. А. Неганова</i>	
Производственная цепочка технологии получения и очистки от примесей трифторида бора для применения в микроэлектронике: научный анализ и практические аспекты	402
<i>А. А. Огнева, М. И. Якубова</i>	
Преобразование нефтяных отходов в высокопроводящие композиты: создание гибкой электроники посредством лазерной обработки асфальтенов	403
<i>И. Петров, Р. Родригес, Е. Францина, А. Гринько, Е. Шеремет</i>	
Синтез и исследование композитного катализатора Au/Cu ₂ O/TiO ₂ для фотоэлектрокаталитического восстановления углекислого газа	405
<i>Д. А. Польских</i>	
Подбор глиноземистого сырья и пластификатора для получения матрицы бетонной смеси в производстве крупноформатных корундовых огнеупоров повышенной плотности	406
<i>А. М. Поскотинова, А. Л. Галганова, К. И. Иконников</i>	
Получение композиционных материалов на основе вторичного полиэтилентерефталата	408
<i>Л. С. Потапенко, Е. Е. Вильгельм, Е. Э. Манапова</i>	

Особенности протекания прямого дегидрирования пропана на полиметаллическом катализаторе	409
<i>М. М. Селиванова, С. С. Смирнова, А. В. Курочкин</i>	
Осцилляционные исследования составов на основе эфиров целлюлозы и сшивателей для выравнивания профиля приемистости	410
<i>Н. Д. Смирнов</i>	
Анализ влияния температурного режима на селективность стадии окисления кумола действующего производства фенола и ацетона	412
<i>М. Ю. Турецкий, Ф. В. Рыжков</i>	
Анализ экономической эффективности внедрения и проектирование узла синтеза N-метилпирролидона в маломасштабных производствах	413
<i>Р. Р. Хамзин</i>	
Синтез мономеров для ROMP полимеризации с использованием побочных продуктов нефтегазохимии и природных терпенов	414
<i>У. Ю. Шабанова</i>	
Гидротермальный синтез Ni–Cu катализаторов разложения метана	415
<i>С. А. Шпакова, К. В. Малыгина, П. Б. Курмашов</i>	
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	417

Секция 6

Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЛИГНИНА ПЕРКАРБОНАТОМ НАТРИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**С. А. Агаркин^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И. О. Ломовский

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет (НГУ)²Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТТМ) СО РАН
г. Новосибирск
s.a.agarkin@gmail.com

Лигнин – природный полифенол, который ежегодно выделяется в количестве десятков миллионов тонн как побочный продукт целлюлозно-бумажной промышленности. Данный полифенол обладает сложной и непостоянной структурой, соотношение С/О в составе может сильно варьироваться, как и содержание функциональных групп. Изменяя параметры путём окисления и механической обработки, можно добиться значительных изменений физико-химических свойств, что потенциально даёт возможность рационально использовать огромные запасы данного вещества.

В настоящее время есть большое количество работ о люминесценции лигнина, которая проявляется как в твердой фазе, так и в растворе, некоторые работы нацелены на получение композитного материала, состоящего из жесткой матрицы с вшивками лигнина [1]. Лигнин может быть использован в качестве сорбента [2], что уже частично используется в медицине. Не смотря на большую историю изучения свойств и химических реакций с данным веществом, количество работ, показывающих эффективные методы химической модификации лигнина, остаётся малым, по всей видимости, в силу сложного строения. Помимо химической модификации лигнина, его окислением можно получать спектр фенольных веществ [3].

В данной работе представлен подход к механохимическому твердофазному окислению лигнина перкарбонатом натрия. Целью работы

является выявление оптимальной механохимической методики окисления лигнина для получения потенциального функционального материала. Перкарбонат натрия – кристаллосольват карбоната натрия и пероксида водорода – является устойчивым и доступным источником активного кислорода в твердой фазе, при использовании которого выделяемыми продуктами являются карбонат натрия и вода. Он показал эффективность в твердофазном окислении хитозана, гуминовых кислот, а также на модельной системе с коричной кислотой как модельным мономером лигнина.

Методика окисления включала в себя: подготовку смесей лигнина и перкарбоната натрия в различных соотношениях, обработку смеси концентрированной соляной кислотой для вымывания неорганической части без растворения целевого продукта в потенциальной щелочной среде, промывку полученного лигнина водой и последующую лиофильную сушку образцов.

При помощи термодесорбции азота с образцов окисленного лигнина и исходного сырья было показано увеличение площади поверхности при окислении более чем в 10 раз. Содержание кислотных кислородсодержащих групп в составе образцов, таких как фенольные, арильные карбоксильные и алкильные карбоксильные, определялось с помощью потенциометрического титрования. В результате окисления увеличивалось содержание арильных карбоксильных групп при этом уменьшалось содержание ал-

кильных карбоксильных групп, что свидетельствует об окислении заместителей при ароматических кольцах. Стоит отметить, что некоторые из образцов окисленного лигнина не проявляли перехода, соответствующего фенольным группам, из чего был сделан вывод о возможном окислении с раскрытием цикла.

С помощью спектрофлуориметра были получены спектры поглощения и люминесценции растворов образцов, благодаря которым можно наблюдать изменение Стоксового сдвига при окислении, что коррелирует с изменением π - π сопряжения системы и макровзаимодействия внутри неё.

Список литературы

1. Wan K. et al. Structural materials with after-glow room temperature phosphorescence activated by lignin oxidation // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – № 1. – # 5508.
2. Supanchaiyamat N. et al. Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities // *Bioresource Technology*. – 2019. – V. 272. – P. 570–581.
3. Sun C. et al. Mechanochemical cleavage of lignin models and lignin via oxidation and a subsequent base-catalyzed strategy // *Green Chemistry*. – 2020. – V. 22. – № 11. – P. 3489–3494.

ФОТОХИМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АМОКСИЦИЛЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

К. Д. Алексеев^{1,2}, М. Р. Сизых¹, А. А. Батоева¹
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. М. Р. Сизых¹

¹Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
k.alexeev@binm.ru

²Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

Одна из глобальных проблем современности – развитие резистентности микроорганизмов к антибиотикам. Это является серьезной угрозой для населения Земли, поэтому, по решению ВОЗ, данная проблема была включена в десятку основных проблем здравоохранения [1, 2]. Одной из причин попадания антибиотиков в водную экосистему является их бесконтрольное применение. Амоксициллин (АМЦ) ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) – часто назначаемый антибиотик для терапевтического лечения инфекций верхних дыхательных путей. При этом 80 % АМЦ выводится из организма в неизменном виде, что приводит к попаданию его в хозяйственно-бытовые стоки. Традиционная биологическая очистка сточных вод не в состоянии удалить фармполлютанты из воды [3]. Перспективными для удаления фармполлютантов на сегодняшний

день являются технологии на основе комбинированных окислительных методов, в которых сложные органические соединения окисляются сформированными в растворе активными формами кислорода (АФК) [4].

Целью работы являлось исследование кинетических закономерностей деградации амоксициллина и минерализации общего органического углерода (ООУ) персульфатом в различных окислительных системах при воздействии УФ-С излучения KrCl эксилампы.

Объектом исследования являлись модельные водные растворы тригидрата амоксициллина концентрацией 50 мкМ. Эксперименты проводились в динамических условиях в трубчатом фотореакторе с облучением KrCl-эксилампой (222 нм) при термостатировании (20 °С).

Экспериментально установлено, что с $K_2S_2O_8$ амоксициллин практически не взаимодействует. В железо-персульфатной системе $\{S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}\}$ (без УФ-облучения) эффективность окисления амоксициллина составила 30 %, причем реакция практически останавливалась в первые минуты обработки, вероятно это связано с образованием комплексов ионов железа с продуктами деструкции (рис. 1).

При прямом фотоллизе с использованием в качестве источника УФ-излучения KrCl эксцил лампы деструкция амоксициллина составила 80 % после 120 мин экспозиции, минерализации ООУ не наблюдалось. При введении персульфата, в системе $\{UV/S_2O_8^{2-}\}$, эффективность деструкции достигала 95 %, а минерализация ООУ – 46 % (рис. 1). В Фото-фентон-подобной системе $\{UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}\}$ наблюдается резкий

рост начальной скорости реакции окисления АМЦ с 3,2 мкМ/мин до 6.5 мкМ/мин (~ в 2 раза), минерализация ООУ за 120 минут обработки достигла 76 %. При комбинированной активации персульфата установлено возникновение синергического эффекта. Синергический индекс, рассчитанный по эффективности минерализации ООУ, составил 1,67.

Таким образом, экспериментально установлено, что эффективность окислительной деструкции амоксициллина (по степени конверсии АМЦ и минерализации ООУ) возрастает в ряду: $\{S_2O_8^{2-}\} < \{S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}\} < \{UV\} < \{UV/S_2O_8^{2-}\} < \{UV/Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}\}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № FWSU2021-0006).

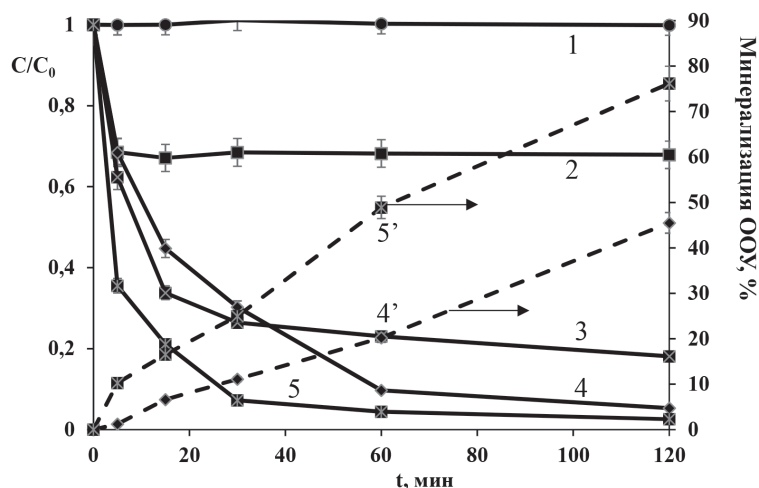


Рис. 1. Деструкция АМЦ и минерализация ООУ в различных окислительных системах: 1 – $\{S_2O_8^{2-}\}$, 2 – $\{S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}\}$, 3 – $\{UV\}$, 4, 4' – $\{UV/S_2O_8^{2-}\}$, 5, 5' – $\{UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}\}$. $[S_2O_8^{2-}] = 0,5$ мМ, $[Fe^{2+}] = 0,1$ мМ.

Список литературы

1. Nandana B., John S., Velmaiel K.E., Nambi I.M., Thomas T., Singh S. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2024. – V. 12. – № 1. – 111567.
2. Liu X., Lu S., Guo W., Xi B., Wang W. // *Sci. Total Environ.* – 2018. – V. 627. – P. 1195–1208.
3. Zhang L., Zhu Z., Zhao M., He J., Zhang X., Hao F., Du P. // *Sci. Total Environ.* – 2023. – V. 899. – 165681.
4. Brillas E., Peralta-Hernández J.M. // *Chemosphere.* – 2024. – V. 351. – 141153.

ПЕРЕРАБОТКА ТОРФА: СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЙ

Е. Г. Анзельм, Ю. В. Передерин, И. О. Усольцева
Научный руководитель — к.т.н., доцент Ю. В. Передерин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Россия, г. Томск

egab@tpu.ru

В настоящее время исследование методов глубокой переработки торфа и способов использования продуктов его переработки имеет особое значение для промышленности России. Торф содержит в себе высокоминерализованные, биологически активные и легкодоступные гуминовые кислоты, высвобождение которых является актуальной задачей. Продукция, изготовленная с применением гуминовых кислот, находит широкое применение в различных сферах человеческой деятельности: медицине, сельском хозяйстве, косметологии, очистки вод [1, 2, 3]. При этом качество сырья и целесообразность его использования зависит от метода переработки гумусосодержащего сырья.

Основной целью данного исследования является выявление ключевых проблем при вскрытии торфяного сырья, нахождение наиболее эффективных методов его глубокой переработки и освещение способов использования высвобожденных продуктов.

Для получения гуминовых кислот наиболее популярным методом является термолиз. Нагревание торфяного сырья приводит к трансформации его внутренней и внешней оболочки. При этом продукты такой переработки используют в качестве топлива и сорбента нефтяных разливов.

Помимо термической обработки востребованным является применение физико-механических способов переработки. Так, например, использование роторно-пульсационных аппаратов (кавитатора, гомогенизатора) приводит к диспергированию природного сырья и выходу водорастворимых веществ. Механоактивация производится и с применением планетарной шаровой мельницы. Данный метод увеличивает эффективность высвобождения кислых функциональных групп и сорбционные способности природного сырья. Существует метод переработки торфа с использованием электроимпульсного воздействия. Электрогидродинамический

удар способствует разрушению гумусосодержащего сырья изнутри. Такой метод обработки может снизить потребность в минеральном сырье и обеспечить рынок натуральными продуктами, как альтернатива химическим продуктам в отрасли сельского хозяйства. В дополнении существуют ультразвуковой и радиационный методы глубокой переработки торфа.

Альтернативой механическим способам обработки природного сырья имеется и ряд химических методов. Одним из таких является гидролиз торфа, процесс осуществляется в водной среде при применении кислотных, щелочных добавок или ферментов. При таком методе разрушается труднорастворимая оболочка (лигнин, целлюлоза) природного сырья, с последующим высвобождением водорастворимых гуминовых кислот. Обработанный торф такими методами используется в качестве сорбентов тяжелых металлов. Помимо гидролиза гумусосодержащее сырье обрабатывается перекисью водорода и аммиаком. Применяется экстракционный метод вскрытия торфяного сырья при использовании углеводородных растворителей.

В заключении можно сказать, что наиболее эффективными методами переработки торфа являются химические методы, например, с использованием щелочного гидролиза, где степень вскрытия достигает 80–85 % по сравнению с описанными физико-механическими способами, где выход гуминовых кислот достигает 65–70 %. Главной проблемой в высвобождении гуминовых кислот является плотноупакованная оболочка торфа. Именно эффективное разрушение труднорастворимых лигнина и целлюлозы лежит в основе всех описанных методов. Торф при рациональной добыче является возобновляемым и дешевым ресурсом, продукты, полученные при вскрытии которого можно использовать как сорбент, компонент при изготовлении препаратов, кормовую добавку в животноводстве и в сельском хозяйстве.

Список литературы

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / под ред. Е.И. Ермакова. – СПб. : Изд-во С. Петерб. ун-та, 2004. – 248 с.
2. Исследование свойств торфа для решения экологических проблем / Бурмистрова Т.И. [и др.] // Химия растительного сырья. – 2009. – № 3. – С. 157–160.
3. Получение углеродных сорбентов из бурых углей и торфа после извлечения восков и смол / Хохлова Г.П. [и др.] // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2005. – № 4–1 (48). – С. 65–68.

БИОДЕГРАДАЦИЯ КРАСНОГО ФОСФОРА ПРИ ПОМОЩИ *Aspergillus niger*

Л. И. Ахбарова¹, А. З. Миндубаев²
Научный руководитель – к.х.н. А. З. Миндубаев

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова Казанского научного центра РАН
420088. Россия, г. Казань, ул. Арбузова, 8

²Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ КХТИ)
420015, РТ, г. Казань, ул. К.Маркса, 68
a.mindubaev@knc.ru; mindubaev-az@yandex.ru

Биотрансформация это разрушение веществ, материалов, продуктов в результате метаболического воздействия живых организмов. Чаще всего под биотрансформацией подразумевается действие микроорганизмов. Микробный метаболизм обладает бесконечным разнообразием путей. Он осуществляет превращения практически любых классов поллютантов, в том числе обладающих высокой устойчивостью или токсичностью. Биотрансформация сравнительно безопасна для окружающей среды, в отличие от других методов детоксикации. Она основана на естественных механизмах самоочищения в биосфере.

Исследована возможность использования метода биотрансформации для ремедиации загрязнения красным фосфором с использованием грибов черных аспергиллов *Aspergillus niger* AM1 ВКМ F-4815D. Штамм ранее продемонстрировал окисление поллютанта первого класса опасности белого фосфора до безвредных фосфат-ионов. Красный фосфор намного более термодинамически стабилен, по сравнению с белым. Это затрудняет его метаболизм. Он должен медленнее и с большим трудом подвергаться ферментативной деструкции.

Опасность загрязнений красным фосфором состоит, главным образом, в том, что продукты горения данным веществом токсичны. Попытки использовать красный фосфор в качестве высоко-

коконцентрированного фосфорного удобрения делались ранее, но не привели к практическому результату. Поэтому, разработка способа биотрансформации красного фосфора актуальна. В представленной работе показаны полученные количественные данные по биотрансформации красного фосфора *A. niger* F-4815D.

Установлено заметное увеличение скорости накопления фосфат-ионов под влиянием микробной культуры. Фосфат-ионы, в свою очередь, являются конечным продуктом окисления красного фосфора. Для точной оценки биотрансформации красного фосфора проводилось исследование содержания фосфатов в биомассе гриба, который интенсивно поглощает фосфат-ионы из окружающей среды, к измеренной концентрации фосфат-ионов в культуральной среде. Для этого биомасса сжигалась в муфельной печи до состояния золы. По сравнению с контролем – стерильной средой, содержащей красный фосфор, в присутствии культуры гриба скорость накопления фосфат-ионов возрастает в 1,25 раз. Разница проявляется в каждом из трех повторов эксперимента, что свидетельствует о достоверности результата. Причина малого значения прироста скорости окисления заключается в окислении красного фосфора и накоплении фосфатов в процессе хранения. Поскольку аспергилл изначально рос в среде, обогащенной фосфатами, активность процесса биотрансфор-

мации красного фосфора была снижена по сравнению с теоретически возможной.

Расчет

Сырая биомасса 2,3574 г.

Сухая биомасса 0,1151 г.

Влажность 95,12 %.

Содержание фосфатов в биомассе аспергилла 7,99 г/кг сухого веса.

Опыт

0,00092 г фосфатов в биомассе.

0,02526 г фосфатов в фальконе (14 суток культивирования).

0,02618 г фосфатов итого.

Контроль

0,02095 г фосфатов в фальконе.

1,25 раза – разница между опытом и контролем.

Список литературы

1. Миндубаев А.З., Галимова А.Р., Кузнецова О.Н., Ахбарова Л.И., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К. Биотрансформация красного фосфора в фосфаты при помощи *Aspergillus niger*

// Вестник технологического университета. – 2023. – Т. 26. – № 10. – С. 41–45. – DOI: 10.55421/1998-7072_2023_26_10_41.

ОСОБЕННОСТИ МИГРАЦИИ ЖЕЛЕЗА И МАРГАНЦА В ВОДЕ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ОЗЕРА КУЧАК

Ю. О. Белоусова

Научный руководитель – к.х.н., доцент, профессор Н. С. Ларина

Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6

belousova1485@gmail.com

Экологическое состояние озер представляет несомненный интерес в современный период при использовании их для рыбоводства, особенно в связи с интенсивным загрязнением малых водных объектов в условиях происходящих климатических изменений и дефицита пресных вод [1]. Озеро Кучак (Тюменская область) является типичным представителем такого типа озер, расположенных в лесостепной зоне Западной Сибири. На территории озера с 1993 г. функционирует биостанция Тюменского госуниверситета, периодически проводившая разведение ценных видов рыб, а с 2021 года на базе биостанции начал работу первый в России Карбоновый полигон. За период существования базы экологический мониторинг озера проводился эпизодически, обобщающая информация была опубликована в 2003 году [2].

Целью данного исследования являлось изучение процессов накопления и распределения содержания Fe и Mn в воде и донных отложениях озера Кучак. Отбор проб воды и донных отложений (ДО) проводился в соответствии с нормативными документами [3]. При отборе ДО соблюдалась ненарушенность отобранных колонок (28 и 14 см), которые были разделены

на слои по 1 см. Пробы высушивались, измельчались, озолялись при температуре 550 °С. Зола растворялась в 10 %-ной HNO₃, содержание железа и марганца в воде и ДО определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В вегетационный период (июль–сентябрь 2022 г.) содержание железа в воде во всех пяти точках отбора превышало ПДКр-х (0,1 мг/л) и только в сентябре снижалось до 0,07–0,11 мг/л. Распределение содержания марганца в воде в разных частях озера в этот период изменялось в значительно более широком интервале и только в одной точке наблюдалось периодическое превышение ПДКр-х (0,01 мг/л). Послойное распределение металлов в колонках ДО имеет крайне неравномерный характер. Максимальное содержание железа наблюдалось на глубинах 11–16 см (до 0,4 %), а также на глубине 1–2 см (около 0,3 %). Максимальное содержание марганца наблюдалось на глубине 11–14 см, а также в верхних 3 см колонки.

Подобный характер залегания металлов в ДО согласуется с литературными данными [4]. Это связывают с тем, что восстановление мало растворимых оксидов Mn⁴⁺ до Mn²⁺ происходит при более высоком содержании растворенного

кислорода, чем восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} . Это обуславливает наличие максимумов концентрации железа на большей глубине. Увеличение содержания железа и марганца в поверхностных слоях ДО по мнению некоторых авторов

[5] связано с диффузией растворенных форм из нижележащих слоев к контакту с окисленной зоной водной толщи, где они вновь теряют подвижность и обогащают поверхностный слой.

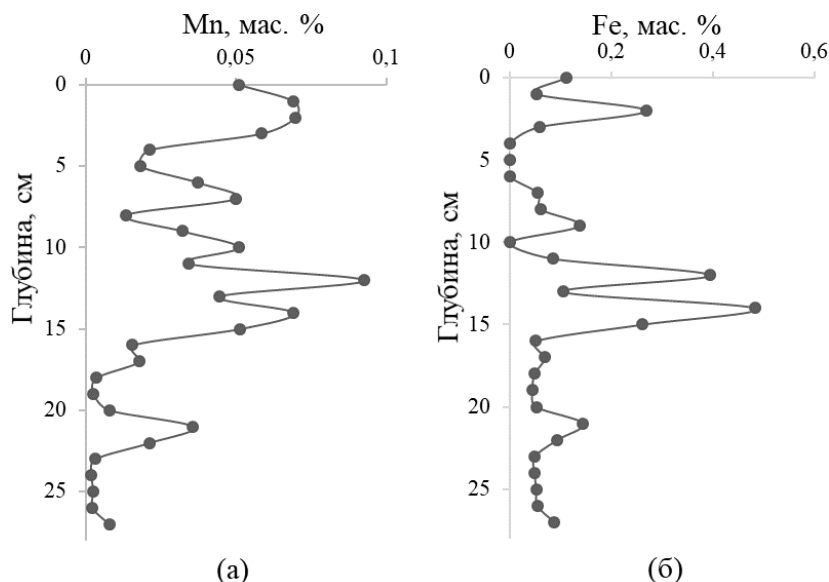


Рис. 1. Вертикальное распределение концентраций марганца (а) и железа (б) в донных отложениях оз. Кучак

Список литературы

1. Bazarzhapov T.Z. et al. // *Water*. – 2023. – V. 15. – № 19. – P. 3385.
2. Катаноева В.Г., Газизова М.А., Машошина А.А., Ларина Н.С. // *Вестник Тюменского государственного университета*. – 2003. – № 2. – С. 234–247.
3. Ларина Н.С., Катаноева В.Г., Ларина Н.В. *Практикум по химико-экологическому мониторингу окружающей среды*. – Шадринск : Шадринский Дом Печати, 2007. – 390 с.
4. Даувальтер В.А., Ильяшук Б.П. // *Геохимия*. – 2007. – № 6. – С. 680–684.
5. Малиновский Д.Н. и др. // *Геохимия*. – 2005. – № 8. – С. 878–885.

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОЙ АКТИВАЦИИ ПОРОШКА ВТОРИЧНОГО СТЕКЛА НА ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОСФЕР

А. В. Беляева

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
avb109@tpu.ru

Благодаря комплексу специфических свойств стеклянные микросферы являются одним из перспективных неорганических материалов, который находит широкое применение в различных областях промышленности. Микросферы применяют в качестве наполнителя в лакокрасочные покрытия, бетоны, композиты или

самостоятельного продукта, например, как адсорбенты для очистки воды [1]. Для получения микросфер используют стекла различного состава, которые должны обеспечивать необходимую вязкость, образование газообразных продуктов в расплавленных частицах стекла при температуре сфероидизации.

Цель работы – получение газопламенным способом полых микросфер из отходов производства стекловолокна (стекло марки Е). Основными компонентами стекла являются SiO_2 ; CaO и Al_2O_3 . Для снижения вязкости расплава стекла и увеличения газвыделяющей способности к порошкам исследуемого стекла применена щелочная активация.

Исходный материал измельчали путем мокрого помола (соотношение стекло:вода 1:1) в течение 3 минут при скорости 350 об/мин на планетарной мельнице. Установлено, что высушенный порошок представлен в основном частицами размером 10–40 мкм (рис. 1).

Щелочную активацию полученного порошка проводили раствором NaOH с концентрацией 6 М и 9 М. Процесс сфероидизации частиц стеклопорошка осуществляли на газопламенной установке в пропано-воздушной смеси.

Установлено, что активация порошка способствует образованию полых микросфер с

пористой структурой. На микрофотографиях (рис. 2) видно, что микросферы, синтезированные из стеклопорошков активированных более концентрированным раствором (9 М) имеют большее количество пор на поверхности сфер. Таким образом, в зависимости от концентрации щелочного активатора можно регулировать пористость микросфер.

Известно применение микросфер с высокой пористостью для очистки воды. Исследования в этой области направлены на выбор оптимальных размером пор, их количества и адсорбционной способности микросфер. Определение эффективных условий щелочной активации порошков позволит регулировать данные свойства и поэтому является актуальным направлением. Следующим шагом исследований планируется оценить адсорбционные свойства полученных микросфер для их использования в качестве адсорбента для очистки воды.

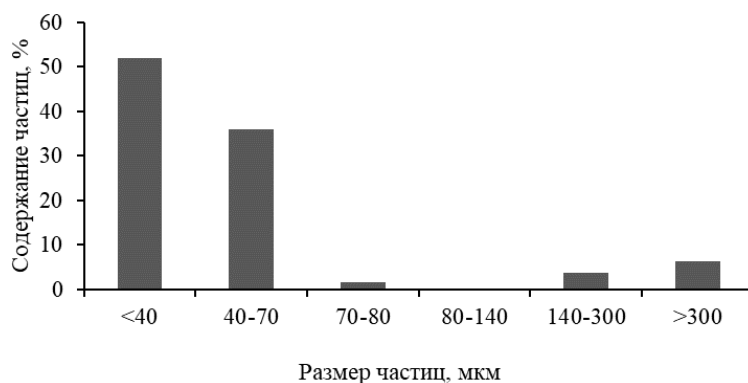


Рис. 1. Распределение частиц стеклопорошка после помола

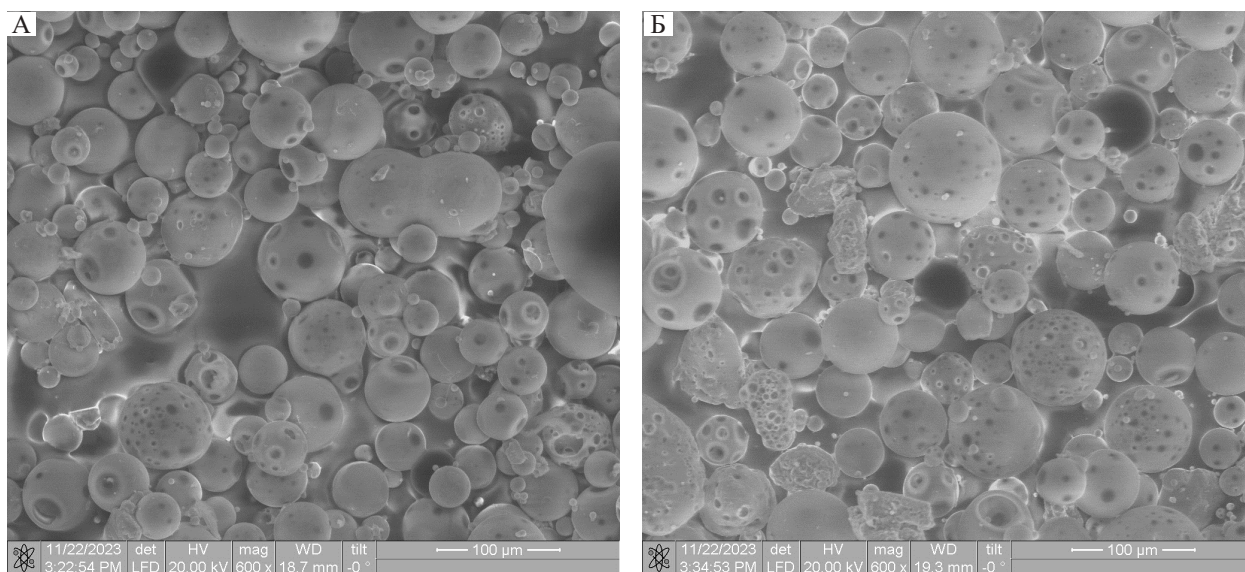


Рис. 2. Микросферы, полученные из стеклопорошка активированного раствором NaOH с концентрацией 6 М (А) и 9 М (Б)

Список литературы

1. Mahmoud M. Enhanced methylene blue adsorption by double alkali activation of highly porous glass microspheres prepared from waste glass. – 2024. – V. 59. – P. 73–85.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НЕФТИ

Р. Д. Брюхов¹

Научный руководитель – ассистент К. В. Скирдин^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Томский государственный архитектурно-строительный университет

Процессы добычи, транспортировки и хранения нефти зачастую сопровождаются утечками и аварийными ситуациями, связанными с попаданием нефти в окружающую среду. Наиболее оптимальным методом устранения аварийных утечек нефти является применение сорбентов [1].

В научной периодике описанию сорбентов и сорбционных материалов посвящено значительное количество работ. Зачастую в подобных работах представлено перечисление материалов, используемых в сорбентах с описанием параметров. Однако не достаточно внимания уделено обобщению и систематизации данных о материалах, применяемых в торговых марках сорбентов.

Целью работы является поиск и систематизация данных о материалах органических сорбентов нефти по данным открытых источников.

В результате анализа данных удалось установить, что на отечественном рынке сорбентов нефти насчитывается порядка 154 торговых ма-

рок, производимых 70 компаниями. Согласно данным [2] больше половины (порядка 83 %) составляют отечественные производители. Неорганические и органические сорбенты занимают 43 % и 40 % торговых марок соответственно, 17 % синтетические сорбенты. Торговых марок органических сорбентов нефти представлено 63 наименования.

В результате анализа данных открытых источников, удалось установить распределение материалов органических сорбентов (рис. 1). Наиболее популярными материалами органических сорбентов является торф и мох 53 % и древесина и древесные отходы 36 %. В группе сорбентов изготовленных из торфа и мха: 61 % представлены сорбентами из верхового торфа, 12 % торфоминеральные, 27 % из сфангового мха. Сорбенты, отнесенные к группе прочие (рис. 1) изготовлены из гуминовых веществ и сапропеля.

Распределение материалов сорбентов нефти изготовленных из древесины и древесных отхо-



Рис. 1. Диаграмма распределения материалов органических сорбентов нефти представленных на отечественном рынке

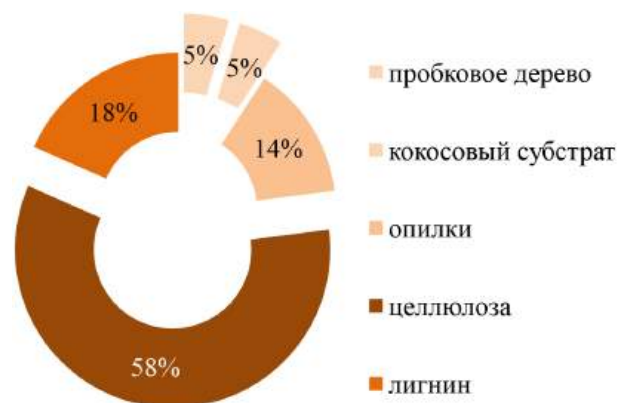


Рис. 2. Диаграмма распределения материалов сорбентов изготовленных из древесины и древесных отходов

дов представлено на рисунке 2. Наиболее распространёнными являются лигнин 13 %, менее распространены

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

Список литературы

1. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Удаление нефтепродуктов с водной поверхности и грунта: монография. – М. : НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2006. – 268 с.
2. Скирдин К.В., Казьмина О.В. Анализ нефтесорбентов: виды, свойства и эффективность применения // Нефтехимия. – 2022. – Т. 62. – № 6. – С. 797–815.

АККУМУЛЯЦИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В СОЦВЕТИЯХ ОДУВАНЧИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО В УСЛОВИЯХ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЗОН ГОРОДА (НА ПРИМЕРЕ г. ЧИТА)

Э. М. Вейсалова, Е. И. Степанова, Н. Е. Тронева, Ю. С. Цыбаненко

Научный руководитель – к.б.н., доцент Е. А. Бондаревич

ФГБОУ ВО «Читинская государственная медицинская академия»

Министерства здравоохранения России

Россия, Чита

yulyatsybanenko@yandex.ru

Для оценки экологической обстановки различных урбанизированных территорий широко используют методы биомониторинга, где в качестве объектов применяют растения. Одним из популярных видов-индикаторов является одуванчик лекарственный, характеризующийся высокой устойчивостью к загрязнителям и заселяющий сильно нарушенные ландшафты одним из первых (Лескова и др., 2021).

Целью работы было выявление функциональных зон города Читы с максимальным уровнем загрязнения токсичными элементами соцветий одуванчика лекарственного.

Материалы и методы. Для проведения исследования были выбраны следующие пункты отбора проб растений: 1) селитебная зона (мкр. Сосновый бор, 1-й мкр., ул. Ленина, мкр. Октябрьский, мкр. МЖК, 12-й городок, мкр. КСК, мкр. Северный, пос. Каштак, мкр. Царский); 2) промышленная зона (ГРЭС, ул. Промышленная, 1-й мкр. у сортировочного пункта Транссиба); 3) территории, прилегающие к транспортным путям (ул. Ленина, мкр. Чита-1, ул. генерала Белика, ул. Горького); 4) рекреационная зона (парк «ОДОРА», пойма р. Чита, пос. Смоленка); 5) фоновая территория – окрестности курорта «Молоковка» в 20 км от города.

Определение содержания химических элементов (Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) в пробах

растений проводили рентгено-флуоресцентным методом полного внешнего отражения на спектрометре S2 Picofox (Bruker Nano GmbH, Германия). После снятия спектров содержания элементов в пробе они подвергались обработке в программе Spectra ver. 7.8.2.0 с определением среднего содержания, ошибки среднего и пределов обнаружения.

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных данных показал, что в наибольшей мере тяжёлые металлы аккумулировались в соцветиях одуванчика, произрастающего в условиях жилой застройки (селитебная зона), в мг/кг сухой массы: Mn – 10,09, Fe – 136,97, Ni – 1,11, Cu – 4,77 и Zn – 22,86. В условиях промзоны максимально накапливались Ti – 11,04 и Cr – 4,66 мг/кг. В районах транспортных путей уровень накопления тяжёлых металлов был меньшим в 1,5–2 раза. Для рекреационных зон выявлены величины концентрации микроэлементов в 4–10 раз меньшие, чем в наиболее загрязнённых функциональных зонах Читы.

Для оценки уровня накопления тяжёлых металлов в соцветиях одуванчика лекарственного проведён расчёт коэффициента концентрации (Кк – это соотношение содержания микроэлемента в пробе из функциональной зоны города к его содержанию в условиях фона). По величине Кк(Ti) зафиксировано отличие на порядок

между промышленной и селитебной зон от рекреационной (соответственно 40,7; 38,7 и 1,5). Различия по хрому были существенно меньше – промзона 14,3, селитебная – 10,5, рекреационная – 4,1. Накопление Mn более сильное, так для селитебной зоны Кк составил 76,6, для транспортных путей 64. Количество железа в соцветиях так же было существенным в условиях селитебной и промзон – Кк 90,6 и 84,6. Накопление никеля более равномерное: промзона 17,6, селитебная зона 17,8 и транспортные пути 17,1. Аналогичные зависимости выявлены по цинку и меди: максимум Кк селитебная зона (Cu – 34,2,

Zn – 30,1), тогда как в зоне парков и скверов значения на порядок меньшие – (Cu – 1,4, Zn – 2,9).

Таким образом, соцветия одуванчика лекарственного фоллиарным и корневым путями получают в свой состав тяжёлые металлы с разной интенсивностью, в зависимости от уровня техногенного воздействия. Селитебные жилые кварталы Читы и промзоны характеризуются высоким уровнем загрязнения геосред, по этой причине и биообъекты существенно загрязнены. Напротив, в условиях меньшего воздействия, прежде всего автотранспорта, в рекреационной зоне и в условиях фона концентрации тяжёлых металлов существенно меньшие.

Список литературы

1. Лескова О.А. и др. // Проблемы ботаники Южной Сибири и Монголии. – 2021. – Т. 20. – № 1. – С. 265–268.

УТИЛИЗАЦИЯ ЛИТИЕВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ИЗВЛЕЧЕНИЕМ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ ПОВТОРНОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Д. Р. Гарипов^{1,2}, В. Ю. Мишинкин¹, Е. В. Кузьмина¹, В. С. Колосницын¹

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией новых материалов для электрохимической энергетики Е. В. Кузьмина

¹Уфимский Институт химии УФИЦ РАН
Россия, Уфа

²Уфимский государственный нефтяной технический университет
Россия, Уфа
dimka.garipov00@mail.ru

В настоящий момент мы являемся свидетелями неуклонно растущего производства источников тока по всему миру, особое место среди которых занимают литиевые химические источники тока (ЛХИТ), зарекомендовавшие себя в качестве энергоёмких и мощных накопителей энергии. Литий представляет собой наиболее ценный компонент ЛХИТ, который находит широкое применение в ядерной энергетике, производстве батарей, аккумуляторов, легких сплавов, стекла, строительных и смазочных материалов, при проведении органического синтеза и ряде других областей. Однако, на сегодняшний день на территории Российской Федерации практически отсутствует добыча этого металла. Несмотря на импорт, наблюдается устойчивый дефицит лития и его соединений [1], что также усугубляется тем, что свыше четверти лития,

используемого при производстве ЛХИТ, идет в отходы [2].

Проблема утилизации отработанных ЛХИТ с выделением лития выдвинулась в ряд наиболее важных, нередко являясь фактором, сдерживающим рост объема выпуска ЛХИТ, а также расширения круга их потребителей.

Помимо вышесказанного, приведем основные причины, демонстрирующие необходимость утилизации отработанных ЛХИТ [3]:

- 1) большая по сравнению с традиционными системами опасность при вскрытии, что связано с высокой объемной плотностью энергии;
- 2) высокая активность, легкоплавкость, способность гореть в атмосфере влажного воздуха самого лития;
- 3) применение высокоактивных электродных и конструкционных материалов, являющихся сильными окислительными системами, может

привести к их взаимодействию и, как следствие, выделению большого количества энергии;

4) горючесть сепаратора и легковоспламеняемость электролитных систем;

5) проявление токсичных свойств некоторых веществ ЛХИТ при его возгорании;

6) рентабельность и прибыльность от утилизации литиевых отходов, что подтверждается

данными по увеличению стоимости лития на мировом рынке в течение последних лет [4].

Таким образом, в лабораторных условиях нами была разработана технология утилизации лития из ЛХИТ с получением его карбоната посредством выщелачивания с последующим барботированием литийсодержащего раствора углекислотой (рис. 1).

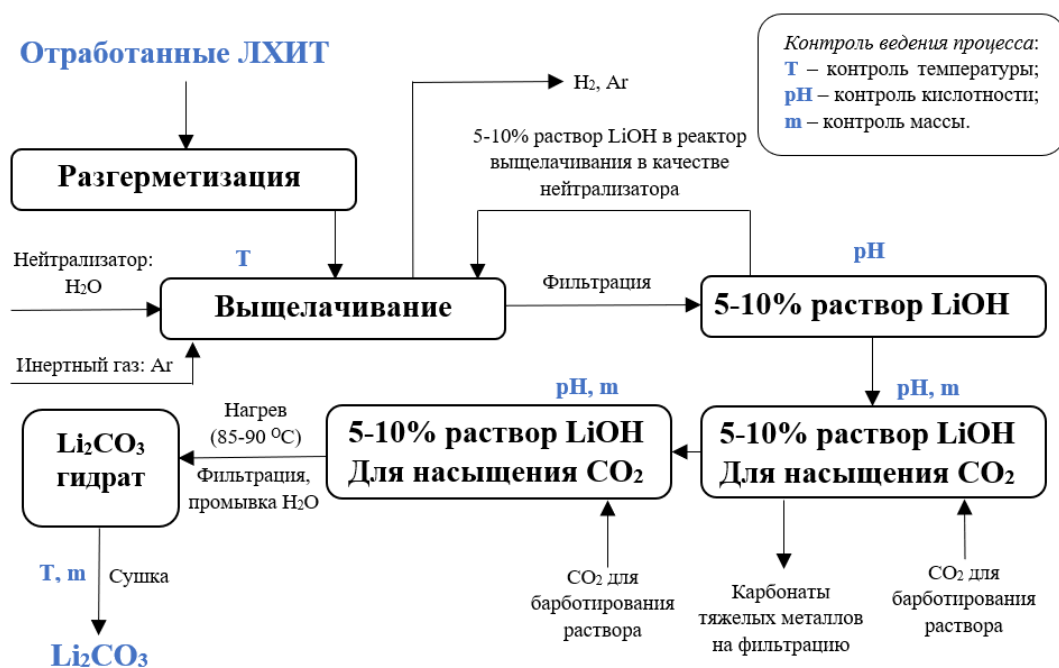


Рис. 1. Схема утилизации ЛХИТ с получением карбоната лития

Список литературы

1. Саркаров Р.А., Белан С.И., Гусейнов Н.М. // *Индустриальная экономика*. – 2022. – Т. 1. – № 2. – С. 57–68.
2. Сергеев А.Г. // *Тез. докл. II совещ. по литиевым источникам тока*. – Саратов, 1992. – С. 143.
3. Ольшанская Л.Н., Лазарева Е.Н., Клепиков А.П. // *Вестник СГТУ*. – 2005. – Т. 1. – № 6. – 9 с.
4. Миклушевский В.В., Ватулин И.И. // *Экология и промышленность России*. – 2003. – № 1. – С. 23–25.

ПОВЫШЕНИЕ ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНОСТИ УСТАНОВКИ ПРОИЗВОДСТВА МОНОМЕРОВ ЗА СЧЕТ ПРЯМОЙ МЕЖЦЕХОВОЙ ИНТЕГРАЦИИ

Т. А. Гиль, Л. М. Ульев

Научный руководитель – д.т.н., профессор ИШХБМТ ТПУ Л. М. Ульев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

tag7@tpu.ru

Проблема энергетической безопасности становится все более актуальной для стран, не имеющих месторождений ископаемого топлива.

Из-за пандемии Covid-19 и политического кризиса в странах-экспортерах нефти и газа возникли проблемы, которые повлияли на экономиче-

скую стабильность. Повышение энергетической безопасности может быть достигнуто за счет сокращения потребления ископаемого топлива и диверсификации источников энергии в наиболее энергоемких отраслях промышленности. К таким отраслям относится химическая и нефтехимическая промышленность, на которую приходится около 19 % от общего энергопотребления промышленного сектора России [1]. Одним из наиболее энергоемких производств в химической и нефтехимической промышленности является производство мономеров, состоящее из установок пиролиза и газоразделения [2]. Одним из наиболее эффективных способов снижения энергопотребления на подобных установках является применение инструментов интеграции процессов, например, Pinch Analysis и Total Site Analysis [3].

В данном исследовании оценивается возможность снижения энергопотребления на установках пиролиза и газоразделения за счет их прямой межцеховой интеграции. Оценка осуществляется с применением классических инструментов Pinch Analysis, таких как Составные кривые и «плюс-минус» принципы, на уровне производства мономеров.

Предварительный анализ установок показал, что их прямая межцеховая интеграция мо-

жет быть осуществлена за счет использования теплоты двух горячих потоков установки пиролиза для нагрева холодных потоков установки газоразделения. Были рассмотрены следующие варианты осуществления прямой межцеховой интеграции исследуемых установок (таблица 1): прямая межцеховая интеграция без внутрицеховой интеграции установок (кейсы № 2–4) и прямая межцеховая интеграция совместно с внутрицеховой интеграцией установок (кейсы № 6–8).

На основе полученных данных было выявлено, что для первого сценария (кейсы № 3 и 4) использование прямой межцеховой интеграции приводит к снижению энергопотребления производства мономеров максимум на 132,0 кВт. Прямая межцеховая интеграция совместно с внутрицеховой интеграцией установок (кейсы № 6–8) позволяет снизить энергопотребление производства мономеров на 66,7 МВт, из которых 7,3 МВт приходится на прямую межцеховую интеграцию. Также было выявлено, что максимальный потенциал снижения энергопотребления за счет прямой межцеховой интеграции составляет 7,3 МВт. При этом снижение энергопотребления за счет прямой межцеховой интеграции не зависит от того, какой из двух потоков будет использован для передачи теплоты между установками.

Таблица 1. Потребление внешних энергоносителей и выбросы исследуемых кейсов

№	Кейс	Потребление внешних энергоносителей		Выбросы CO ₂ , т/год
		Горячие, кВт	Холодные, кВт	
1	Базовый	465726	173165	979143
2	Базовый + прямая межцеховая (поток 1)	465726	173165	979143
3	Базовый + прямая межцеховая (поток 2)	465594	173033	978865
4	Базовый + прямая межцеховая (поток 1 и 2)	465594	173033	978865
5	Внутрицеховая	406376	113814	854365
6	Внутрицеховая + прямая межцеховая (поток 1)	399063	106501	838991
7	Внутрицеховая + прямая межцеховая (поток 2)	399063	106501	838991
8	Внутрицеховая + прямая межцеховая (поток 1 и 2)	399063	106501	838991

Список литературы

1. Федеральная служба государственной статистики. Промышленное производство. [Электронный ресурс]: – Режим доступа https://rosstat.gov.ru/enterprise_industrial (дата обращения: 20.06.2023).
2. Boldyryev S., Gil T., Krajačić G. and Khussanov A. Total site targeting with the simultaneous use of intermediate utilities and power cogeneration at the polymer plant // *Energy*. – 2023. – Vol. 279. – P. 128034.
3. Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Канустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. Харьков. – Библиотека журнала ИТЭ. – Харьков : НТУ «ХПИ», 2000. – 458 с.

УГЛЕРОДНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI)

Д. Ю. Дворянкин, И. А. Клепалова

Научный руководитель – д.х.н., профессор И. Г. Первова

Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
Daniil.Dvoryankin.02@mail.ru

Использование сорбционного метода наиболее целесообразно при низких концентрациях загрязняющих веществ в водных средах. Особенно это актуально при попадании в водные объекты со сточными водами соединений тяжелых металлов, в том числе хромат-ионов. Токсичность соединений хрома выражается в изменении иммунологической реакции организма, снижении репаративных процессов в клетках, ингибировании ферментов, поражении печени, нарушении процессов биологического окисления [1]. Адсорбция с использованием сорбентов на основе отходов деревообработки позволит решить данную экологическую проблему, поскольку опилки активно поддаются различным методам модификации, способствующих изменению их структуры, размера пор, кислотности, удельной поверхности и, как следствие, сорбционной емкости [2].

Целью данной работы являлась оценка эффективности извлечения ионов Cr (VI) углеродными сорбентами, полученными хим- и термомодификацией опилок древесины липы (*Tilia vulgaris*) фракции 0,75–2,00 мм. Функциональный состав исходных опилок (образец 1) представлен как карбоксильными, так и гидроксильными кислородсодержащими функциональными группами с соотношением $E_{\text{карб}}:E_{\text{гидр}} = 3,5:1$ (табл. 1, определение проводилось с использованием метода Бозма [3]).

Исходные опилки были подвергнуты химической модификации с помощью 5н HNO_3 в течение 5 часов при температуре $80 \pm 3^\circ\text{C}$, после

чего отмывались от избытка кислоты и сушились при комнатной температуре с получением образца 2. При химической обработке происходит окисление функциональных групп лигнина, что приводит к росту общего количества кислородсодержащих групп ($E_{\text{общ}}$) с 1,83 до 2,17 мг • экв/г и практически равному распределению карбоксильных и гидроксильных групп.

В процессе термической модификации в муфельной печи при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$ в течение 35 минут происходит преимущественное разложение гемицеллюлоз, входящих в состав древесины. По сравнению с исходными опилками липы в образце 3 после обжига наблюдается рост количества гидроксильных групп ($E_{\text{карб}}:E_{\text{гидр}} = 1,0:1,8$) при увеличении $E_{\text{общ}}$ в 1,6 раза.

Образец 4 получен с помощью термохимической (комплексной) модификации – за счет последовательного проведения сначала термической обработки при температуре $300 \pm 10^\circ\text{C}$, а затем химической модификации – в среде 5н HNO_3 . Применение данного метода обработки опилок липы способствовало заметному росту (в 2,55 раза) общего количества функциональных групп с соотношением $E_{\text{карб}}:E_{\text{гидр}} = 1,0:0,8$.

Изотермы адсорбции бихромат-ионов на углеродных сорбентах 1-4 соответствуют 6 типу изотерм сорбции по классификации Брунауэра, Деминга, Деминга и Теллера (классификации БДДТ), который характерен для ступенчатой адсорбции на однородной поверхности. Отмечено, что наиболее эффективными для извле-

чения хромат-ионов являются образцы 3 и 4, сорбционная емкость ($CE_{\max}$) которых в 3,2 и 2 раза, соответственно, выше емкости исходных опилок. Таким образом, термической модифика-

ции следует отдавать предпочтение при выборе метода получения эффективных сорбентов на основе отходов обработки древесины лиственных пород.

Таблица 1. Функциональный состав углеродных сорбентов на основе опилок древесины липы

Образец	$E_{\text{общ}}$, мг•экв/г	$E_{\text{карб}}$, мг•экв/г	$E_{\text{гидр}}$, мг•экв/г	$CE_{\max}$ (Cr (VI)), мг/г
1	1,83	1,42	0,41	7,22
2	2,17	1,08	1,09	6,70
3	3,00	1,08	1,92	23,00
4	4,67	2,58	2,09	14,90

Список литературы

1. Грушко Я.М. Ядовитые металлы и их неорганические соединения в промышленных сточных водах. Химия. – М.: Медицина, 1972. – 175 с.
2. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 5–14.
3. Савченко А.И., Корнеева И.Н., Плаксин Г.В., Лукиа Е.А., Гончаров Д.С. // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – 360: 1–8.

ВЛИЯНИЕ АКТИВИРОВАННОГО БИОУГЛЯ НА СВОЙСТВА ТОРФЯНОГО СУБСТРАТА, КОНЦЕНТРАЦИИ ДОСТУПНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПИТАНИЯ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А. А. Дрягина¹, Р. Б. Табакаев^{1,2}, К. О. Пономарев¹

Научный руководитель – к.т.н., н.с. К. О. Пономарев

¹Тюменский государственный университет
625000, Россия, г. Тюмень, ул. Володарского, 6
a.a.driagina@utmn.ru

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

На сегодняшний день наблюдается потребность в устойчивых и экологически безопасных методах, направленных на повышение продуктивности сельскохозяйственных культур при одновременной минимизации отрицательного воздействия на окружающую среду. Одним из таких методов является использование биоугля. Добавка в виде активированного биоугля как мелиоранта в сельском хозяйстве открывает новые перспективы для улучшения физико-химических и биологических характеристик субстратов, что приведет к интенсивному развитию растений, увеличивая их устойчивость к стрессовым условиям и улучшая поглощение питательных веществ [1]. Этот аспект приобретает важное значение в контексте глобального

загрязнения окружающей среды и необходимости разработки экологически безопасных агротехнологий.

Данное исследование направлено на изучение влияния активированного биоугля как средства для оптимизации состава существующих торфяных субстратов, используемых для выращивания растений, на характеристики питательной среды.

В работе в качестве субстрата использовался верховой торф (Т). К нему добавлялся биоуголь (Б) и активированный биоуголь (АБ) в концентрациях – 10 % и 20 %, в измельченном (и) и не измельченном (н) виде. Определение макро- и микроэлементного состава биоуглей и проб смесевых субстратов, отобранных после

выращивания микрорезлени, проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Содержание подвижных форм металлов определяли в вытяжках с использованием ацетатно-аммонийного буферного раствора с $pH = 4,8$.

Ниже представлены графики, показывающие содержание доступных элементов питания (К, Р) (рис. 1 (а)) и тяжелых металлов (Pb, Cd) (рис. 1 (б)) в торфе и субстратах с добавлением биоугля (10 %).

По результатам работы установлено, что добавление биоугля в субстрат увеличивает содержание калия, особенно при добавлении измельченного активированного биоугля (Т + АБ10 (и)). Это согласуется с исследованиями, показывающими, что биоуголь может улучшать пло-

дородие почвы и увеличивать доступность питательных веществ для растений [2]. На рис. 1 (б) показано, что при внесении не измельченных биоуглей (Б) и (АБ) концентрации Pb увеличились, но находились значительно ниже ПДК. Содержание Cd было в пределах обнаружения. Таким образом, биоуголь, в частности активированный, может уменьшать мобильность и биодоступность токсичных соединений, благодаря своим свойствам, таким как большая площадь поверхности, высокая пористость и катионообменная способность [3].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 23-76-01011 (<https://rscf.ru/project/23-76-01011/>).

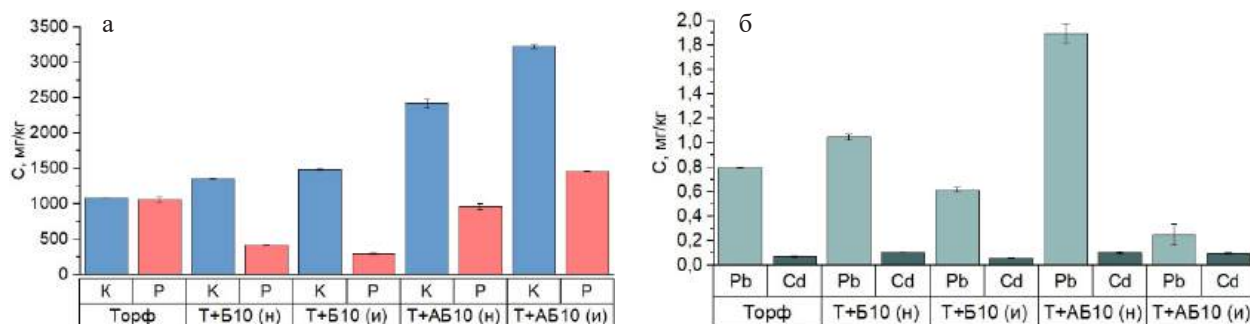


Рис. 1. Содержание элементов питания (а) и тяжелых металлов (б) в торфе и субстратах с добавлением биоугля в объемной доле 10 %

Список литературы

1. Premalatha R.P. et al // *Frontiers in Energy Research*. – 2023. – V. II. – P. 1092637.
2. Atzori G. et al. // *Agronomy*. – 2021. – V. II. – № 6. – P. 1236.
3. Medyńska-Juraszek A. et al. // *Agronomy*. – 2022. – V. 12. – № 10. – P. 2552.

АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ НЕФТИ

Е. В. Ермаков¹, С. А. Баскаков³, Д. А. Санджиева^{1,2}, Б. В. Убушаева^{1,2}, О. В. Кузнецова¹
Научный руководитель – к.х.н., доцент Д. А. Санджиева

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
Россия, Москва

²Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН
Россия, Москва

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
Россия, Черноголовка

Аэрогели – это материалы, сфера применения которых расширяется с каждым годом. Одним из перспективных направлений приме-

нения аэрогелей является сорбционная очистка акваторий при аварийных разливах нефти и нефтепродуктов. Целлюлоза является доступным,

дешёвым и возобновляемым источником сырья для получения сорбентов, в том числе аэрогелей. Однако зачастую целлюлозные сорбенты гидрофильны, что ограничивает их применение в ликвидации аварийных разливов нефти (ЛАРН) на акваториях.

Целью работы являлось синтез гидрофобных целлюлозных аэрогелей для очистки водной поверхности от нефти.

В качестве источника целлюлозы использовался борщевик Сосновского (лат. *Heracleum sosnowskyi*). Борщевик – распространённый опасный сорняк, подлежащий обязательному уничтожению. В качестве гидрофобизирующего материала был выбран политетрафторэтилен (ПТФЭ). Синтез аэрогелей проводился по ранее разработанной нами методике [1].

Оценку гидрофобности, нефтеёмкости аэрогелей в динамических и статических условиях проводили по ГОСТ 33627-2015 на тяжёлой нефти ($\rho_{15} = 875 \text{ кг/м}^3$) при $22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты и обсуждение

Была синтезирована серия композитных целлюлозных аэрогелей на основе целлюлозы борщевика (Б) и ПТФЭ в различных соотношениях: Б/ПТФЭ 3:2, Б/ПТФЭ 7:3, Б/ПТФЭ 4:1, Б/ПТФЭ 9:1.

С целью выявления наиболее перспективного аэрогеля были исследованы их гидрофильно-гидрофобные свойства и нефтеёмкость. Исследование сорбируемости воды показало, что аэрогели практически не сорбировали воду, т.к. водопоглощение не превышало 0,09 г/г (табл. 1). При увеличении длительности эксперимента с 15 минут (по ГОСТ 33627-2015) до 24 ч водопоглощение не увеличивалось.

Исследованием сорбции нефти в статическом режиме и сорбции нефти в системе «вода-нефть» в динамическом режиме установлено, что лучшими сорбционными свойствами и плавучестью обладает аэрогель с содержанием ПТФЭ 10 % мас. (табл. 1). Нефтеёмкость аэрогеля Б/ПТФЭ 9:1 равнялась 12,3 кг/кг. Для сравнения, целлюлозные сорбенты, представленные на российском рынке, имеют среднюю нефтеёмкость 8 кг/кг [2].

Таким образом, нами показано, что композитные аэрогели на основе растительной целлюлозы и ПТФЭ весьма перспективны для очистки воды от нефти благодаря их высокой гидрофобности и сорбционной ёмкости.

Исследования проведены при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-13-00410. Также авторы благодарят АО «ГАЗПРОМНЕФТЬ-МНПЗ» за техническую поддержку.

Таблица 1. Аэрогели Б/ПТФЭ

№ п/п	Аэрогели	Водопоглощение, кг/кг	Динамическая нефтеёмкость, баллы*	Статическая нефтеёмкость, кг/кг
1	Б/ПТФЭ 3:2	0,04	4	11,3
2	Б/ПТФЭ 7:3	0,09	2	10,4
3	Б/ПТФЭ 4:1	0,09	2	10,5
4	Б/ПТФЭ 9:1	0,06	5	12,3

*1 – нефть не сорбируется; 2 – остаётся толстый слой нефти; 3 – остаётся тонкая плёнка нефти; 4 – остаётся радужная плёнка нефти; 5 – нефть полностью сорбирована.

Список литературы

1. Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Krasnikova S.S., Kabachkov E.N., Kapustyanskaya M.A., Dremova N.N., Milovich F.O., Shulga Y.M., Wang X., Li Z. // *Polym Eng Sci.* – 2023. – V. 63. – I. 1. – P. 305–313.
2. Скурдин К.В., Казьмина О.В. // *Нефтехимия.* – 2022. – Т. 62. – № 6. – С. 797–815.

СОРБЦИЯ КРАСИТЕЛЯ Congo Red НА ВЕРМИКУЛИТЕ И ОРГАНО-ВЕРМИКУЛИТЕ

Ю. Г. Изосимова¹, П. Е. Белоусов², И. И. Толпешта¹, П. П. Козлов³, М. И. Пятова¹

¹Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

ulashka_86@mail.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН

119017, Москва, пер. Старомонетный, д. 35

³Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, 20

Органоглины получают путем интеркаляции органических катионов на сорбционные позиции глинистых минералов, что приводит к увеличению межплоскостных расстояний $d(001)$ и степени гидрофобизации поверхности. Органоглины используют для адсорбции из жидких сред различных красителей [1]. Красители, имеющие гидрофобные участки в молекулах, адсорбируются на органоглинах за счет гидрофобных взаимодействий. Улучшить сорбционные способности органоглин в отношении анионных красителей можно правильно подобрав диапазон pH для проведения адсорбции, органо-катион-модификатор и его количество относительно емкости катионного обмена глинистого минерала.

Анионный краситель Congo Red (CR) имеет сложную ароматическую структуру, плохо разлагается микроорганизмами и поэтому представляет опасность для окружающей среды и для здоровья человека. Анионные красители сорбируются на глинах путем электростатических и гидрофобных взаимодействий. Сорбция посредством электростатических взаимодействий зависит от pH. Показано, что сорбция CR на бентоните не зависела от pH в диапазоне значений от 5 до 12 единиц и увеличивалась при pH 4 [2]. Гидрофобный механизм адсорбции также является важным для анионного красителя CR, поэтому органо-глины является очень эффективным сорбентом в отношении этого красителя за счет высокой степени гидрофобизации поверхности [3].

Цель настоящего исследования состояла в оценке сорбционных возможностей вермикулитов и органо-вермикулитов в отношении красителя Congo Red.

Объектом исследования были Na-вермикулит и Na-вспученный вермикулит, и органо-вермикулиты, полученные путем насыщения исходных минералов катионами гексадецилтриметиламмония (HDTMA) в количестве, соответ-

ствующем 100 % и 200 % емкости катионного обмена [3]. Минеральный состав глины и степень ее модификации сурфактантом определяли методом рентгендифрактометрии на приборе MiniFlex600 Rigaku. Сорбцию красителя из растворов с концентрацией от 1 до 10 мг/л с pH 5,1 на вермикулитах и органо-вермикулитах проводили в течение 3-х часов, после чего в жидкой фазе определяли концентрацию CR спектрофотометрическим методом на спектрофотометре ПЭ 5400УФ при длине волны 498 нм. pH суспензий исходных и равновесных растворов измеряли потенциометром SevenGo pro комбинированным стеклянным электродом.

Установлено, что модификация гексадецилтриметиламмонием привела и увеличению межплоскостного расстояния вермикулита и вспученного вермикулита при степени насыщения, соответствующей 100 % и 200 % ЕКО, что косвенно может свидетельствует об увеличении степени гидрофобизации поверхности вермикулитов.

Равновесные значения pH после сорбции CR во всех вариантах опыты варьировали от 6 до 6,5 единиц. Во всем диапазоне изученных концентраций исходный вермикулит сорбировал CR в количестве не превышающем 0,47 мг/г, а на вспученном вермикулите в условиях проведения эксперимента CR не сорбировался. Модификация алкиламмонийным катионом существенно изменила свойства поверхности и сорбционные возможности обоих вермикулитов. Изотермы сорбции CR на органовермикулитах имели прямолинейную зависимость, а максимальная сорбция составляла 9–9,5 мг/г для органо-вермикулита и около 8 мг/г для вспученного органо-вермикулита. Скорость сорбции CR оказалась больше на органо-вермикулите, по сравнению с вспученным органо-вермикулитом. Значительного увеличения сорбции CR при увеличении количества интеркалированного сурфактанта выявлено не было.

Из проделанного эксперимента можно заключить, что модификация вермикулита и вспученного вермикулита алкиламмонийным катионом привела к улучшению сорбционных свойств минералов в отношении молекул анионного красителя CR. Сорбция красителя немодифицированными вермикулитами не превышала 5–10 %,

в то время как модифицированный НДТМА вермикулит сорбировал до 70–90 %, а модифицированный вспученный вермикулит – до 70–80 % от исходного количества красителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда, проект № 22-77-10050.

Список литературы

1. Nejib A. et al. Adsorption of anionic dye on natural and organophilic clays: effect of textile dyeing additives // *Desalination Water Treat.* – 2015. – V. 54. – № 6. – P. 1754–1769.
2. Oussalah A. et al. Adsorption of Congo Red onto Organo-Modified Bentonite: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies // *J. Mater. Environ. Sci.* – 2022. – V. 2022. – № 5. – P. 5.
3. Ding F. et al. Comparative study of organo-vermiculite, organo-montmorillonite and organo-silica nanosheets functionalized by an ether-spacer-containing Gemini surfactant: Congo red adsorption and wettability // *Chemical Engineering Journal.* – 2018. – V. 349. – P. 388–396.

СИНТЕЗ ОГНЕУПОРНЫХ ТАННИН-СОДЕРЖАЩИХ ТВЕРДЫХ ПЕН ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В УСЛОВИЯХ КРАЙНЕГО СЕВЕРА И АРКТИКИ

В. А. Ионин^{1,2}, О. П. Таран^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН О. П. Таран

¹Институт Химии и Химической Технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50 стр. 24

²Сибирский федеральный университет
660041, г. Красноярск, пр. Свободный, 82А
ionin.va@icct.krasn.ru

В арктической зоне наблюдаются климатические изменения, обусловленные выбросами парниковых газов (углекислый газ и метан) [1]. Существенная часть России расположена на территории арктической зоны [2, 3], освоение которой особенно актуально для дальнейшего государственного и экономического развития страны, которое зависит в том числе и от использующихся повсеместно функциональных и конструкционных материалов. Спецификой региона является низкая устойчивость природы к антропогенным воздействиям и ее удаленность от мест с развитой инфраструктурой, что требует сохранения эксплуатационных свойств материалов с течением времени [1].

На данный момент большая часть материалов синтезируется на основе продуктов нефтеперерабатывающей промышленности [4], однако активно проводится поиск более альтернативных методов получения материалов с низкой себестоимостью, на основе компонентов, выделенных из возобновляемого растительного

сырья [5] с сохранением принципов «зеленой химии». Данная работа направлена на использование таннинов в качестве полимер-основы для синтеза термостойких изоляционных функциональных и композиционных материалов, которые в дальнейшем могут быть использованы в условиях Крайнего Севера и Арктики.

Для синтеза использовали таннины, подробно охарактеризованные в работе [6]. В дополнение определили общее содержание полифенолов в сырье методом Фолина-Чокальтоу, долю сконденсированных таннинов и долю проантоцианидинов, которые составили 8,2 мас. %, 0,45 мас. % и 0,65 мас. %, соответственно. Синтез твердых пен проводили с использованием сополимера - фурфуроливого спирта, который также может быть выделен из растительного сырья, эмульгатором – пропиленгликолем, катализатором отверждения – п-толуолсульфокислотой, а также отверждающих добавок в виде углеродных нанотрубок, синтезированных на основе оборудования ИХХТ СО РАН ранее. Полученные об-

разцы твердых пен изучали методами ТГА/ДСК, СЭМ, а также подвергли физико-механическим и эксплуатационным испытаниям (Рис. 1).

В результате получены твердые таннин-содержащие пены без использования вспенивающего агента, выдерживающие при испытании образцов на гидравлическом прессе до 3,4 МПа сжимающей нагрузки, после чего образец разрушается. Испытания, проведенные с термическим разложением состава, позволили выявить, что при достижении температур в области

450 °С в атмосфере аргона, процессы окисления на поверхности материала переходят в процесс горения с последующей потерей массой образцами до 40 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект № 20231114-06422, а также частично в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (FWES-2021-0017).



Рис. 1. Испытание полученного состава на огнеупорность

Список литературы

1. Takashi Ya., Kumiko T. // *Polar Science*. – 2020. – V. 25. – 100548.
2. Tei S., Sugimoto A., Yonenobu H., Ohta T., Maximov T.C. // *Polar Science*. – 2014. – V. 8 (2). – P. 183–195.
3. Glinskiy V., Serga L., Zaykov K. // *Procedia Manufacturing*. – 2017. – V. 8. – P. 308–314.
4. Changhui L., Tong X., Xulong Ya., Jiapeng W., Yaodong Zh., Zafar S. // *Journal of Energy Storage*. – 2023. – 73. – 108887.
5. Davis S.C., Hay W., Pierce, J. *Biomass in the energy industry: an introduction*. – London, UK. BP p.l.c., 2014. – 120 p.
6. Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаиш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. // *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия*. – 2020. – 13 (3). – С. 430–446.

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЛУЗГИ ГРЕЧИХИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЕЁ СОРБЦИОННОЙ ЁМКОСТИ ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

А. Д. Кирьянов

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И. О. Ломовский

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
leha.kiryanov.00@mail.ru*

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Гречневая лузга является одним из видов сельскохозяйственных отходов. При правильном использовании данный вид сырья может служить хорошим сорбирующим материалом благодаря высокой механической прочности, пористой структуре, широкой доступности и большим количеством химически активных полимеров.

Лузга гречихи состоит из множества полифенолов и сахаридов, например целлюлоза, лигнин и меланин. В растительном сырье основой кристаллической решетки является целлюлоза, в то время как остальные органические компоненты присутствуют в меньшей степени. Это приводит к тому, что структура клеточной стенки лузги обладает высокой кристаллическостью и низкой доступностью к сорбционным центрам. Поэтому целесообразно провести соответствующую механохимическую обработку для увеличения площади контактов фаз и разупорядочения клеточной структуры [1].

Лузгу гречихи можно использовать в качестве основного источника сырья для получения меланина, поскольку производство гречки — это масштабный производственный процесс, недорогой и не имеющий побочных продуктов. Это сырье легкодоступно и богато меланином, который содержится во всей оболочке этой зерновой культуры [2].

В отличие от большинства растительных полимеров меланин отличается своей химической активностью с окислителями и восстановителями, что позволяет его модифицировать широким набором химических веществ.

Целью работы являлось исследование влияния механохимической модификации на сорбционную ёмкость лузги гречихи по отношению к тяжёлым металлам.

Для достижения этой цели были приготовлены механохимически модифицированные образцы лузги гречихи, помолотые с окисляющими и восстанавливающими добавками для увеличения количества кислородосодержащих функциональных групп.

В качестве основного материала использовалась лузга гречихи (Алтайский край, Россия). Для исследования бралась фракция лузги 200–300 мкм. В качестве химических реагентов использовались такие окислители как: перкарбонат, персульфат и пероксид натрия и цинк в качестве восстановителя (в количестве 5 % масс.). Обработка проводилась на АГО-2 в течении 5, 10 и 20 минут.

Методом ИК-спектроскопии анализировали зависимость изменения кислородосодержащих функциональных групп до и после сорбции. ИК-спектр образца после сорбции характеризуется значительно меньшим поглощением в областях 1850–1550 обратных см, соответствующей карбонильным и карбоксильным группам, и уменьшением поглощения в области 3650–3000 обратных сантиметров, соответствующим гидроксильным группам.

Для определения кислородосодержащих функциональных групп использовался метод деконволюции. Благодаря данному методу были жестко зафиксированы большинство значащих функциональных групп.

Установлено, что лучшим сорбентом для ионов Cd^{2+} и Zn^{2+} является образец лузги гречихи помолотый с перкарбонатом натрия. Его предельные значения сорбционной ёмкости, рассчитанные по модели Ленгмюра, составили 51,52 мг/г сорбента для Cd^{2+} и 31,68 мг/г для Zn^{2+} . Полученная зависимость увеличения сорбционных характеристик обработанной лузги гречихи имеет сложный характер, включающий в разной степени множество параметров, как физических, включая размер частиц, удельную площадь поверхности, так и химических, включая количество кислород- и азот-содержащих групп. Дальнейшие исследования в области направленной модификации полифенолов и полифенол-содержащих растительных материалов будут направлены на установления этой зависимости.

Список литературы

1. Lomovskiy I., Podgorbunskikh E., Lomovsky O. *Effect of ultra-fine grinding on the structure of plant raw materials and the kinetics of melanin extraction // Processes.* – 2021. – V. 9. – № 12. – 2236.
2. Jan B., Parveen R., Zahiruddin S., Khan M.U., Mohapatra S., & Ahmad S. (2021). *Nutritional constituents of mulberry and their potential applications in food and pharmaceuticals: A review // Saudi journal of biological sciences.* – 28 (7). – 3909–3921.

ИНАКТИВАЦИЯ *Enterococcus faecalis* В ВОДЕ ДВУХЧАСТОТНЫМ УЛЬТРАЗВУКОМ С ПЬЕЗОКАТАЛИЗАТОРОМ ZnO

Е. А. Кобунова^{1,2}, И. М. Центрер¹, Г. Г. Матафонова¹, В. Б. Батоев¹

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Г. Г. Матафонова

¹Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6

²Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
elena.kobunova@binm.ru

Как известно, патогенные микроорганизмы в воде являются причиной возникновения опасных кишечных инфекций. Поэтому актуальна разработка эффективных и экологических методов обеззараживания воды. Как известно, при облучении воды ультразвуком микробные клетки инактивируются в результате физических, химических и механических воздействий, возникающих при акустической кавитации. Высокочастотный ультразвук (> 100 кГц) генерирует больше активных форм кислорода (в основном, гидроксильных радикалов ($\bullet\text{OH}$)) в сравнении с низкочастотным (≤ 100 кГц). Как оказалось, воздействие двухчастотного ультразвука (ДЧУЗ) приводит к генерации новых (комбинационных) частот в дополнение к основным, которые дают дополнительную кавитацию [1]. Осцилляции кавитационных микропузырьков при применении ДЧУЗ становятся более нестабильными и они быстрее схлопываются (кавитируют), что ведет к увеличению выхода $\bullet\text{OH}$ [2] и к возникновению синергического эффекта ($\phi > 1$) [3]. Для интенсификации генерации $\bullet\text{OH}$ при облучении ультразвуком можно использовать и пьезокатализаторы. Известно, что ZnO проявляет пьезоэлектрические свойства, благодаря нецентросимметричной кристаллической структуре. Под действием механических сил, в частности УЗ-волн, на кристаллах появляются локализованные заряды противоположных знаков, которые инициируют генерацию $\bullet\text{OH}$ в воде по хорошо описанному механизму для пьезокатализато-

ров [4]. По литературным данным процессы пьезокаталитической инактивации микроорганизмов в воде облучением ДЧУЗ высоких частот с участием ZnO остаются малоизученными. В данной работе использовали грамположительную бактерию *Enterococcus faecalis* В 4053 в качестве индикатора микробиологического загрязнения. Для ДЧУЗ-облучения выбраны частоты 120 и 1700 кГц.

Целью работы явилось исследование инактивации *E. faecalis* в воде при воздействии ДЧУЗ с использованием нано- и микрочастиц ZnO.

Ультразвуковая обработка деионизованной воды, содержащей *E. faecalis* (10^5 КОЕ/мл), проводилась в ортогональном реакторе (излучение частотой 120 кГц направлено горизонтально, а излучение частотой 1700 кГц – вертикально). Подсчет выживших клеток в виде числа КОЕ вели после инкубирования пробы (37 °С, 24 часа).

Установлено, что ДЧУЗ-обработка с участием нано- и микрочастиц ZnO привела к полной инактивации (снижение на 5 порядков) *E. faecalis*, тогда как при обработке каждой частотой по отдельности наблюдалось максимальное снижение всего на 1,5 порядка (рис. 1).

Исходя из полученных данных, полное обеззараживание при ДЧУЗ-воздействии с использованием частиц ZnO размерами 50 нм и 1 мкм достигалось за одно и то же время (180 мин). Методом химической дозиметрии при данных условиях была определена скорость генерации $\bullet\text{OH}$, которая составила $1,78 \times 10^{-12}$ Моль $\bullet$ мин/л

($\text{ZnO}_{50\text{nm}}$) и $1,60 \times 10^{-12}$ Моль • мин/л ($\text{ZnO}_{1\text{мкм}}$). Таким образом, размер частиц ZnO не оказал влияния на скорость инактивации *E. faecalis* при данных экспериментальных условиях. При этом обнаружен высокий синергический эффект ($\phi = 3,1$) при использовании ДЧУЗ, превышающий аддитивный эффект одинарных ультразвуковых излучений. Столь высокий синергический

эффект обусловлен применением пьезокаталитической инактивации. Поэтому, ДЧУЗ-облучение при 120 и 1700 кГц в присутствии экологичного пьезокатализатора ZnO является, на наш взгляд, перспективным методом обеззараживания воды.

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № FWSU-2021-0006).

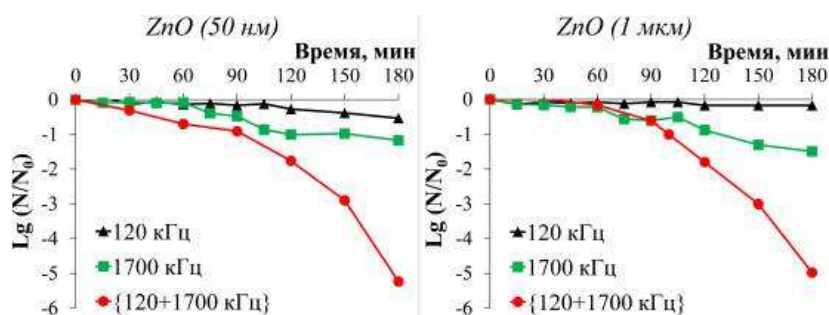


Рис. 1. Инактивация *E. faecalis* одно- и двухчастотным ультразвуком с участием ZnO . $[E. faecalis]_0 = 10^5$ КОЕ/мл, $[\text{ZnO}]_0 = 1$ г/л

Список литературы

1. Liu H.L., Hsieh C.M. // *Ultrason. Sonochem.* – 2009. – Vol. 16. – № 3. – P. 431–438.
2. Ye L., Zhu X., Liu Y. // *Ultrason. Sonochem.* – 2019. – Vol. 59. – 104744.
3. Matafonova G.G., Batoev V.B. // *Water Res.* – 2020. – Vol. 182. – 116016.
4. Ma W., Lv M., Cao F. et. al. // *J. Environ. Chem. Eng.* – 2022. – Vol. 10. – 107840.

ВЛИЯНИЕ ВЛАЖНОСТИ УГЛЯ НА ВЫБРОСЫ ОКСИДА АЗОТА

Ж. А. Косторева, А. А. Омаров

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор НОЦ И. Н. Бутакова ИШЭ ТПУ Г. В. Кузнецов

ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

НОЦ И. Н. Бутакова

oaa35@tpu.ru

С целью снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду последние 10–15 лет мировым научным сообществом приводятся достаточно интенсивные экспериментальные исследования процессов зажигания и горения капель водоугольных суспензий, в условиях, соответствующих условиям топочной среды паровых и водогрейных котлов. Доказано, что вода в составе суспензии приводит к секвестированию оксидов серы и азот [1–3].

Наиболее масштабные исследования водоугольных топлив проводятся в Китае, Японии, Польше и России. Стоит сказать, что процессы сжигания и горения композиционных топлив является одним из основных направлений раз-

вития научной мысли в науке о горении на сегодняшний день. Однако создания новейших композиционных топлив считается сложной задачей [4]. Несмотря на вышеперечисленные преимущества, водоугольные технологии пока недостаточно внедрены в общий баланс производства электрической и тепловой генерации в настоящее время. Скорее всего, это связано с недостаточной изученностью тепловых и физико-химических процессов, происходящих при воспламенении и горении капель такого существенно неоднородного и значительно увлажнённого топлива. Стоит также отметить, что, согласно результатам экспериментов [5], было установлено, что период водяного угольного

топлива капли значительно превышает время задержки воспламенения сухого угля. Доля угля в составе типичных водоугольных топлив составляет 50–60 %, что существенно замедляет процесс их воспламенения (времена задержки зажигания достаточно большие). Каких-либо данных по условиям и характеристикам зажигания частиц влажных углей (с влажностью 5–15 %), представляющим наибольший интерес для реальной теплоэнергетики не опубликовано. Поэтому цель данного исследования – определить влияние влажности угольного топлива на выбросы антропогенных веществ (диоксида

углерода и оксида азота) при сжигании последних.

На рисунке 1 приведены усредненные по времени значения концентраций диоксида углерода в продуктах сгорания угольных частиц марки Д (длиннопламенный) в исходном состоянии и увлажнённые. Можно отметить, что даже незначительное увлажнение частиц угля (на 7 %) оказывает существенное влияние выбросы CO_2 при относительно низких температурах окружающей среды (873К).

Работа поддержана Российским Научным Фондом грант № 23-79-01067.

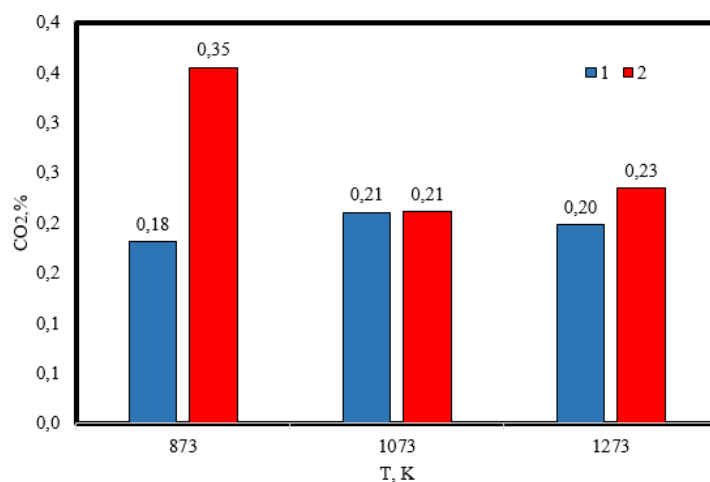


Рис. 1. Усредненные по времени концентрации диоксида углерода в газообразных продуктах сгорания в малой окрестности частицы угля при различных температурах окружающей среды: 1 – длиннопламенный влажная частица; 2 – длиннопламенный сухая частица

Список литературы

1. Kuznetsov G.V., Malyshev D.Yu., Kostoreva Zh.A., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu. The ignition of the bio water-coal fuel particles based on coals different degree metamorphism // *Energy*. – 2020. – V. 201. – P. 117701.
2. Kuznetsov G.V., Malyshev D.Yu., Kostoreva Zh.A., Syrodoy S.V., Gutareva N.Yu. Justification of the use of forest waste in the power industry as one of the components of bio-coal-water suspension fuel // *Energy*. – 2022. – V. 239. – P. 121677.
3. Wang Y., Liu Jz., Chen C., Cheng J. Slurryability and combustion characteristics of coal-coking wastewater-slurry // *Canadian Journal of Chemical Engineering*. – 2019. – 1803–1808.
4. Зайденов В.Е., Трубецкой К.Н., Мурко В.И., Нехороший И.Х. Производство и использование водоугольного топлива. – М.: Издательство Академии горных наук, 2001. – 176 с.
5. Salomatov V.V., Kuznetsov G.V., Syrodoy S.V., Gutareva N.Y. Ignition of coal-water fuel particles under the conditions of intense heat // *Appl Therm Eng.* – 2016. – V. 106. – P. 561–569.

ПЛАЗМЕННАЯ УТИЛИЗАЦИЯ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ОТРАБОТАННЫХ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

С. Ю. Кузнецов

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент А. Г. Каренгин

Томский политехнический университет

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

sergey_kuz_0908@mail.ru

В настоящее время по всему миру наблюдается значительный рост энергетической отрасли, это обуславливает наличие большого количества маслonaполненных трансформаторов в которых используются трансформаторные масла.

Трансформаторные масла – это специальные масла, применяемые для изоляции узлов трансформатора, находящихся под напряжением и охлаждения частей трансформатора нагреваемых при работе.

Также периодически должен проводится контроль и поддержания качества электроизоляционного масла на соответствие определенным критериям [1].

Выбросы стойких органических загрязнителей (СОЗ) в окружающую среду являются проблемой глобальной озабоченности, поскольку химические вещества стабильны в течение длительного периода, что приводит к их накоплению во многих животных и растениях. Хотя СОЗ запрещены в ряде стран, многие химические вещества были предложены в качестве кандидатов на СОЗ для добавления к существующим соединениям, как это определено комитетом Стокгольмской конвенции Организации Объединенных Наций [2].

Для решения проблемы безопасного удаления и очистки таких химикатов необходимы

новые экологичные и экономически эффективные технологии утилизации СОЗ.

Применение плазмохимической утилизации позволяет достигнуть полного разложения сложных углеводородов при значительно не высоких энергозатратах.

В работе проведен расчет низшей теплоты сгорания различных видов совтолов, и водно-органических композиций (ВОК) на их основе. Представлены результаты исследования плазмохимической утилизации ВОК содержащих полихлорированные бифенилы, трихлорбензол и воду.

Подготовленные композиции подавались в плазменный реактор через ротор диспергатора с частотой вращения 50 Гц, утилизация проводилась при рабочей температуре 1500 К.

В результате проведенных расчетов показано, что добавление воды значительно меняет равновесный состав продуктов плазменной утилизации.

Показано что увеличение рабочей температуры нелинейно увеличивает удельные энергозатраты на утилизацию 1 кг отработанного трансформаторного масла.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при создании технологии плазменной утилизации ОТМ различного состава и назначения.

Список литературы

1. ГОСТ EN 12766-1-2014. Нефтепродукты и отработанные масла. Определение полихлорированных бифенилов (PCB) и родственных соединений. Часть 1. Разделение и определение выделенных PCB методом газовой хроматографии (GC) с использованием электроно-захватного детектора (ECD). – Москва, Стандартинформ. – 2015. – 48 с.
2. National implementation plan for the Stockholm convention. Mongolia / Ministry of Environment and Green Development. – 2014.

ФОТОДЕСТРУКЦИЯ РАСТВОРОВ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

А. И. Кулебякина, В. Н. Дубровина, П. С. Гришанов, Б. Я. Весельчаков, С. Г. Шашковский
Научный руководитель – д.т.н., профессор, с.н.с. А. М. Гонопольский

ООО «Научно-Производственное Предприятие «Мелитта»
kaleria0510@gmail.com

Целью данной работы является исследование фотодеструкции модельных растворов терефталевой кислоты (ТФК) при ультрафиолетовом облучении различными по генерируемому спектру источниками излучения.

В последнее время товары из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) распространены повсеместно. Рост промышленных мощностей ведет за собой образование всё больших объемов сточных вод, содержащими различные соединения, в том числе и токсичные для живых организмов, как в случае с ТФК, которое является основным исходным продуктом для получения ПЭТФ [1]. Это обусловило включение ТФК в перечень приоритетных загрязнителей USEPA [2].

В настоящее время усовершенствованные процессы окисления (AOPs) рассматриваются как наиболее перспективные технологии с точки зрения очистки сточных вод от загрязняющих органических веществ, даже малые концентрации которых способны негативно сказаться на свойствах воды и удаление которых существующими методами очистки стоков затруднено [3]. Главными достоинствами AOPs являются высокая скорость и неселективность реакций радикального окисления.

В качестве источников излучения были использованы различные по генерируемому

спектру лампы. В качестве монохроматических источников были использованы ртутная лампа низкого давления (РЛНД), эксимерные лампы на основе KrCl и KrBr. Спектры излучения РЛНД и эксилламп KrBr, KrCl имеют выраженные пики на 254, 207 и 222 нм соответственно. В качестве источников сплошного спектра – ртутная лампа среднего давления (РЛСД) и импульсная ксеноновая лампа (ИКЛ).

Облучение модельных растворов ТФК с исходной концентрацией 15 мг/л проводили в установке квазипараллельного пучка при непрерывном перемешивании. При этом объем раствора брался 250 мл, толщина облучаемого слоя составила 3,2 см. Анализ проб с ТФК проводили в испытательном центре «Химтест» по методике ФР.1.31.2008.01736 (модификация) посредством высокоэффективной жидкостной хроматографии с использованием спектрофотометрического детектирования.

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения квантового выхода фотодеструкции ТФК и энергоэффективность процесса при использовании каждого из источников излучения (рисунок 1).

Квантовый выход фотолиза ТФК определяет эффективность разных длин волн спектра источника. Квантовый выход зависел от длины

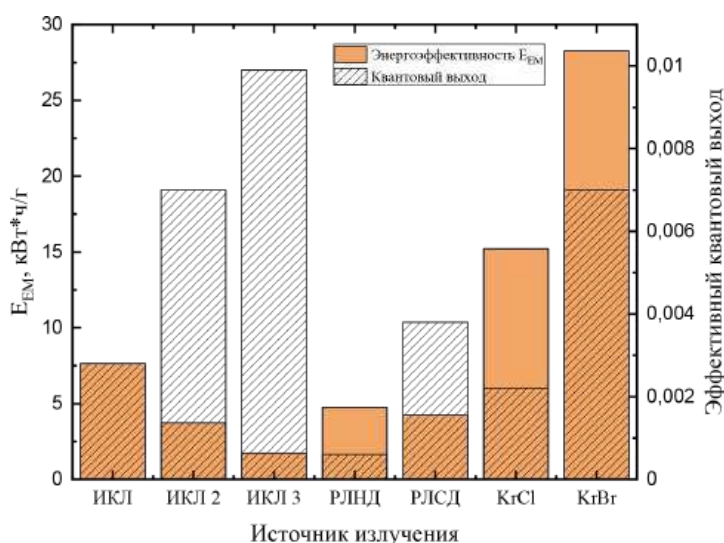


Рис. 1. Критерии эффективности квантовый выход и E_{EM} для различных источников

волны и был наибольшим для эксилампы K₂Cr и ИКЛ. Если же рассматривать лампу для промышленного применения, то на первый план выходит энергоэффективность процесса, харак-

теризующаяся параметром ЕЕМ. При таком угле рассмотрения наиболее эффективной среди монокроматических источников является РЛНД и ИКЛ среди полихроматических.

Список литературы

1. Qi S.T., Wang X.R., Xu X.K. Study on the bladder calculi and bladder cancer induced by terephthalic acid in rats // *Journal of hygiene research*. – 2002. – Vol. 31.
2. URL: <https://www.epa.gov/>.
3. Parsons S. *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment*. – London: IWA Publishing, 2004. – 370 pp.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ДЕАЦЕТИЛИРОВАНИЯ α - И β -ХИТИНА

Т. Е. Кусков^{1,2}, В. А. Бухтояров²

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Е. М. Подгорбунских

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

Новосибирск, ул. Пирогова, 2

t.kuskov@ngs.ru

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

podgorbunskikh@solid.nsc.ru

Хитин – природный полимер, представляющий собой соединенные β -1,4-гликозидной связью молекулы N-ацетилглюкозамина. В зависимости от пространственного расположения полимерных цепей, хитин имеет 3 полиморфные модификации – α -, β - и γ -хитин [1].

Хитозан – деацетилированное производное хитина, доля свободных аминогрупп (степень деацетилирования) в котором превышает 50 %. Хитозан имеет большое количество практических применений во многих отраслях промышленности благодаря своей биоразлагаемости, биосовместимости и низкой аллергенности [2].

Целью данной работы является получение хитозана из животного сырья и исследование кинетики процесса гетерогенного деацетилирования хитина.

Источниками α - и β -хитина выступили пчелиный подмор (*Apis Mellifera*) и хребты кальмаров (*Loligo vulgaris*) соответственно.

Определение влажности исходного сырья производилось на анализаторе влажности WPS 50 SX (RADWAG, Польша). Определение зольности образцов проводилось согласно ГОСТ Р 56881-2016. Содержание липидов в животном сырье определялось исчерпывающей экстракцией гексаном на аппарате Сокслета, содержание протеинов – с помощью метода элементного ана-

лиза на CHNS-анализаторе EA-3000 (HEKAtech GmbH, Германия). Соответствующие образцы α - и β -хитина были выделены из подмора пчел и хребтов кальмара согласно методикам [3, 4].

Для определения степени превращения хитина в хитозан производились записи рентгенограмм на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия), ИК-спектров с помощью ИК-спектрометра Bruker Vertex 70v (Bruker, Германия), проводилось потенциометрическое титрование с помощью комплекта для автоматического титрования Титрион-1 (ЭЛЕКТРОНПРИБОР, Россия). Сканирующая электронная микроскопия полученных образцов проводилась на электронном микроскопе Hitachi TM1000 (Hitachi, Япония). Индекс кристалличности хитина рассчитывался по данным РФА методом высот (метод Focher) [5].

Химический состав исходного животного сырья – подмора пчел и хребтов кальмара: влажность составила 4,4 % и 8,4 %, зольность – 13,8 % и 2,4 %, липиды – 10,0 % и 0,0 % (ниже предела обнаружения), белки – 26,3 % и 36,3 %, углеводы (определение по остатку) – 45,5 % и 52,9 % для подмора пчел и хребтов кальмара соответственно.

Гетерогенное деацетилирование α - и β -хитина проводилось с использованием 50 % рас-

твора NaOH при 100 °С. Индекс кристалличности полученных образцов хитозана оценивался по данным РФА методом аморфного стандарта [6]. Степень деацетилирования хитозана была определена с помощью методов РФА, ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования. Кинетика деацетилирования α - и β -хитина, представленная на рисунке 1, имеет два участка.

Таким образом, были выделены α - и β -хитин и получены образцы хитозана из животного сырья (подмор пчел и хребты кальмара). Показаны кинетические зависимости, на основании которых были выдвинуты предположения и механизме реакции гетерогенного деацетилирования α - и β -хитина.

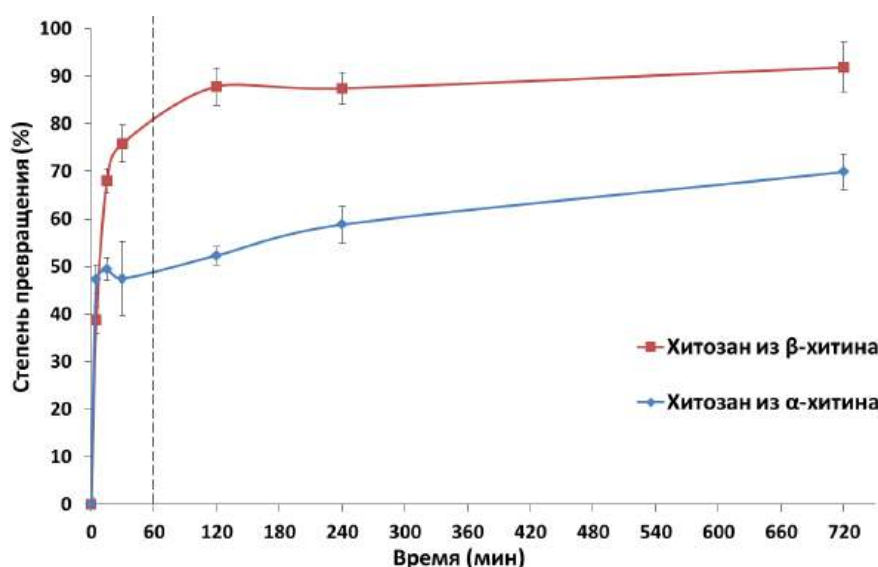


Рис. 1. Кинетика деацетилирования α - и β -хитина

Список литературы

1. Sikorski P., et al. // *Biomacromolecules*. – 2009. – V. 10. – P. 1100–1105.
2. Baklagina Y.G., et al. // *Crystallography reports*. – 2018. – V. 63. – Iss. 3. – P. 303–313.
3. Hahn T., et al. // *J. of Chem. Tech. Biotech.* – 2020. – Vol. 95. – Iss. 11. – P. 2775–2795.
4. Younes I., et al. // *Marine drugs*. – 2015. – Vol. 13. – P. 1133–1174.
5. Focher B. // *Carbohydrate polymers*. – 1990. – V. 12. – P. 405–418.
6. Podgorbunskikh E., Kuskov T., et al. // *Polymers*. – 2022. – V. 14. – Iss. 20. – # 4438. <https://doi.org/10.3390/polym14204438>.

МЕТОДИКА УТИЛИЗАЦИИ ПОЛИМЕРА РАСТВОРЕНИЕМ В ТОПЛИВЕ

М. В. Ламок, С. Н. Муратова, М. А. Власов

Научный руководитель – ассистент ОХИ ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
проспект Ленина, 43а

snm16@tpu.ru; mvl19@tpu.ru; mav29@tpu.ru

Полимеры являются неотъемлемой частью нашей повседневной жизни, однако их использование также имеет негативное влияние на окружающую среду. Одной из основных проблем, связанных с использованием полимеров,

является их длительное разложение. Полимерные изделия могут пребывать в природе сотни лет, загрязняя почву, водные ресурсы и воздух.

Для решения проблемы экологического воздействия полимеров необходимы комплексные

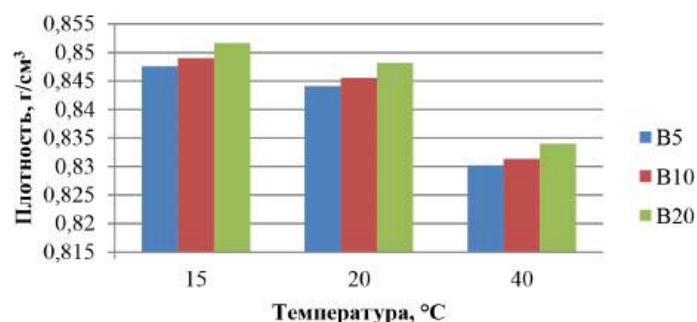


Рис. 1. Плотность исследуемых образцов при различной температуре

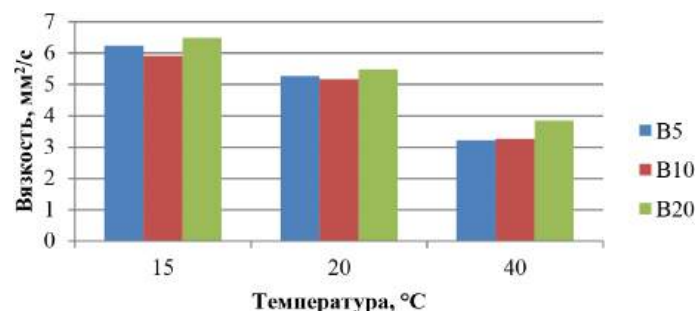


Рис. 2. Вязкость исследуемых образцов при различной температуре

меры, включающие в себя переработку и утилизацию отходов, разработку биоразлагаемых полимеров, снижение их потребления и повышение общего экологического сознания общества.

Биодизельное топливо является хорошим биорастворителем для растворения пенополистирола. В данной работе рассматривается методика утилизации пенополистирола с помощью растворения в биодизельном топливе и исследование свойств товарных топливных смесей из полученного биодизельного и дизельного топлив.

Биодизельное топливо было синтезировано из подсолнечного масла по методике, представленной в [1]. Далее в 100 мл биодизельного топлива был растворен 1 г. пенополистирола и из полученного образца были приготовлены товарные топливные смеси с дизельным топливом B5, B10, B20 (с содержанием биотоплива 5, 10 и 20 % об. соответственно) [2].

Для полученных товарных топливных смесей были исследованы такие свойства, как плотность и вязкость. Результаты изменения этих свойств представлены на Рисунках 1, 2.

Анализируя полученные данные, можно заметить, что добавление биодизельного топлива, с растворенным в нем пенополистиролом, незначительно изменяет характеристики дизельного топлива, что допускает его дальнейшее использование. Также из представленных результатов видно, что кинематическая вязкость у образца B20 незначительно выше, но в пределах нормы для летней и межсезонной марок товарного дизельного топлива [3].

Таким образом, изучение процессов растворения полимеров в моторном топливе становится перспективной областью научных исследований, которая имеет большое значение для решения экологической проблемы.

Список литературы

1. Белозерцева Н.Е., Соснина Д.В., Бальжанова А.Т., Богданов И.А., Киргина М.В. Исследование влияния параметров синтеза биодизельного топлива реакцией переэтерификации на выход и ключевые характеристики продукта // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2021. – С. 23–29.
2. Jorge Calder Performance and Emissions of a Diesel Engine Fueled by Biodiesel-Diesel Blends with Recycled Expanded Polystyrene and Fuel Stabilizing Additive / Murari Mohon Roy, Wilson Wang, 2018.
3. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ РАСТВОРАМИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

Д. А. Лось, И. О. Усольцева, Ю. В. Передерин
Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю. В. Передерин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
all1@tpu.ru*

В настоящее время гуминовые вещества можно рассматривать не только как активаторы роста растений, но и как вещества, которые можно применять в промышленной отрасли. Перспективным является экологическое направление, связанное с очисткой сточных вод от тяжелых металлов.

Гуминовые вещества при взаимодействии с ионами тяжелых металлов образуют различные комплексные соединения. Данный метод не наносит вред экологии. В случае использования щелочных реагентов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и др.) очищенные стоки не удовлетворяют нормативным требованиям по экологическим показателям [1].

Процесс изучения свойств осаждения тяжелых металлов гуминовыми кислотами включает следующие стадии:

1) Приготовление раствора гуминовых кислот из торфа по патенту Ю. В. Передерина «Способ получения стимуляторов роста растений» [2];

2) Определение выхода гуминовых кислот в получившемся растворе по ГОСТу 54221 2010 «Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей» [3];

3) Осаждение ионов тяжелых металлов растворами гуминовых кислот.

Для приготовления раствора гуминовых кислот были использованы следующие реагенты и сырье:

- торф с влажностью 16 % массой 2000 г;
- 25 % раствор водного аммиака в объеме 200 мл;
- гидромодуль 10:1 (с учетом влажности торфа и количества воды в растворах перекиси водорода и аммиака);
- 36 % раствор перекиси водорода в объеме 350 мл;
- частота работы роторно-пульсационного аппарата 35 Гц;

- время протекания процесса 30 минут;

В процессе проведения эксперимента для получения гуминовых веществ использовался роторно-пульсационный аппарат (РПА). Данный аппарат использует механическое и гидродинамическое воздействия на частицы гетерогенной среды.

Полученный раствор гуминовых веществ предварительно фильтровался при помощи вакуумного насоса. Далее проводился анализ на определение концентрации гуминовых кислот в растворе гравиметрическим методом.

Гуминовые кислоты осаждали 5 % раствором соляной кислоты. Образовавшийся осадок фильтровался через беззольный фильтр, промывался дистиллированной водой и сушился при температуре 80 °С до постоянной массы.

Выход гуминовых кислот по результатам проведенного анализа составил 6,243 г/л.

Осаждаемым ионом служит свинец (II), который приготавливался из навески нитрата свинца. Для исследования использовались модельные растворы с концентрациями 0,5; 1; 3; 5 г Рb/л. Также необходимо было приготовить 6 растворов гуминовых кислот с концентрациями 1; 2; 3; 4; 5; 6 г/л.

По результатам исследования можно сделать вывод, что химическая очистка воды от тяжелых металлов методом добавления гуминовых кислот проходит эффективно. Уменьшение концентрации свинца в растворе происходит на два порядка при концентрации гуминовых кислот 3 г/л. Поэтому гуминовые кислоты являются более эффективными осадителями тяжелых металлов из промышленных стоков по сравнению с известными щелочными реагентами, так как обладают большей эффективностью, не наносят вред экологии и биологически безопасны.

Список литературы

1. Штриплинг Л.О., Туренко Ф.П. Основы очистки сточных вод и переработки твердых отходов / Учебное пособие. – Омск. : Изд-во ОмГТУ, 2005. – 192 с.
2. Патент 2748166 RU, МПК С 05 F 11/02. Способ получения стимулятора роста растений / Ю.В. Передерин, И.О. Усольцева, А.С. Кантаев [и др.]; СИБУРМЕТАХИМ. – № 2020133643; заявл. 14.10.2020; опубл. 20.05.2021.
3. ГОСТ Р 5422-2010 Гуминовые препараты из бурых и окисленных каменных углей. – Введ. 01.07.12.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ДЛЯ КИПАЩЕГО СЛОЯ НА ОСНОВЕ СФЕРИЧЕСКОГО γ -Al₂O₃, УПРОЧНЕННОГО МАГНИЕМ

А. П. Люлюкин, Ю. В. Дубинин, В. А. Яковлев
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Ю. В. Дубинин

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
a.lyulyukin@g.nsu.ru

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

Основной задачей энергетической стратегии России является оптимальное использование природных ресурсов для обеспечения высокой эффективности энергетической отрасли [1]. Помимо традиционных источников энергии (ископаемых топлив) особый интерес в современном мире привлекается к возобновляемым источникам энергии, некондиционным топливам и отходам для использования в качестве энергоносителей. Однако их переработка при помощи существующих традиционных методов обладает рядом существенных недостатков, делающих её экономически и экологически нецелесообразной. В связи с этим разработка новых технологий, способных решить данную проблему, является особо актуальной задачей.

Наиболее распространенным способом переработки топлив и отходов является сжигание. Однако традиционное сжигание (факельное, слоевое) не позволяет эффективно перерабатывать большинство низкосортных топлив и отходов. Ключевыми факторами, ограничивающими их использование являются высокое содержание загрязнений (CO, NO_x, SO₂, диоксины) в отходящих газах, высокая температура процесса (1200–1600 °C), низкая эффективность сжигания, большой размер и металлоемкость конструкций, высокие требования к конструкционным материалам [2].

Перспективным способом, сочетающим в себе высокую производительность сжигания отходов и низкосортных топлив с высокой экологической безопасностью процесса, является технология сжигания в кипящем слое катализатора. Она базируется на использовании кипящего слоя частиц катализатора, смешанного с инертным материалом, что позволяет одновременно выделять тепло и отводить его в едином псевдооживленном слое при определенном соотношении воздуха и топлива, близком к стехиометрическому [3].

Для достижения высокой эффективности процесса сжигания в кипящем слое, главным образом, необходим высокопрочный и активный катализатор. Используемые в настоящее время каталитические системы обладают низкой механической прочностью, не позволяющей катализатору работать длительное время в условиях кипящего слоя, а также зачастую имеют в своем составе канцерогенный хром. Данная работа посвящена синтезу и исследованию бесхромного, Cu-содержащего катализатора на основе упрочненных магнием сферических гранул оксида алюминия. Для достижения этой цели были проведены эксперименты, главными задачами которых являлись оптимизация условий приготовления, а также исследование физико-химических свойств полученного медьмагниевого катализатора посредством различных

методов анализа: низкотемпературная адсорбция азота, истирание, раздавливание, определение температуры 50 % конверсии СО, рентгенофазовый анализ (РФА), элементный анализ, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0038).

Список литературы

1. Правительство РФ. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года // Утверждена распоряжением правительства РФ. – 2009. – Т. 13.
2. Simonov A.D., Fedorov I.A., Dubinin Y.V., Yazikov N.A., Yakovlev V.A., Parmon V.N. Catalytic thermal systems for industrial heating Catalytic Heat-Generating Units for Industrial Heating // Catalysis in Industry. – 2013. – Vol. 5. – P. 42–49.
3. Боресков Г.К., Левицкий Э.А. Способ сжигания топлива. – 1983.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ НА СОДЕРЖАНИЕ КУМАРИНА В *Melilotus officinalis*, ПРОИЗРАСТАЮЩЕГО НА ТЕРРИТОРИИ ХМАО-ЮГРЫ

М. А. Мулюкин¹

Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. А. Бараненко²

¹Сургутский государственный университет

628412, Сургут, пр. Ленина, 1

mulyukin_ma@surgu.ru

²Университет ИТМО

197101, Санкт-Петербург

Melilotus officinalis (L.) Pall (донник лекарственный) – двулетнее травянистое растение семейства *Fabaceae*. Донник лекарственный имеет разнообразный химический состав. Особый интерес представляют кумарины. Кумарины – это природные соединения, которые представляют собой производные 2Н-1-бензопиран-2-она или бензо-а-пирона. Локализация их в растениях довольно разнообразна, это могут быть плоды, листья, стебли, кора, а также подземные органы. Трава донника содержит кумарин до 0,9 %. Кумарин угнетает центральную нервную систему, обладает противосудорожным и наркотическим действием. Известно, что кумарин обладает аллелохимическими свойствами. Он оказывает сильное ингибирующее действие на прорастание семян и рост сорняков. Одним из интереснейших исследований является анализ возможности обогащения меда кумарином, который был получен из донника лекарственного. Известен обзор по данным на доклинические и клинические исследования природных кумаринов [1–4].

Растительный материал собран на территории Ханты-Мансийского автономного округа-Югры (2023 г.). Собранное сырье было высу-

шено на воздухе без доступа прямых солнечных лучей. В качестве объекта исследования использовали семена донника лекарственного. Измельчение семян проводили в лабораторной мельнице (ЛЗМ-1М, Россия) и просеивали через сито с диаметром отверстий 0,5 мм. Для проведения экстракции использовали водно-спиртовые растворы различной концентрации (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 %). Для получения экстрактов использовали соотношение сырье:экстрагент как 1:100. Растительные экстракты получали настаиванием в течение недели при комнатной температуре в темном месте.

Полноту и влияние условий экстракции контролировали методом ВЭЖХ на микроколонном жидкостном хроматографе «Миличром А-02» (ЗАО Институт хроматографии «Эконова») с использованием унифицированной хроматографической методики и базы данных, позволяющих при количественных расчетах не использовать стандартные образцы. Правильность методики анализа и корректность работы хроматографа периодически контролировали путем хроматографирования многокомпонентного контрольного раствора (Тестовая смесь «БД-2003»). Для проведения анализа расти-

тельный экстракт фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм) и помещали в пробирку хроматографа в количестве 50 мкл. Для ВЭЖХ использовалась колонка из нержавеющей стали (2×75 мм), заполненная обращенно-фазовым сорбентом ProntoSil 120-5C 18 AQ (Bischoff Anal. GmbH, Германия) с размером частиц 5 мкм. Подвижная фаза: элюент А – [4 М LiClO₄ – 0,1 М HClO₄]:H₂O (5:95), элюент Б – ацетонитрил (CH₃CN). Режим хроматографирования градиентный. Объем вводимой пробы составлял 4 мкл.

Наиболее оптимальным экстрагентом для извлечения кумарина из растительного материала является 40 %-ый этиловый спирт (рис. 1).

Количественное содержание кумарина составило 0,202 мг/мл. Дальнейшее увеличение концентрации спирта нецелесообразно, так как не приводит к увеличению концентрации соединения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям (договор № 18890ГУ/2023).

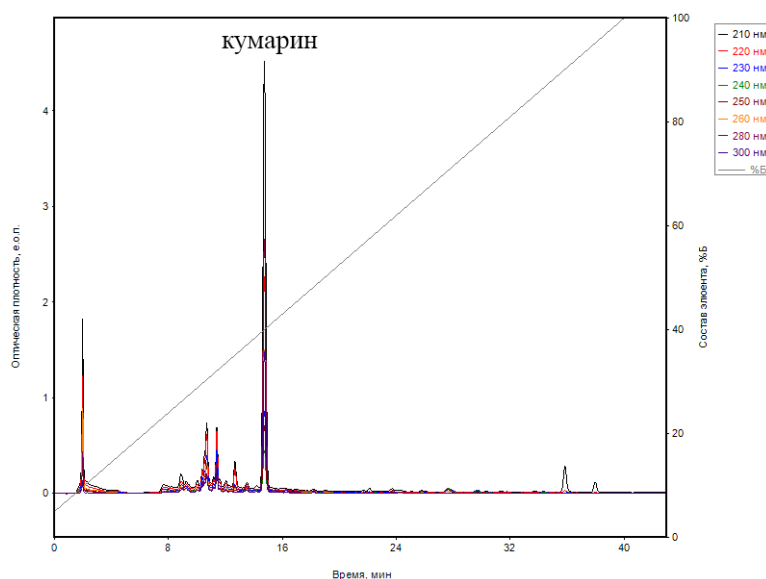


Рис. 1. Хроматограмма спиртового извлечения из семян донника лекарственного с использованием 40 %-го этилового спирта

Список литературы

1. Al-Snafti A.E. // *J. of Pharmacy*. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 26–36.
2. Cia-Xia W. // *Int. J. of Agric. Biol.* – 2016. – Vol. 18. – № 1. – P. 168–175.
3. Sowa P. // *J. Food Meas. Charact.* – 2019. – Vol. 13. – P. 1748–1754.
4. Heghes S.C. // *Front. Pharmacol.* – 2022. – Vol. 13. – P. 1–9.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

Н. А. Мухортина¹, О. В. Серебренникова², Н. А. Красnojорова²

¹Институт нефтегазовой геологии и геофизики СО РАН

Томский филиал

634055 г. Томск, пр. Академический, 4

²Институт химии нефти СО РАН

634055 г. Томск, пр. Академический, 4

natalyav95@mail.ru

Потенциальным решением проблемы идентификации техногенного загрязнения в присутствии природного органического вещества

может стать разработка нового подхода и моделирование ситуаций антропогенного воздействия в лабораторных условиях с целью

выявления маркерных соединений или групп соединений характерных для загрязнения [1]. В связи с тем, что основными загрязняющими веществами являются компоненты нефти и нефтепродуктов [2], то для моделирования нефтяного загрязнения водных объектов была использована выдержанная в лабораторных условиях в течение различного времени тройная система: загрязнитель, вода, минеральная фаза. В качестве загрязнителя этой системы было выбрано дизельное топливо (ДТ).

Характерными особенностями дизельного топлива является преобладание *n*-алканов ряда $C_{11}-C_{33}$; $C_{12}-C_{25}$ алкилбензолов, $C_{13}-C_{16}$ и $C_{18}-C_{21}$ триметилалкилбензолов (ТМАБ) с алкильным заместителем изопреноидного строения, которые редко встречаются в нефтях и являются маркерными соединениями; невысокое количество фенантронов и нафталинов, а также сесквитерпанов $C_{15}-C_{16}$, стеранов $C_{27}-C_{29}$ и гопанов C_{27} , $C_{29}-C_{33}$ [3].

В результате экспериментов, моделирующих распределение компонентов ДТ в непроточной стационарной системе ДТ–вода–осадок, показано, что через 3 месяца контакта с ДТ в стоячую воду переходит 0,16 % масс. ДТ, в минеральной фазе аккумулируется 0,19 % масс. Спустя 6 месяцев контакта доля компонентов в воде незначительно увеличивается и составляет 0,19 % масс., а в минеральной части увеличивается до 0,91 % масс. То есть с увеличением времени воздействия ДТ приводит к увеличению

содержания рассматриваемых компонентов ДТ как в водной, так и в минеральной части системы.

Анализ индивидуального состава основных групп соединений показал, что спустя 6 месяцев различия между водной и минеральной фазой уменьшаются. Это показано на примере молекулярно-массового распределения (ММР) нормальных алканов, представленных на рис. 1.

В составе ПАУ идентифицированы как в водной, так и в минеральной фазе нафталин, фенантрен и их гомологи (метил-, диметил-, триметил-), флуорантен и пирен. Преобладают нафталины, как и в составе дизельного топлива. С увеличением времени контакта донных отложений с дизельным топливом до 6 месяцев возрастает количество низкомолекулярных гомологов триметилалкилбензолов $C_{13}-C_{16}$, распределение соответствует распределению в дизельном топливе.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что при определении источников загрязнения водных объектов, необходимо учитывать выявленные в результате модельных экспериментов изменения состава группы соединений при переходе из дизельного топлива в водную и минеральную фазы.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

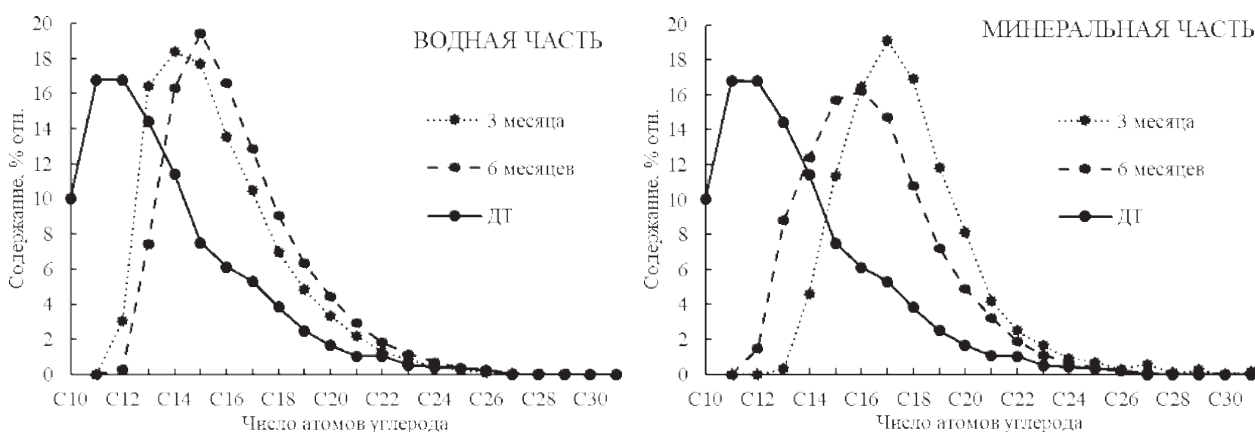


Рис. 1. — Типичное ММР *n*-алканов в ДТ, в водной и минеральной части через 3 и 6 месяцев

Список литературы

1. Кульков М.Г., Коржов Ю.В., Артамонов В.Ю., Углева В.В. Состав и особенности изменения со временем водорастворимого комплекса органических веществ нефтезагрязненной водной среды // *Известия Томского политехнического университета*. – 2012. – Т. 320. – № 1. – С. 193–199.
2. Ожegov Э.А., Гладышев В.А., Щербаков О.В. Изучение возможности использования полиароматических углеводородов нефти для идентификации нефтяных загрязнений // *Вестник Санкт-Петербургского университета МВД России*. – 2013. – № 2. – С. 22–28.
3. Волкова, Н.А., Серебrenникова О.В., Русских И.В., Краснаярова Н.А. Распространение в донных отложениях и почве арктической территории компонентов дизельного топлива после разлива // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2023. – Т. 31. – № 2. – С. 171–178.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ВОДНЫХ РЕСУРСОВ

Ю. И. Назарова

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. В. Ротарь

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
yin1@tpu.ru

На сегодняшний день существует множество методов, которые позволяют проводить эффективную очистку воды от загрязнений, вызванных аварийным разливом нефти, нефтепродуктов и органических веществ. Но, наиболее эффективным и выгодным является адсорбционный метод очистки, так как сырьем служат отходы агропромышленного комплекса, способ прост в реализации процесса, также что является немаловажным фактором отработанные сорбенты легко утилизируются.

Именно поэтому целью работы стала разработка технологии поглощения нефти с водных поверхностей с помощью отходов агропромышленного комплекса. А также изучение свойств полученного сорбента.

В экспериментальной части исследования в качестве исходного сорбента была выбрана скорлупа кедрового ореха. Проводились модификации: физические (подвержение влиянию низких температур и термообработка (150 °C)) и химические (обработка раствором перекиси водорода (20 %) и обработанная раствором азотной кислоты). И последующие исследования как

исходного, так и модифицированного сорбента по следующим параметрам: адсорбционная способность, нефтеемкость и плавучесть.

Согласно полученным экспериментальным данным, скорлупа кедрового ореха, подвергнутая термообработке показала одни из высоких значений по показателям. Это можно объяснить тем, что в процессе термической обработки происходит избавление скорлупы от физически связанной воды, которая находится в гиалиновых клетках, благодаря этому увеличивается плавучесть сорбента, а также нефтеемкость.

Таким образом, можно сделать вывод, что полученный сорбент, модифицированный при термообработке, имеет высокие сорбционные характеристики по отношению к нефтепродуктам, также остается на поверхности длительное время (~ 113ч) и имеет высокую нефтеемкость (12 г/г). Данное исследование может послужить основой для создания экономически выгодной технологии очистки воды от нефтепродуктов, ведь сырьем для сорбентов служат отходы агропромышленного комплекса, которые после легко утилизируются.

Список литературы

1. Архипов В.С. Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 28 с.
2. Артемьев А.В. Сорбционные технологии очистки воды от нефтезагрязнений. – М.: Вода: химия и экология, 2008. – № 1. – С. 19–25.

3. Савельева Ю.Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха // *Химия растительного сырья*. – 2003. – № 4. – С. 61–64.

ВЛИЯНИЕ МНОГОПАССАЖНОГО КУЛЬТИВИРОВАНИЯ НАКОПИТЕЛЬНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ КУЛЬТУР, ОКИСЛЯЮЩИХ ПИРИДИН И ХИНОЛИН, НА ЦВЕТНОСТЬ ОЧИЩЕННОЙ СТОЧНОЙ ВОДЫ, ОБУСЛОВЛЕННУЮ МЕТАБОЛИТАМИ

И. В. Неволлина, Т. М. Сабирова

Научный руководитель – д.т.н., профессор кафедры ХТТиПЭ УрФУ Т. М. Сабирова

ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»
620002, Свердловская область, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19
ilonanewolлина@mail.ru

Сточные воды коксохимического производства (СВ КХП) относятся к числу экологически опасных промышленных сточных вод из-за высокого содержания загрязнителей различной природы. К ним относится большой спектр органических соединений ароматического, гетероциклического и полиароматического ряда (фенолы, пиридин, хинолин, нафталин и др.), а также неорганических соединений (роданиды, аммонийные соли, цианиды, сероводород и др.). Все они характеризуются высокой токсичностью для живых организмов.

В мировой практике основным способом обезвреживания СВ КХП является биохимический, который заключается в окислительной деструкции загрязняющих веществ до безвредных низкомолекулярных соединений специально адаптированным активным илом. Развитие биотехнологии очистки СВ КХП способствовало снижению остаточного содержания загрязнителей. Так биохимические установки (БХУ) первого поколения очищали СВ только от фенолов; второго поколения – от фенолов, роданидов и цианидов, а третьего и четвертого – практически от всего комплекса загрязнителей, включая аммонийный азот и его окисленные формы. Повышение степени очистки СВ КХП достигалось за счет увеличения объема БХУ, так как процесс деструкции большей части загрязнителей СВ КХП отличается большой длительностью.

Формирование развитого биоценоза на БХУ КХП, характеризующегося разнообразием бактериальных культур, привело и к увеличению разнообразия структуры синтезированных ими метаболитов. В результате этого очищенная сточная вода приобрела большую цветность –

из светло-желтой стала темно-коричневой, хотя при этой стала менее мутной.

Целью экспериментального исследования было получение и изучение особенностей жизнедеятельности накопительных культур, ответственных за биодеструкцию пиридина и хинолина, а также оценка влияния многопассажного культивирования этих культур на содержание метаболитов в очищенной СВ КХП.

Накопительные культуры, адаптированные отдельно на разрушение пиридина и хинолина, были получены на основе активного ила БХУ КХП. Получение накопительной культуры пиридина проводилось с исходной концентрации пиридина 100 мг/дм³ с постепенным ее увеличением от пассажа к пассажи до 700 мг/дм³. Общее число экспериментов, проведенных с пиридиновой культурой составило 59 пассажей.

Для получения накопительной хинолинразрушающей культуры использовалась пиридинразрушающая культура. Адаптацию бактерий проводили с исходной концентрации хинолина в модельном растворе 100 мг/дм³ с постепенным увеличением до 200 мг/дм³. Также была исследована совместная жизнедеятельность обеих культур с получением работоспособной смешанной пиридин-хинолиновой культуры. Исследованные концентрации этой культуры: 100 + 100 мг/дм³ и 200 + 200 мг/дм³. Всего проведено по 12 пассажей деструкции хинолиновой и смешанной культуры.

Как установлено экспериментально, от пассажа к пассажи происходит увеличение цветности модельных растворов. Это позволяет сделать вывод об использовании цветности в качестве индикатора протекания биодеструкции, сопро-

вождающейся синтезом различных цветных метаболитов.

Выводы:

1. Скорость биодеструкции пиридина выше, чем хинолина, как в моно, так и в смешанной культуре; вероятно биодеструкция хинолина протекает через стадию образования пиридина и его гомологов.

2. Полученные накопительные культуры представляет практический интерес для обогащения биоценоза БХУ КХП с целью повышения полноты очистки СВ от пиридина и хинолина

3. Прирост цветности обусловлен накоплением метаболитов жизнедеятельности активного ила. Цвет метаболитов пиридиновой культуры желтый, хинолиновой и смешанной пиридин-хинолиновой культур изменяется в процессе деструкции соединений от светло-коричневого до винно-красного. Прирост цветности модельного раствора в расчете на 1 мг азота окисленного соединения составил, ОБКШ: для пиридиновой культуры – 0,399, для хинолиновой культуры – 8,734, для смешанной культуры – 6,584 ОБКШ.

МОДИФИЦИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ АГЛОПОРИТА ИЗ ЗОЛОШЛАКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ТЭС

Ю. В. Пасечников¹, Н. В. Тихонов²

Научный руководитель – к.т.н, доцент КузГТУ В. В. Тихонов²

¹Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
pasechnikov@tpu.ru

²Кузбасский государственный технический университет
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

Технология производства искусственного пористого заполнителя - аглопорита не претерпела существенных изменений за последние 100 лет. Гранулированную шихту, составленную из глинистых или песчано-глинистых материалов с различными добавками и содержащую 10–15 % угля или отходов углеобогащения, спекали на агломерационной машине непрерывного или периодического действия, полученный спекшийся аглопоритовый корж охлаждали, дробили и разделяли на фракции [1].

Авторы данной статьи существенно модернизировали данную технологию. Во-первых, из списка сырьевых компонентов были исключены глинистые породы, шихта для агломерации практически полностью (до 90–95 % по массе) представляла собой золошлаковые материалы (ЗШМ) Ново-Кемеровской ТЭЦ (г. Кемерово) и ТЭЦ г. Северска с добавкой 5–10 % углеродсодержащего топлива. При большем количестве топлива в аглопорите увеличивается содержание остеклованных частиц и возрастает величина его насыпного веса. Во-вторых, созданная лабораторная установка периодического действия принципиально отличается направлением движения фронта горения не сверху вниз, как в базовой технологии, а в обратном направлении.

Предварительная подготовка сырьевых материалов, размолотых до прохода через сито

1 мм производилась тарельчатом грануляторе. В дальнейшем шихта подвергалась термической обработке за счет тепла, получаемого от сгорания топлива, как имеющегося в ЗШМ в виде недожога, так и дополнительно внесённого при гранулировании.

После принудительного воспламенения сырьевой смеси процесс горения происходил самопроизвольно, в условиях интенсивного прососа воздуха сквозь слой шихты по направлению снизу вверх. По мере движения фронта горения вверх по слою шихты происходил ряд накладывающихся друг на друга физико-химических превращений.

При максимальной температуре спекания 750–1050 °С слой шихты находился 1–2 минуты, а затем охлаждался просасыванием воздуха комнатной температуры до температуры 150–250 °С.

Как показали исследования, скоростная термическая обработка сырья приводит к смещению эндотермического эффекта сушки, а также экзотермического эффекта при сгорании топлива в область более высоких температур.

Режим обжига шихты на решетке весьма неравномерен. Гранулы шихты, находящиеся в зонах горения частиц топлива, подвергаются воздействию более высоких температур, а удаленные зоны, нагреваются значительно слабее.

В связи с этим появляется расплав, имеющий малую вязкость, и отдельные гранулы, слипаясь, образуют агломераты. Поризация сырья при получении аглопорита достигается за счет удаления воды, выгорания сгораемых веществ и контактного спекания отдельных гранул.

Проведенная серия исследования показали практическую возможность получения аглопорита из ЗШМ без добавления глинистых материалов.

По мнению авторов принудительное просасывание потока газов снизу вверх позволит снизить затраты на создание разрежения за счёт термодинамически более оправданного направления движения горячих газов. Количественные показатели эффективности этого изменения ещё предстоит определить во время дальнейших исследований.

Необходимо также отметить важность определения оптимальной влажности гранул шихты, так как недостаточная увлажнённость приводит к разрушению гранул и уплотнению слоя спекаемой шихты, что в свою очередь вызывает снижение газопроницаемости. Переувлажнённая шихта хуже гранулируется, а изготовленные из неё гранулы имеют меньшую механическую прочность и слипаются при загрузке в установку.

Предлагаемая модифицированная технология производства аглопорита из ЗШМ ТЭЦ позволяет легко реализовать выпуск заполнителя определённого и постоянного фракционного состава, в то время как в технологии производства заполнителей путём дробления и отсева природных материалов это практически невозможно. Немаловажно и то, что использование ЗШМ ТЭЦ существенно снижает техногенные риски и улучшает экологическую обстановку.

Список литературы

1. Делицын Л.М., Кулумбеков Р.В., Рябов Ю.В., Петропавловская В.Б., Сульман М.Г. Перспективный метод утилизации золошлаковых отходов переменного состава на

угольных электростанциях // *Экология и промышленность России*. – 2021. – Т. 25. – № 9. – С. 18–23.

ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ИЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Е. Д. Помесячная

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А. Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30
edpr8@tpu.ru

Накопление жидких радиоактивных отходов (ЖРО) – неотъемлемая составляющая функционирования предприятий ядерно-топливного цикла. В состав ЖРО входят иловые отложения (ИЛО), процентный состав которых: Fe (3–17 %), Si (2,8–8,5 %), Mg (1,0–2,8 %), Ca (0,2–3,2 %), Na (0,7–1,9 %), P (0,1–0,9 %), остальное – H₂O [1].

Существующие в настоящее время методы (включая химические, сорбционные и др.) утилизации и стабилизации ИЛО, которые предотвращают хаотичное перемещение радионуклидов путем перевода в устойчивые формы, сложны, длительны и требуют значительных энергетических затрат [2].

Воздушно-плазменная переработка иловых отложений – перспективный метод решения про-

блемы. Суть процесса состоит в добавлении к измельченному ИЛО органической горючей части. Одно из главных условий протекания процесса: адиабатическая температура горения ($T_{ад}$) должны составлять не менее 1500 К [3].

Рисунок 1 демонстрирует зависимость $T_{ад}$ от процентного содержания ИЛО и органической части – дизельного топлива (ДТ).

Программный комплекс «TERRA» позволил получить данные равновесных смесей в двух фазах (газообразной и конденсированной) в течение утилизации в плазме ИЛО в виде ИЛОК-1.

На рисунке 2 представлены составы конденсированных продуктов, полученных в результате воздушно-плазменной утилизации ИЛОК-1

при различном процентном содержании воздуха (70 % и 72 %).

При добавлении воздуха в состав смеси в процентном соотношении 70 и 72 % образуются оксиды железа (Fe_3O_4 и $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{c})$) и других металлов в конденсированном состоянии. Отличие одного полученного оксида железа от другого состоит в следующем: Fe_3O_4 является магнитным, что позволяет рассматривать магнитное осаждения как следующий этап процесса очистки.

После проведения исследования наиболее оптимальными для дальнейшей реализации процесса с входящим в состав воздухом оказались нижеприведенные параметры:

- 15 % дизельное топливо : 40 % иловые отложения: 45 % H_2O – ИЛОК-1;
- массовое отношение фаз (70 % воздух : 35 % ИЛОК);
- $T \approx 1500 \pm 100 \text{ K}$.

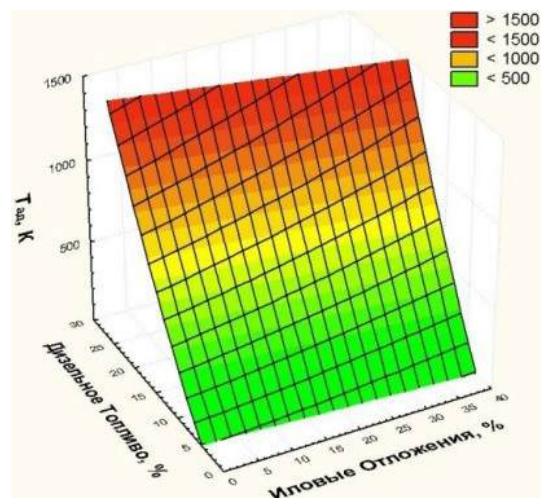


Рис. 1

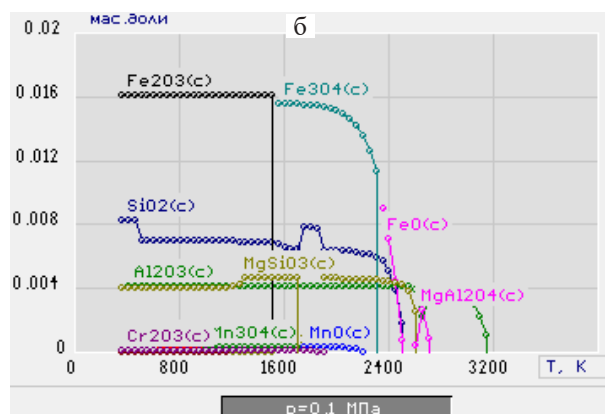
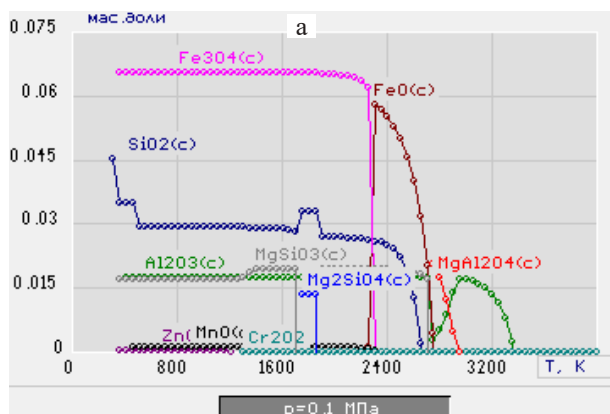


Рис. 2

Список литературы

1. Шингарев Н.Э. и др. Способы обращения с илами водоемов-хранилищ радиоактивных отходов // *Экология и промышленность России*. – 2000. – № 3. – С. 43–45.
2. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – С. 75–78.
3. Shekhovtsova A.P., Karengin A.G. Efficiency Assessment of Using Flammable Compounds from Water Treatment and Methanol Production Waste for Plasma Synthesis of Iron-Containing Pigments // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 142. – Article number 012045. – P. 1–7.

ОСОБЕННОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВОГРУНТОВ НЕФТЕПРОДУКТАМИ НА ТЕРРИТОРИИ НЕФТЕБАЗЫ

Н. И. Попова, О. С. Львова
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Ю. С. Гляднецова

Институт проблем нефти и газа СО РАН
nuut93@yandex.ru

Эксплуатация нефтебаз может привести к хроническому загрязнению почвогрунтов с образованием техногенных залежей углеводородов (УВ). Изучение особенностей распространения нефтепродуктов (НП) в почвогрунтах необходимо для выбора рациональной технологии рекультивации нарушенных земель.

Исследования проводились на территории нефтебазы, расположенной в Центральной Якутии. Почвы – техногенно преобразованные, представлены речным песком с примесями гальки и легкосуглинистыми насыпями. Пробы почв отбирали до глубины 150–200 см. Всего было заложено 8 почвенных разрезов. Для сравнения были отобраны фоновые пробы почв за пределами нефтебазы.

Комплекс исследований включал: определение содержания НП гравиметрическим методом, изучение состава почвенных экстрактов методом ИК-Фурье спектроскопии и жидкостно-адсорбционной колонной хроматографии [1].

По характеру изменения содержания НП с глубиной почвенные разрезы можно разделить на 3 группы: 1 – с возрастанием содержания НП; 2 – с уменьшением; 3 – с неравномерным характером распределения НП. На примере первых двух групп показано, что содержание НП по разрезу АН-1 с глубиной увеличивается и в ин-

тервале глубин 100–200 см в 105 раз выше, чем на поверхности (табл. 1). Для разреза АН-2, наоборот, установлена тенденция уменьшения содержания НП с 86766 мг/кг от горизонта 0–20 см до 1286 мг/кг к горизонту 100–150 см. В отличие от фоновых практически все изученные почвы по своему составу характеризуются как нефтезагрязненные. Содержание органических веществ в фоновых почвах не превышает 500 мг/кг, а в групповом составе более 72,60 % приходится на смолисто-асфальтеновые компоненты (табл. 1).

Наряду с различным характером изменения уровня загрязнения изменение химического состава также имеет различия для каждого разреза. По данным ИК-Фурье спектроскопии для экстрактов почв были рассчитаны относительные коэффициенты поглощения карбонильных групп (D'_{1700} и D'_{1740}), как отношение оптических плотностей полос поглощения 1700 и 1740 см^{-1} к оптической плотности метильных и метиленовых групп 1460 см^{-1} . Для разреза АН-1 D'_{1700} с глубиной уменьшается, а в интервале глубин 50–200 см карбонильные группы отсутствуют (табл. 1). Это указывает, что на поверхности нефтяные УВ подверглись окислению. Особенности состава почвы с горизонта 0–20 см, в котором смолы и асфальтены преобладают над УВ (табл. 1), а в спектрах присутствуют слабоин-

Таблица 1. Геохимическая характеристика почвогрунтов

Разрез	Горизонт, см	$C_{\text{НП}}$, мг/кг	D'_{1700}	D'_{1740}	Групповой состав, %	
					УВ	Смолы + Асф.
Фон	0–20	500	отс.	0,97	18,89	81,11
	20–50	145	отс.	0,87	27,40	72,60
	50–100	107	отс.	0,67	25,51	74,49
	100–150	11	отс.	0,61	17,12	82,88
АН-1	0–20	42	0,54	0,56	39,19	60,81
	20–50	2787	0,16	отс.	73,10	26,90
	50–100	3843	отс.	отс.	92,66	7,34
	100–200	4420	отс.	отс.	94,90	5,10
АН-2	0–20	86766	0,25	отс.	56,17	43,83
	20–50	4103	0,09	отс.	62,39	37,61
	50–100	1594	0,26	0,25	57,18	42,82
	100–150	1286	0,32	0,35	56,96	43,04

тенсивные полосы поглощения ароматических УВ, позволяют рассматривать ее как фоновую с незначительными следами нефтезагрязнения. Ниже этого горизонта установлено увеличение содержания УВ до 94,90 % (табл. 1). Доминирование углеводородных фракций в глубоких горизонтах можно рассматривать, как результат просачивания и накопления более легких фракций НП.

По глубине разреза АН-2 изменения в содержании карбонильных групп менее выражены, а присутствие D'_{1740} на глубине от 50 см

присуще фоновым почвам. Следовательно, в интервале глубин 50–150 см произошло наложение нефтяных УВ на геохимический фон. Наличие карбонильных групп D'_{1700} по всему разрезу и содержание УВ менее 62,39 % свидетельствуют о происходящих процессах окислительной деструкции нефтяных УВ и, следовательно, о давнем сроке загрязнения почв в районе данного почвенного разреза.

Результаты работы получены в рамках Государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ № 122011200369-1.

Список литературы

1. Глязнецова Ю.С., Зуева И.Н., Чалая О.Н., Лифшиц С.Х. Нефтезагрязнение почвогрунтов и донных отложений на территории

Якутии (состав, распространение, трансформация). – Якутск : Асхаан, 2010. – 160 с.

НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МАШИНОСТРОЕНИЯ ПОСЛЕДНИХ ЛЕТ

Е. Ю. Протопопова

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОМШ И. А. Лысак

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
eyp15@tpu.ru

В области машиностроения одним из наиболее актуальных направлений исследований за последние годы стало развитие вычислительных методов и симуляций для анализа сложных механических систем. С быстрым развитием технологии и растущим спросом на более эффективные и надежные инженерные решения, исследователи сосредоточили внимание на совершенствовании методов численного моделирования для лучшего понимания поведения конструкций в различных условиях нагрузки. В области машиностроения для нефтегазовой промышленности наблюдается ряд актуальных тем исследований, ориентированных на повышение эффективности и безопасности процессов добычи, транспортировки и переработки углеводородов.

Одной из ключевых областей исследований, которая получила значительное внимание, является использование анализа конечных элементов (FEA) и вычислительной динамики жидкостей (CFD) для моделирования и оптимизации производительности механических компонентов и систем [1]. Используя передовые алгоритмы и программные средства, инженеры теперь могут точно предсказать распределение стресса,

модели деформации и характеристики потока жидкости в широком диапазоне приложений, от аэрокосмической до автомобильной инженерии.

Еще одним важным направлением исследований в области машиностроения является интеграция искусственного интеллекта (ИИ) и алгоритмов машинного обучения в традиционные подходы к моделированию. Используя технологии ИИ, исследователи разрабатывают предсказательные модели, которые могут учиться на данных и адаптироваться к меняющимся условиям, что приводит к точным и эффективным симуляциям сложных механических систем.

Исследования в этой области интеллектуальных систем мониторинга и диагностики оборудования для нефтегазовой промышленности направлены на создание автоматизированных систем, способных контролировать состояние оборудования, выявлять потенциальные проблемы и предотвращать аварийные ситуации [2].

Развитие технологий анализа данных и применение методов машинного обучения находит свое направление для оптимизации процессов добычи и транспортировки нефти и газа. Исследования в этой области направлены на создание прогностических моделей, способных предска-

зывать отказы оборудования, оптимизировать расход энергии и повышать безопасность эксплуатации.

Исследование мультифизических явлений, таких как, например, решение задач механики с учетом термических эффектов, в последние годы находится в центре внимания исследователей. Понимание того, как различные физические процессы взаимодействуют и влияют друг на друга, имеет решающее значение для разработки инновационных инженерных решений, способных выдерживать суровые условия окружающей среды и экстремальные сценарии эксплуатации.

Разработка перспективных материалов с индивидуальными механическими свойствами является одной из ключевых областей исследований в области инженерной механики [3]. Изучая новые материалы, такие как композиты, метаматериалы и умные материалы, исследователи стремятся разработать легкие конструкции

с улучшенной прочностью, долговечностью и способностью поглощать энергию. Одним из ярких представителей развития данного направления являются конструкции машин и оборудования для нефтегазовой промышленности. Исследования в этой области направлены на разработку материалов, обладающих улучшенными механическими свойствами, стойкостью к агрессивным средам и высокой износостойкостью.

В целом, большинство исследований в области машиностроения за последние годы сосредоточено вокруг интеграции прогрессивных вычислительных методов, мульти-физических симуляций и передовых материалов для решения сложных инженерных задач. Расширяя границы традиционных методов моделирования и принимая междисциплинарные подходы, исследователи прокладывают путь для инновационных решений, которые будут формировать будущее машиностроения.

Список литературы

1. Смольянов И.А. Численное моделирование неустойчивых течений жидкости под воздействием магнитного поля: дисс. ... канд. техн. наук. – Екатеринбург, 2022. – 149 с.
2. Громаков Е.И., Мамонова Т.Е., Липиньш А.В., Рымшин А.Н. Развитие перспективной автоматизации в нефтегазовой отрасли // Нефтяное хозяйство. – 2019. – № 10. – С. 98–102.
3. Жуков В.В., Карпов А.А., Карпов И.А. [и др.] Анализ трендов перспективных материалов для нефтегазовой отрасли // ПРОнефть. Профессионально о нефти. – 2022. – Т. 7. – № 3 (25). – С. 136–147.

ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОЗЕР КРАСНОЯРСКОГО КРАЯ И ХАКАСИИ В 2023 ГОДУ

Я. Ю. Пушнина, О. А. Голубцова, Л. А. Круглякова, К. В. Пехотин

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. Красноярский рабочий, 31
pushnina2002@mail.ru

На территории Красноярского края и Республики Хакасии расположены ряд минеральных озер, которые привлекают туристов уникальностью состава воды, используемой в лечебных целях. Наше внимание привлекли соленое озеро Учум Красноярского края, расположенное в узкой горной долине в южной части Качинской степи и озера Ши́ра и Беле, находящиеся в степях Хакасии. Озера являются бессточными, образованы, по мнению ученых, в результате горного провала. Питание озер осуществляется за счет подземных источников и атмосферных осадков. Озеро Ши́ра считается меромиктиче-

ским и расположено в Северо-Минусинской котловине. Озеро Беле расположено в Ширинском районе и выступает частью государственного заповедника.

Целью нашей работы было исследование гидрохимического состава озер Учум, Ши́ра, Беле химическими и физико-химическими методами.

Исследуемые образцы водных объектов были отобраны в июле 2023 года и подготавливались к исследованиям, согласно [1].

Кислотность водных образцов определяли потенциометрическим методом, определение удельной электропроводности - кондуктометри-

чески, содержание хлорид-ионов – с помощью хлорид-селективного электрода, содержание сульфат-ионов – фотоколориметрически, содержание катионов кальция и магния – титриметрическим методом [2, 3]. Погрешность в определении экспериментальных данных не превышала 2 %.

В ходе эксперимента было выявлено, что рН озера Учум, Шири и Беле составляет 9,17; 8,5; 8,67, соответственно. Электропроводность воды в данных озерах высокая, и составляет в мСм/м: Учум – 107,17; Шири – 102,64; Беле – 96,87.

Экспериментальные данные по исследованию содержания катионов и анионов представлены в виде диаграмм (рис. 1).

Анализируя полученные данные, можно заключить, что вода исследуемых озер имеет щелочной характер, высокую минерализацию, что обусловлено наличием катионов и анионов. Повышенное содержание катионов и анионов в образцах воды обуславливается историческим происхождением озер и их географическим расположением, выщелачиванием горных пород. Высокое содержание гидрокарбонатов можно объяснить взаимодействием воды с известняками, находящимися в прилегающих грунтах, и процессами растворения атмосферного углекислого газа.

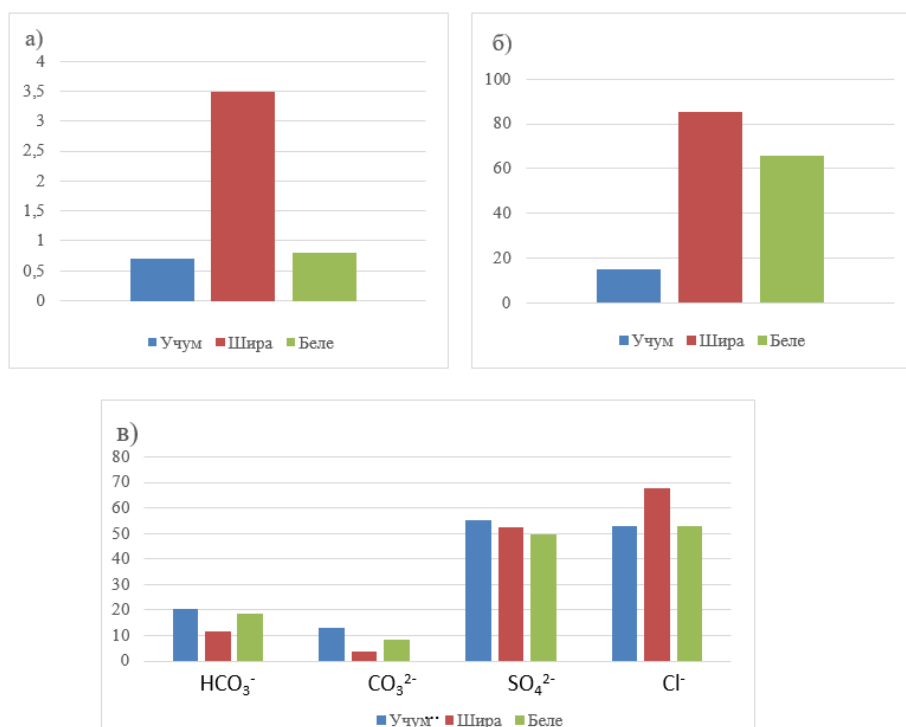


Рис. 1. Содержание ионов в исследуемых образцах, где: а) Ca^{2+} , ммоль/дм³; б) Mg^{2+} , ммоль/дм³; в) анионов, ммоль/дм³

Список литературы

1. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семёнова. – Л. : Гидрометеоиздат, 1977. – 542 с.
2. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М. : Химия, 1984. – 448 с.
3. ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. – М. : Минздрав России, 2003. – 214 с.

МИКРОПЛАСТИК В ВЕРХНЕМ ТЕЧЕНИИ РЕКИ ЕНИСЕЙ

С. Н. Рахматуллина, Е. Д. Воробьев, Ю. А. Франк, Д. С. Воробьев
Научный руководитель – к.б.н., директор центра исследования
микропластика в окружающей среде БИ ТГУ Ю. А. Франк

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский государственный университет»
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
svetik_98_76@bk.ru

Частицы микропластика (МП) образуются в результате разрушения крупных полимерных фрагментов (вторичный МП) или производятся уже в микроразмерном виде (первичный МП) и, попадая в окружающую среду, имеют тенденцию накапливаться в водных объектах [1].

Цель исследования – детекция МП в пробах воды и донных отложений (ДО) в бассейне верхнего течения реки Енисей для оценки уровня загрязнения водотока. Для проведения анализа были отобраны пробы воды из поверхностного слоя (15 см), дночерпателем извлечены образцы из донных отложений, а также выполнен количественный учет МП и анализ его морфологии.

Отбор проб поверхностных вод и донных отложений р. Енисей выполнен в период летней межени 2022 г., лабораторная обработка проб описана ранее [2]. Выбрано 5 точек отбора проб, расположенных по течению реки от г. Кызыл (республика Тыва) до г. Красноярск.

В результате визуальной оценки с применением теста горячей иглой [3] в пробах воды и ДО обнаружены частицы МП различной формы и окраски.

Максимальное содержание МП в воде р. Енисей отмечено вблизи г. Минусинск ($2,17 \pm 0,84$ ед./м³), Таблица 1. Вблизи населенных пунктов Кызыл и Дивногорск суммарное содержание частиц МП в воде было сравнительно невысоким ($0,43 \pm 0,40$ ед./м³ и $0,45 \pm 0,02$ ед./м³, соответственно). В воде, собранной вблизи с. Сизая (Шушенский р-н), после каскада гидротехнических сооружений, наблюдалась самая низкая концентрация МП ($0,10 \pm 0,09$ ед./м³). В воде верхнего течения реки Енисей преобладали волокна (51 %) и фрагменты (38 %) размерами 300–2000 мкм по максимальной оси. Пленки и сферы встречались редко (1 %).

Максимальное содержание МП ($1624,87 \pm 828,27$ ед./м²) в донных отложениях р. Енисей отмечено в черте самого крупного города – Красноярска с численностью населения 1196913 чел., Таблица 1. Наименьшие концентрации микрочастиц полимеров в донных отложениях наблюдались вблизи с. Сизая Шушенского района ($51,49 \pm 54,98$ ед./м²). В донных отложениях р. Енисей преобладающей формой МП являются волокна (94,9 %) размером 300–1000 мкм по максимальной оси. Были найдены также фрагменты нерегулярной формы. Пленок и сфер встречено не было.

Таким образом, в воде и донных отложениях верхнего течения реки Енисей выявлено до 2,17 ед. МП/м³ и до 1624,87 ед. МП/м², соответственно. Среди частиц преобладают микроволокна и микрофрагменты до 2 мм. Распределение полимерных частиц зависит не только от плотности населения, но и может объясняться особенностями близости гидротехнических сооружений.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-27-00720).

Таблица 1. Концентрации микропластика в воде и донных отложениях в верхнем течении реки Енисей

Населенные пункты	Вода (ед. МП/м ³)	Донные отложения (ед. МП/м ²)
Кызыл	$0,43 \pm 0,40$	740 ± 805
Сизая	$0,10 \pm 0,09$	$51,5 \pm 55,0$
Минусинск	$2,17 \pm 0,84$	134 ± 229
Дивногорск	$0,45 \pm 0,02$	на
Красноярск	$1,13 \pm 1,19$	1625 ± 828

Примечание: не анализировали.

Список литературы

1. Frias J.P.G.L., Nash R. *Microplastics: Finding a consensus on the definition // Marine Pollution Bulletin.* – 2019. – V. 138. – P. 145–147.
2. Frank Y.A., Vorobiev D.S., Kayler O.A., Vorobiev E.D., Kulinicheva K.S., Trifonov A.A., Soliman Hunter T. *Evidence for Microplastics Contamination of the Remote Tributary of the Yenisei River, Siberia – The Pilot Study Results // Water.* – 2021. – 13. – 22. – P. 3248.
3. Hidalgo-Ruz V., Gutow L., Thompson R.C., Thiel M. *Microplastics in the marine environment: A review of the methods used for identification and quantification // Environ. Sci. Technol.* – 2012. – 46. – P. 3060–3075.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ЛИТИЯ ИЗ ПЛАСТОВЫХ ВОД

Н. Д. Репина

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. А. Винокуров

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина»

natali218059@gmail.com

Несмотря на то, что литий широко распространен в наземной и водной среде, его низкая концентрация и ограниченность разведанных месторождений стимулируют постоянный рост его стоимости на мировом рынке. Обычно доступ к нему осуществляется одним из двух способов: добычей полезных ископаемых из твердых пород и извлечением из богатых минералами рассолов. Хотя литиевые ресурсы зафиксированы в 17 российских месторождениях, они пока не разрабатываются и литий закупается в основном в виде карбоната лития зарубежом.

С учетом ресурсной безопасности все большее внимание уделяется извлечению Li из пластовой воды на нефтяных месторождениях как в США, так и во всём мире [1]. Пластовая вода с нефтяных и газовых месторождений имеет более низкую концентрацию лития, но является потенциальным литиевым ресурсом.

В условиях извлечения ценных металлов с низкими концентрациями перспективным подходом является биотехнологический метод, позволяющий концентрировать металлы в биомассе растений, однако на практике получение лития пока не реализовано.

Целью настоящего исследования была разработка биотехнологического метода извлечения лития из пластовых вод. На первом этапе исследования необходимо было подобрать растения, способные аккумулировать литий и стабильно расти в водной среде. Для выявления способности растений к поглощению лития был исследован ряд растений, толерантных к его нахождению в питательной среде. Степень толерантности варьировалась в зависимости от добавленной концентрации лития, что в первую

очередь выражалось в объёме накопленной растением биомассы к концу испытания. Полученная сухая биомасса растений была исследована на содержание лития, калия и натрия методом пламенной фотометрии.

Накопление ионов лития в сухой биомассе имеет прямую зависимость от их содержания в питательном растворе, достигая максимума при концентрации лития 200 ppm. Однако, все концентрации выше 100 ppm оказывали негативное влияние на накопление биомассы, а исследуемые растения испытывали сильный стресс и проявляли склонность к болезням по мере роста исследуемых концентраций лития.

Для выяснения возможности выращивания растений в воде сходной с солёностью и минерализацией пластовой воды была проведена серия экспериментов с модельным раствором пластовой воды Ковыктинского месторождения с различной концентрацией солей. Помимо нефти, в пластовой воде растворены различные соли металлов, как правило, преобладающими являются соли кальция, натрия, калия, магния и железа, однако в различных количествах могут содержаться соли лития, меди, цинка, марганца, свинца, хрома и др [2]. В пластовой воде Ковыктинского месторождения в большом количестве содержатся хлориды кальция и магния, а также присутствуют соли натрия, калия, лития, стронция, рубидия и железа.

Результаты показали, что высокая минерализация модельного раствора снизила способность растений к усвоению лития в 4 раза. Но в то же время, существенно снизилось количество усвоенного натрия и калия, это связано с присутствием в модельном составе пластовой воды

большого количества ионов магния и кальция, которые играют важную роль для роста и развития растений [3]. В условиях экспериментов с минеральным составом модельного раствора пластовой воды растения продемонстрировали увеличение количества сухой биомассы в 5,86 раз больше, чем в референтном образце, содержащем только 30 ppm лития.

Таким образом, в работе была доказана возможность извлечения лития из модельной пластовой воды, добываемой попутно с нефтью и газом. Добыча лития на нефтяных и газовых месторождениях с использованием биотехнологических методов позволит решить вопросы импортозамещения без существенных капитальных затрат на добычу этого ресурса.

Список литературы

1. Kumar A., Fukuda H., Hatton T.A., & Lienhard J.H. // *ACS Energy Letters*. – 2019. – V. 4. – № 6. – P. 1471–1474.
2. Liu Y., Lu H., Li Y., Xu H., Pan Z., Dai P. // *Science of the Total Environment*. – 2021. – V. 775. – P. 145485.
3. Xie K., Cakmak I., Wang S., Zhang F., Guo S. // *The Crop Journal*. – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 249–256.

ОКТАНОИЛГИДРАЗОН АЦЕТОНА – РЕАГЕНТ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ И ИОННОЙ ФЛОТАЦИИ МЕДИ

И. М. Рубцов, Л. Г. Чеканова, В. Н. Ваулина, А. В. Харитонов
Научный руководитель – к.х.н., заведующая лабораторией органических
комплексообразующих реагентов Л. Г. Чеканова

Институт технической химии УрО РАН
rubtsov_vanya@inbox.ru

Ацилгидразоны, являясь хелатообразующими лигандами, представляют интерес как реагенты для концентрирования ионов цветных металлов. Некоторые ацилгидразоны ацетона были исследованы в качестве собирателей (коллекторов) для ионной флотации (ИФ) [1]. ИФ – коллоидно-химический процесс, основанный на взаимодействии ионов и частиц дисперсной фазы выделяемых компонентов с пузырьками воздуха [2]. Один из вариантов ионной флотации – «флотация осадков», основным условием которой является формирование труднорастворимых частиц с последующим концентрированием их на поверхности раствора в виде пены. Часто используют флотацию осадков, образующихся в результате взаимодействия собирателя с извлекаемым ионом. Поэтому для ИФ представляют интерес полидентатные соединения, образующие малорастворимые металлокомплексы.

Настоящая работа посвящена изучению процессов осаждения и ионной флотации меди (II) с октаноилгидразоном ацетона (ОГА) с целью определения возможности его практического использования.

Показано, что для установления равновесия в процессе формирования осадков комплексов меди (II) с реагентом достаточно 2 мин. Наиболее полное осаждение ионов Cu (II) из растворов

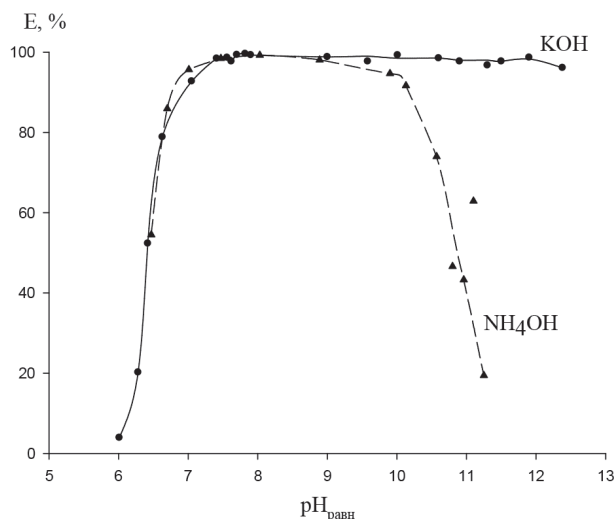


Рис. 1. Зависимость степени извлечения меди с октаноилгидразоном ацетона от $pH_{равн}$ в процессе ионной флотации

$C_{Cu} = 50$ мг/л; $[Cu]:[R] = 1:2$; $t_{конд} = 0$ мин; $t_{фл} = 10$ мин; возд. 10 %

установлено в следующих интервалах значений pH: 6,0–10,0 для аммиачных и 7,2–12,0 щелочных сред. При этом максимальная степень извлечения составила 99,8 и 99,6 % (остаточная концентрация металла в растворе после осаждения – 0,11 и 0,18 мг/л соответственно).

Методом насыщения показано, что в процессе осаждения реагент образует с ионами меди(II) комплекс состава $[Cu]:[R] = 1:2$. Комплексы с найденным соотношением выделены при pH 7,0 и pH 9,0 для аммиачных и щелочных сред соответственно. Выделенные комплексы – кристаллические осадки зеленого (аммиачная среда) и темно-зеленого (щелочная среда) цвета. Данные элементного анализа и ИК–спектроско-

пии служат доказательством образования комплексов состава ML_2 .

При исследовании ионной флотации с октаноилгидразом ацетона установлено, что в щелочных средах диапазон значений $pH_{равн.}$ максимального извлечения Cu (II) шире, чем в аммиачных (рис. 1). Очевидно, это обусловлено конкурирующей реакцией образования аммиачных комплексов Cu (II) при увеличении концентрации аммиака. Максимальная степень флотации составила 99,3 % ($C_{ост.}$ 0,37 мг/л) в аммиачной среде и 99,6 % ($C_{ост.}$ 0,18 мг/л) в щелочной.

Проведенные исследования показали перспективность использования октаноилгидразона ацетона в процессах ионной флотации меди.

Список литературы

1. Чеканова Л.Г., Радусев А.В., Ельчищева Ю.Б., Муксинова Д.А. Гидразоны ацетона – потенциальные собиратели для ионной флотации цветных металлов // *Химическая технология*. – 2011. – Т. 12. – № 2. – С. 117–122.
2. Doyle F.M. Ion flotation – its potential for hydrometallurgical operations // *International Journal of Mineral Processing*. – 2003. – Vol. 72. – № 1–4. – P. 387–399.

ОПТИМИЗАЦИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВОГО ЭЖЕКТОРА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

А. А. Савлук, Д. А. Савлук

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОМШ И. А. Лысак

Томский политехнический университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
aas293@tpu.ru

В настоящее время сложные системы, содержащие газовые эжекторы, широко используются во многих областях техники и промышленности, включая авиационную, нефтегазовую и химическую. В процессе эксплуатации, системы для преобразования энергии, рециркуляции топливных элементов, холодильных циклов, повышения давления низконапорных потоков, энергии которых не хватает для участия в технологическом процессе, таких как, например, процессы распыления, часто находятся в нестационарных условиях. Эжекторы предназначены для увеличения полного давления газового потока при воздействии другого, более высоконапорного потока. Передача энергии от одного потока к другому происходит путем их турбулентного смешения. Эжектор – это тип вакуумного насо-

са, который производит вакуум с помощью эффекта Вентури, когда рабочая среда истекает через сопло. Высокая скорость потока приводит к низкому давлению в ней согласно принципу Бернулли, тем самым создавая разрежение и втягивая газ из окружающего пространства. Устройство имеет простую конструкцию (рис. 1).

На производительность эжектора существенное влияние оказывают условия эксплуатации и конструкции. Для определенных условий существует только одна конфигурация сопла [1, 2]. Следовательно, в технологиях преобразования энергии наиболее перспективными являются эжекторы, оснащенные регулируемыми соплами, которые можно настраивать на расчетную точку для получения высокой производительности в переменных условиях эксплуатации

[3, 4]. Регулируемая площадь сечения сопла позволяет управлять газодинамическими характеристиками потоков.

Например, в работе [5] представлено исследование эксплуатационных характеристик эжектора с изменяемой площадью сопла на основе анализа экспериментальных данных, и показана возможность увеличения эффективности системы с таким эжектором по сравнению с традиционными.

Эффективные эжекторные системы востребованы и находят все большее применение в

областях добычи, транспортировки, хранения и переработки углеводородного сырья, а также в установках преобразования энергии, получаемой из возобновляемых источников и системах рекуперации энергии [6].

Таким образом разработка методов и подходов контроля геометрических параметров газовых эжекторов, таких как диаметр сопла и его вылет в приемной камере и их оптимизация с целью повышения производительности является актуальной задачей современного машиностроения.

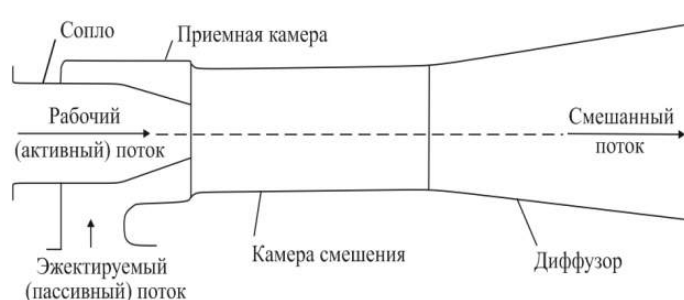


Рис. 1. Схема газового эжектора

Список литературы

1. Singhal G., Dawar A.L., Subbarao P.M.V. Application of profiled ejector in chemical lasers // *Appl. Therm. Eng.* – 2008. – 28. – 1333–1341.
2. Sun D.W., Eames I.W. Recent developments in the design theories and applications of ejectors-A review // *J. Inst. Energy.* – 1995. – 68. – 65–79.
3. Zhang Z., Feng X., Tian D., Yang J., Chang L. Progress in ejector-expansion vapor compression refrigeration and heat pump systems // *Energy Convers. Manag.* – 2020. – 207. – 112529.
4. Yan J., Li R., Wang C. Optimization of Three Key Geometries of a Steam Ejector under Var-
- ied Primary Nozzle Geometries // *Entropy.* – 2022. – 25. – 15.
5. Li C., Yan J., Li Y., Cai W., Lin C., Chen H. Experimental study on a multi-evaporator refrigeration system with variable area ratio ejector // *Appl. Therm. Eng.* – 2016. – 102. – 196–203.
6. Zhang H., Zhao H., Zhang X. et al. Performance Improvement of Two-Phase Steam Ejector based on CFD Techniques, Response Surface Methodology and Genetic Algorithm // *J. Therm. Sci.* – 2024. – <https://doi.org/10.1007/s11630-024-1923-2>.

ОПТИМИЗАЦИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ГАЗОВОГО ЭЖЕКТОРА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ОТРАСЛИ

Д. А. Савлук, А. А. Савлук

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОМШ И. А. Лысак

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

dab47@tpu.ru

Эжекторные устройства на сегодняшний день имеют всё большее применение и активно интегрируются в сложные системы, предназна-

ченные для преобразования энергии в нестационарных условиях, которые применяются в экологически чистой и ресурсосберегающей

энергетике, а также для повышения эффективности добычи углеводородного сырья [1–3]. Однако эжекторы с неизменяемой геометрией (т. е. с фиксированным соотношением площади среза сопла и площади горловины сопла), схема конструкции которых представлена на рисунке 1, могут работать с максимальным коэффициентом полезного действия (КПД) только при одном давлении или температуре [4, 5].

В работе газовых эжекторов существует предельный (критический режим) при котором рост давления высоконапорного газа не приводит к увеличению количества подсосываемого газа. Экспериментальные данные [2, 5] показали, что при постоянных параметрах первичного и вторичного потока газа производительность эжекторов стабильна до достижения критического значения, после которого коэффициент увеличения быстро снижается.

Таким образом конструкцию эжекторов возможно эффективно оптимизировать только для эксплуатации при постоянных условиях. Небольшое отклонение от стационарных условий работы (например, динамические изменения

температуры и/или давления из-за переменных условий окружающей среды и внешних условий) может уменьшать эффективность работы эжекторов с фиксированной конфигурацией сопла и привести к резкому уменьшению производительности всей системы. Разработка аппаратов с кольцевыми регулирующими соплами является решением проблемы снижения эффективности эжектора в нестабильных условиях. Различие между типичным эжектором с изменяемой геометрией и эжектором с фиксированной геометрией заключается в том, что его конструктивные особенности дают возможность изменять площадь сопла и позволяют контролировать массовый расход первичного потока для обеспечения оптимальной производительности в различных условиях [6, 7].

Таким образом, разработка научных подходов к динамической оптимизации эксплуатационных параметров газовых эжекторов, таких как температура и давление имеет важное значение для повышения производительности установок, обеспечивающих рациональное использование углеводородных ресурсов планеты.

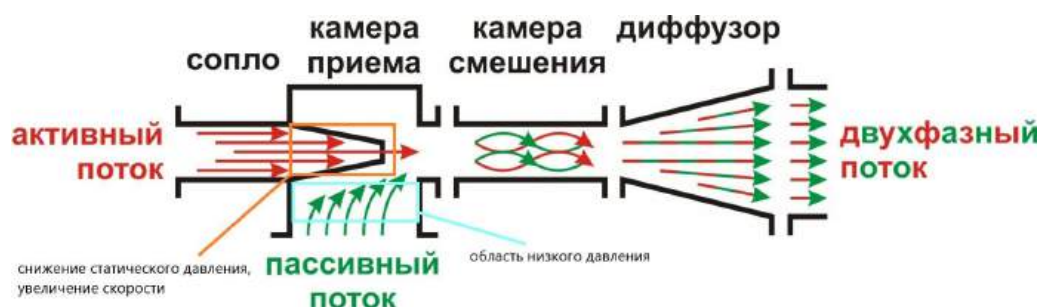


Рис. 1. Схема конструкции эжектора

Список литературы

1. Tashtoush B., Nayfeh Y. Energy and economic analysis of a variable-geometry ejector in solar cooling systems for residential buildings // *J. Energy Storage*. – 2019. – 27. – 101061.
2. Tashtoush B.M., Al-Nimr M.A., Khasawneh M.A. A comprehensive review of ejector design, performance, and applications // *Appl. Energy*. – 2019. – 240. – 138–172.
3. Yang D., Wen X., Zhong J., Feng T., Deng T., Li X. Compressed Air Energy Storage System with Burner and Ejector // *Energies*. – 2023. – 16. – 537.
4. Singhal G., Dawar A.L., Subbarao P.M.V. Application of profiled ejector in chemical lasers // *Appl. Therm. Eng.* – 2008. – 28. – 1333–1341.
5. Sun D.W., Eames I.W. Recent developments in the design theories and applications of ejectors-A review // *J. Inst. Energy*. – 1995. – 68. – 65–79.

6. Zhang Z., Feng X., Tian D., Yang J., Chang L. Progress in ejector-expansion vapor compression refrigeration and heat pump systems // *Energy Convers. Manag.* – 2020. – 207. – 112529.
7. Yan J., Li R., Wang C. Optimization of Three Key Geometries of a Steam Ejector under Varied Primary Nozzle Geometries // *Entropy.* – 2022. – 25. – 15.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ВОЗДЕЙСТВИЯ НИТРАТА ТОРИЯ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СВЕЧЕНИЯ СИСТЕМЫ ДВУХ СОПРЯЖЕННЫХ РЕАКЦИЙ, КАТАЛИЗИРУЕМЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫМИ ФЕРМЕНТАМИ

А. А. Семенова¹, В. В. Медведев¹, О. В. Колесник²
Научный руководитель – к.б.н., доцент ОЯТЦ А. С. Сачкова

¹ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30
a.smnv296@gmail.com

²ФИЦ КНЦ Институт биофизики СО РАН
г. Красноярск

Введение: загрязнение вод радионуклидами способствует развитию методов быстрого мониторинга окружающей среды [1]. Биологические методы контроля позволяют быстро оценить наличие некоторых загрязнений, например, Th-232, не обнаруживаемого химическими методами [2]. Биolumинесцентный анализ стал одним из перспективных экспрессных методов оценки водной среды и изучения механизмов воздействия токсичных соединений на биологические объекты [3].

В работе использовали биolumинесцентную систему двух сопряженных реакций, катализируемых ферментами NAD(P)H:FMN-оксидоредуктазой и люциферазой (далее – биферментная система). Данная система является моделью живой клетки по изменению её параметров можно косвенно судить о состоянии организма.

Цель: исследование влияния нитрата тория на интенсивность биolumинесценции биферментной системы и генерацию активных форм кислорода (АФК).

Материалы и методы: для регистрации кинетики хемилюминесцентного и биolumинесцентного сигналов использовался планшетный биolumинометр Luminoskan Ascent. Используемые реактивы: комплекс реактивов аналитической биolumинесценции (КРАБ); C₁₄H₂₈O; торий азотнокислый; дистиллированная вода; NADH; FMN.

Результаты и обсуждения: проводили измерения интенсивности биolumинесценции и содержания АФК при концентрациях нитрата тория в диапазоне концентраций от 10⁻¹¹ М до 10⁻⁵ М. Интенсивность свечения системы в растворах Th(NO₃)₄ концентрации 10⁻¹¹–10⁻⁷ М не

оказывают значительного влияния. В то время как концентрации 10⁻⁶–5•10⁻⁵ М активируют биolumинесценцию примерно на 20–40 %. При 150 минутах активация идет на спад, что может быть связано собою временем протекания реакции. Активация в целом может быть результатом и радиационного воздействия Th(NO₃)₄ на субстраты и, в первую очередь, на фермент, вызывая усиление свечения.

Было исследовано относительное содержание АФК в растворах нитрата тория. При всех концентрациях раствора Th(NO₃)₄ наблюдается падение содержания АФК при первых 20 минутах. Далее уровень АФК приближается к контролю. В растворах нитрата тория концентрации 10⁻⁶–5•10⁻⁵ М наблюдается увеличение содержания АФК начиная от 50 минут от 20 % до 40 %. В качестве примера (рисунок 1) представлена зависимость количества АФК и интенсивности биolumинесценции в растворах Th(NO₃)₄ (C = 10⁻⁶ М).

Биolumинесценция и АФК имеют обратную зависимость. При 20 минутах свечение системы увеличивается примерно на 20 %, снижение кривой АФК имеет схожую тенденцию. Коэффициент корреляции между интенсивностью биolumинесценции и образованием АФК в растворах нитрата тория с концентрацией 10⁻⁶ М составил (r) = –0,82.

Выводы: определено влияние Th(NO₃)₄ на интенсивность биolumинесценции и генерацию АФК в биферментной системе. Показана обратная зависимость между биolumинесцентным откликом и снижением образования АФК в водных растворах с добавлением нитрата тория.

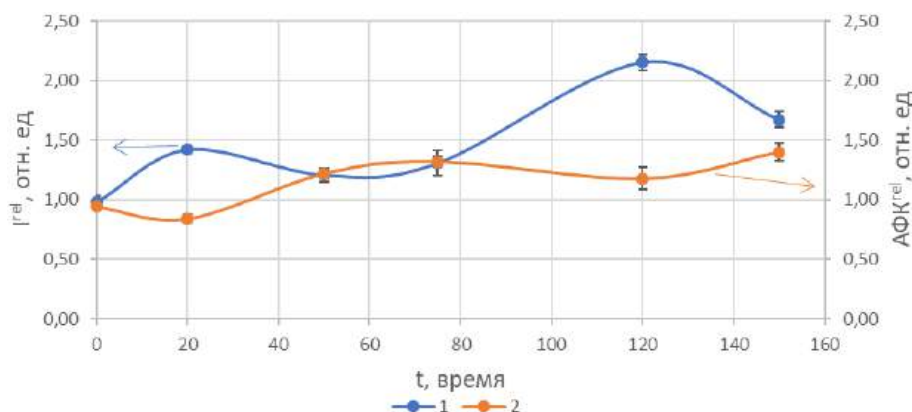


Рис. 1. Зависимость относительной интенсивности биолюминесценции биферментной системы (I^{rel} , отн. ед) и относительного содержания АФК ($АФК^{rel}$, отн. ед) от времени (t , минуты) в растворах $Th(NO_3)_4$ ($C = 10^{-6}$ М)

Список литературы

1. Студопедия. Факторы и группы токсичности радионуклидов. – https://studopedia.ru/2_5924_faktori_i_gruppi_toksichnosti_radionuklidov.html.
2. Семенова А.Ю., Малько С.В. Биоиндикация и биотестирование загрязнений природной среды: курс лекций / Керченский государственный морской технологический университет. – Керчь : КГМТУ, 2020. – 23 с.
3. Колесник О.В., Рожко Т.В., Лапина М.А., Соловьёв В.С., Сачкова А.С., Кадышева Н.С. // MDPI. Bioengineering. – 2021. – Т. 8. – № 194. – С. 1–13.

СМАРТФОН-ОРИЕНТИРОВАННОЕ РАСПОЗНАВАНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕСТИЦИДА КАРБОФУРАНА С ПОМОЩЬЮ ПОЛИМЕТАКРИЛАТНОГО КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО СЕНСОРА

К. В. Серебряков, Б. С. Митупов

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР ТПУ

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
kvs23@tpu.ru

Масштабное использование пестицидов с карбаматным фрагментом молекулы, например, пестицида карбофурана (КБФ) становится растущей проблемой для окружающей среды и здоровья населения. Разработка быстрых и точных методов детектирования таких пестицидов во внелабораторных условиях является актуальным направлением в области контроля объектов окружающей среды. Предложен смартфон-ориентированный способ для обнаружения карбофурана после экстракции неводными растворителями или поверхностного смыва как в лаборатории, так и во внелабораторных условиях. Основанный на механизме цифровой обработки изображения колориметрического сенсора сигнал интенсивности резко уменьшается в присутствии следовых количеств карбофурана

и демонстрирует сверхбыстрый отклик (10 с), высокую чувствительность и селективность, а также стабильность получаемых результатов во времени. Кроме того, разработано программное обеспечение для смартфона, основанное на значениях суммарной и индивидуальной интенсивности колориметрических характеристик цифрового изображения красного/зеленого/синего (RGB) каналов, которое впервые использовано для реализации количественного колориметрического определения карбофурана без его гидролиза в режиме реального времени во внелабораторных условиях.

Для практического применения совместно использованы приложение для смартфона (средство распознавание цвета изображения в реальном времени) и цифровое изображение

пластинки ПММ с экстрагированным КБФ, для формирования набора численных значений RGB (красный/зеленый/синий) каналов в режиме реального времени. Определение включает в себя распознавание изображения сенсора как после экстракции КБФ, так и после проведения хромогенной реакции диазотирования. Как видно на рисунке А, с увеличением концентрации карбофурана интенсивность окраски ПММ-КБФ непрерывно сдвигается в темную область. Использование смартфона с программным обеспечением для цифровизации изображения и вывода значений RGB-паттернов в режиме реального времени (Рис. В) позволяет реализовать метод двухканального мониторинга, при котором эффективность подавления как зеленого, так и синего каналов линейно коррелирует с концентрациями карбофурана (рис. С). Таким образом, концентрация карбофурана в неводных экстрактах может быть количественно оценена на месте отбора пробы путем вывода значений RGB в режиме реального времени с портативной платформы (сенсор + смартфон). Отдельно следует отметить, что метод может быть реализован в

полевых условиях с широкими перспективами применения, выходящими за рамки ограниченного лабораторного оборудования.

Кроме того, практичность предлагаемой сенсорной платформы, включающий одноразовый полимерный колориметрический сенсор и программное обеспечение смартфона, подтверждена с помощью стандартного метода добавок на основе эффективности подавления интенсивности зеленого канала. Способ позволяет проводить определение карбофурана в диапазоне от 0,1 до 10 мг • л⁻¹ с линейностью $R^2 > 0,993$ и низким пределом обнаружения 0,03 мг • л⁻¹.

Сенсорная платформа, встроенная в смартфон, демонстрирует не только высокую чувствительность к следам карбофурана, но и высокую производительность. Таким образом, разработанная сенсорная платформа, интегрированная в смартфон, обладает преимуществами высокой чувствительности, быстрого действия и портативности, а также отличными перспективами практического применения.

Работа поддержана Российским Научным Фондом по проекту 24-24-00160.

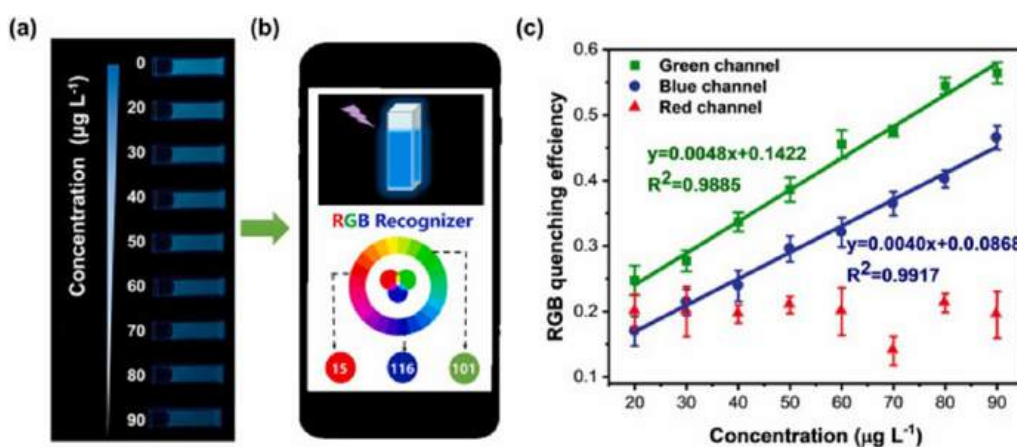


Рис. 1. а) Изображения пластинок ПММ с экстрагированным КБФ после хромогенной реакции диазотирования; б) Принципиальная схема распознавания значений RGB датчика КБФ в режиме реального времени с помощью приложения смартфона; в) Линейный график зависимости концентрации карбофурана от эффективности подавления RGB в присутствии КБФ

ЭФФЕКТИВНОЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ ОСТАТОЧНЫХ КОЛИЧЕСТВ АНТИБИОТИКОВ В СТОЧНЫХ ВОДАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ОЛОВА СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

Е. В. Скрипкин, П. Ю. Черезова, А. А. Подурец
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. М. Осмоловская
Санкт-Петербургский государственный университет
Институт Химии
skripkin.053@gmail.com

В настоящее время водные ресурсы подвержены загрязнению широко используемыми для сельскохозяйственных целей синтетическими антибиотиками. Сульфаниламиды – наиболее широко распространенные ветеринарные профилактические средства, молекулы которых не подвержены разрушению в окружающей среде в течении длительного времени. Возникает риск появления высокой антибиотикорезистентности у бактерий, контактирующих с малыми концентрациями этих препаратов, очистка от которых сточных вод является одной из первостепенных задач прикладной науки сегодня.

Добавление стадии фотокатализа с применением полупроводниковых соединений в пути удаления из сточных вод синтетических антибиотиков поможет решить проблемы, связанные с токсичностью используемых материалов и требованием низкой стоимости и энергоэффективности систем для очистки сточных вод. По аналогии с обычным катализатором, фотокатализатор ускоряет разрушение органических молекул загрязнителя, но делает это под действием света. Электромагнитное излучение приводит к появлению активных форм кислорода, которые формируются на поверхности полупроводниковых наночастиц, и играют основную роль в процессе фотокаталитического разложения.

То, на сколько будет эффективен процесс фотокатализа в большой степени зависит от применяемого материала. При внедрении на практике требуется максимально возможная эффективность внедряемых процессов, для чего необходимо понимание факторов и особенностей материалов, влияющих на эффективность. К числу параметров, определяющих свойства материала, относятся их структурные и морфологические особенности. Особенность полупроводниковых наночастиц заключается в весьма сильном влиянии их особенностей на свойства. В связи с этим оказывается, что частицы схожей морфологии (одинакового размера и формы)

могут обладать существенно различными свойствами, что требует внимательного изучения.

Перспективным материалом для производства фотокаталитических наночастиц, позволяющий получать их простым методом осаждения, является диоксид олова SnO_2 . Основным содержанием представляемой работы является изучение возможности регулирования структурных параметров наночастиц и раскрытие их влияния на фотокаталическую активность, в частности против антибиотиков сульфаниламидного ряда.

Свойства частиц во многом определяются процедурой синтеза, поэтому были предложены два способа добавления реагентов, проведенные при нескольких значениях температуры, что позволило менять количество дефектов и кислородных вакансий. Электронно-микроскопические изображения и дифрактограмма указали сферическую форму и поликристалличность, средний размер порядка 5 нм согласуется с SSA. РФА дал чистый диоксид олова.

Фотокаталитическая активность образцов устанавливалась с помощью тестового эксперимента с разложением метиленового голубого, моделирование красителя в близи поверхности наночастиц было выполнено квантово-химическим методом. Основным параметром, определяющим фотокаталические характеристики образцов определён как соотношение вакансий и дефектов.

Были получены кинетические зависимости деградации смеси широко используемых сульфаниламидов.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-23-00408). Благодарность ресурсным центрам «Нанотехнологии», «Оптические и Лазерные методы исследования», «Методы анализа состава и вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА УЛАВЛИВАНИЯ CO₂ НА РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕХНОЛОГИИ

Л. А. Сметанина

Научный руководитель – к.т.н. В. А. Колмогорова

АО «ТомскНИПИнефть»

г. Томск

SmetaninaLA@tomsknpi.ru

Согласно Климатической доктрины Российской Федерации, утвержденной Указом Президента РФ от 26 октября 2023 г. № 812, не позднее 2060 года планируется достичь баланса между антропогенными выбросами парниковых газов и их поглощением.

В настоящее время на территории России отсутствует готовая к приобретению и промышленному использованию технология извлечения CO₂ из дымовых газов. При проектировании опытной установки, большую актуальность приобретает вопрос выбора наиболее эффективной технологии извлечения CO₂ и подбора оптимальных условий протекания процесса.

Автором ранее было установлено, что ряд особенностей, характерных для наиболее распространённых источников выбросов нефтегазодобывающих предприятий, делают химическую абсорбцию единственной доступной технологией улавливания. При этом, смещение вправо равновесия реакции абсорбции происходит при снижении температуры и повышении давления. Высокая температура ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) и низкое давление дымовых газов ($P = 2,5\text{ кПа изб.}$) накладывают существенные ограничения на параметры протекания процесса улавливания и значительно усложняют процесс очистки дымовых газов от CO₂ по сравнению с очисткой природного газа от кислых примесей.

Давление дымовых газов на входе в установку улавливания определялось исходя из необходимости преодоления газовым потоком гидравлических сопротивлений в скруббере и абсорбере и принято равным 130 кПа (абс.). Дальнейшее повышение давления дымовых газов ведет к значительному росту энергопотребления тягодутьевого оборудования и снижению энергоэффективности процесса улавливания.

Определение оптимальной температуры проводилось при давлении дымовых газов на входе в абсорбер равном 120 кПа и условии достижения 90 % извлечения CO₂ из газовой смеси. Рассматриваемый диапазон температур составил $+45...+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, поскольку для дальнейшего снижения температуры потока дымовых газов необходимо снижение температуры оборотной воды ниже $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$, что затруднительно при использовании аппаратов воздушного охлаждения в летний период.

В результате технологического моделирования процесса улавливания CO₂ в ПО Aspen Hysys установлено, что повышение температуры дымовых газов ведет к увеличению расхода аминовых растворов, необходимого для достижения требуемой степени очистки. При этом, снижение температуры дымовых газов ведет к увеличению потребления оборотной воды, необходимой для их охлаждения. Результаты моде-

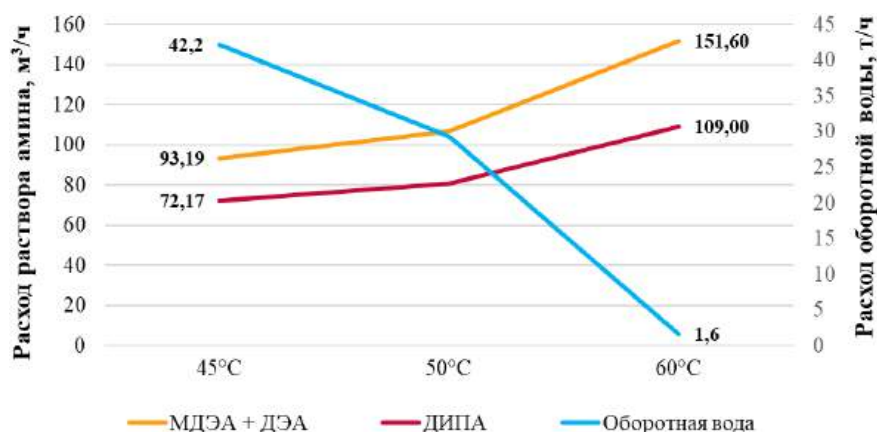


Рис. 1. Влияние температуры улавливания на расход амина и оборотной воды

лирования для двух вариантов растворов амина приведены на рисунке 1.

В связи с тем, что стоимость аминовых растворов значительно превышает стоимость оборотной воды, критерий расхода амина является более весомым при принятии решения о рекомендуемой температуре улавливания. Кроме того, повышение температуры ведет к росту

скорости деградации аминовых растворов в присутствии кислорода, что в значительной степени снижает ресурсоэффективность процесса.

Таким образом, установлено, что оптимальными условиями улавливания CO_2 , обеспечивающими достаточную степень очистки с минимальным энергопотреблением и расходом амина, являются $T = 45^\circ\text{C}$ и $P = 130 \text{ кПа}$ (абс.).

Список литературы

1. Указ Президента Российской Федерации № 812 от 26.10.2023 г. Об утверждении Климатической доктрины Российской Федерации. – 2023. – 22 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИОАКТИВНОСТИ ПОЧВ И ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ВОДОЁМОВ НА ТЕРРИТОРИИ г. ЕКАТЕРИНБУРГА

У. А. Султанова, А. В. Воронина

Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой А. В. Воронина

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина
u.a.sultanova@urfu.ru

В результате интенсивного развития атомной промышленности ионизирующее излучение становится постоянно усиливающимся фактором внешней среды. Вследствие этого возрастает естественный радиационный фон, который в пределах Уральской зоны обусловлен геологофизическими особенностями. Природные минералы и горные породы данной территории содержат естественные радиоактивные элементы – ^{238}U , ^{232}Th и ^{40}K с их дочерними продуктами распада [1].

Средняя и южная части региона находятся в зоне влияния аварий на ПО МАЯК, там в 1957 году произошла радиационная катастрофа, оставившая после себя Восточно-Уральский радиоактивный след. В сферу взрыва было вовлечено свыше 740 ПБк радиоактивных веществ, которые были рассеяны в окружающей среде по мере прохождения радиоактивного облака. Основную долю радиоактивности формировали: ^{144}Ce , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{137}Cs . Загрязнение восточной части Урала как раз и спровоцировано перемещением и осаждением радионуклидов из облака.

После аварии в 1986 году в результате выпадений образовался Восточно-Чернобыльский радиоактивный след. Поверхностное загрязнение территории составляло $7,5 \text{ ГБк/км}^2$, а в пятнах – до 40 ГБк/км^2 [2]. След частично прошёл

по более раннему Восточно-Уральскому радиоактивному следу, что стало фактором, который усилил воздействие радиационных аварий на окружающую среду. Поверхностное загрязнение лесных почв в черте города ^{137}Cs составило до 15 ГБк/км^2 . Радиоэкологический мониторинг не проводится на постоянной основе и за последние 5 лет данные не обновлялись.

Техногенная экологическая обстановка на территории Урала остается неблагоприятной. Радиоэкологическая обстановка также обостряется вследствие повышенного гамма-фона, в пределах города варьируется от 7 до 23 мкР/ч при средних значениях 11 мкР/ч. Всего на территории г. Екатеринбурга было зафиксировано 200 участков радиоактивного загрязнения, мощность экспозиционной дозы на которых составляет более $0,6 \text{ мкЗв/ч}$ [3]. Такая территория требует проведения реабилитационных мероприятий и масштабных исследований.

Для получения информации о радиоактивном загрязнении почв и донных отложений водоёмов г. Екатеринбурга в работе был проведен радиоэкологический мониторинг. Отобрано и проанализировано 20 проб почв и 3 пробы донных отложений водоёмов в местах широкого и частого пребывания местного населения. Пробы почв отобраны методом конверта в зоне влия-

ния Восточно-Уральского радиоактивного следа и вблизи водных объектов. Донные отложения отобраны ручным способом с берегов озера Шарташ, Нижне-Исетского, Верх-Исетского прудов в летний период 2023 года.

Элементный состав почв и структурные связи исследованы методами рентгенофлуоресцентного и ИК-спектрометрического анализа.

Измерение проб после пробоподготовки проводили в сосуде Маринелли на сцинтилляционном гамма-бета-спектрометре МКС-АТ1315.

По данным гамма-спектрометрических исследований почвы исследуемой территории загрязнены радионуклидом ^{137}Cs и имеют удельную активность от $8,5 \pm 0,1$ до $37,2 \pm 0,7$ Бк/кг.

Гамма-активность проб почв обусловлена радионуклидом ^{40}K , также в пробах присутствует ^{226}Ra . Максимальная удельная активность обнаружена в пробе с берега Нижне-Исетского пруда.

Исследования активности ила исследуемых водных объектов показали, что наименьшая удельная активность по ^{137}Cs обнаружена в Верх-Исетском пруду и составила $10,7 \pm 0,3$ Бк/кг, а максимальная активность ила $28,6 \pm 0,4$ Бк/кг в озере Шарташ.

Полученные результаты указывают на необходимость организации постоянного радиоэкологического мониторинга в таких промышленно развитых городах как г. Екатеринбург.

Список литературы

1. *Радиационная безопасность Урала и Сибири: Материалы науч. практ. конф. / Под ред. В.И. Уткина. ЕС НИО. – Екатеринбург : 1997. – 103 с.*
2. *Давыдов А.В., Игумнов С.А., Талалай А.Г., Уткин В.И., Фоминых В.И., Хайкович И.М. Радиоэкология. – Екатеринбург : Ин-т испыт. мин. сырья УГГА, 2000. – 351 с.*
3. *Пискунов Л.И. Ядерный объект за околлицей Уральской столицы / Ред. В.И. Уткин. – Екатеринбург : Сред.-Урал. кн. изд-во, 1997. – 80 с.*

РАЗЛОЖЕНИЕ ФАРМПРЕПАРАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЬЕЗОФОТОКАТАЛИЗАТОРА И ВЫСОКОЧАСТОТНОГО УЛЬТРАЗВУКА

В. С. Тазетдинова^{1,2}, С. А. Попова¹, Г. Г. Матафонова¹, В. Б. Батоев¹
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Г. Г. Матафонова

¹Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

²Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова
670000, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а
vtazetdinova02@mail.ru

Широкое применение синтетических фармпрепаратов (ФП) привело к тому, что они обнаруживаются в природных водах, куда поступают в составе недостаточно-очищенных промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод. Сократить поступление ФП позволит разработка новых методов водоочистки. Одними из самых эффективных считаются методы на основе усовершенствованных окислительных процессов, в которых органическое вещество окисляется генерирующимися активными формами кислорода (АФК), прежде всего, гидроксильными радикалами. Пьезофотокатализ является перспективным методом разложения органических загрязнителей в воде [1]. Ранее в пьезофотокатализе, в основном, применялся ультразвук (УЗ)

низких частот (до 100 кГц) и синтезированные пьезофотокатализаторы. Вместе с тем, известно, что при воздействии высокочастотного ультразвука (выше 100 кГц) в воде генерируется больше АФК по сравнению с низкочастотным ультразвуком. Поэтому, использование высокочастотного ультразвука является перспективным для эффективного разложения ФП с помощью пьезофотокатализа.

Целью данной работы является установление кинетических закономерностей пьезофотокаталитического разложения гипополидеического средства безафибрата и антибиотика цефтриаксона в природной воде с применением высокочастотного ультразвука (1,7 МГц) и ультрафиолетовых (УФ, 365 нм) светодиодов.

В качестве пьезофотокатализатора использован отожжённый природный сфалерит (ZnS), который проявлял фотокаталитическую активность за счет образующейся фазы ZnO [2]. Пробы природной воды отобраны в реке Селенге ниже г. Улан-Удэ. Эксперименты проводились в пьезофотореакторе, состоящем из термостатированной стеклянной ванны, вертикально расположенного пьезоэлектрического преобразователя и расположенной над поверхностью раствора светодиодной матрицы. В качестве окислителя применяли пероксид водорода (H_2O_2).

Кинетика разложения показала, что пьезофотокаталитическая система (УФ/УЗ/Катализатор) эффективнее, чем фотокаталитическая (УФ/Катализатор) (Рис. 1).

При этом наблюдался высокий вклад ультразвукового воздействия для разложения обоих ФП. Это связано с тем, ультразвуковое излуче-

ние практически не рассеивается взвешенными частицами при обработке природной воды. Внешение H_2O_2 повысило скорость деструкции ФП, и за 1 ч облучения достигнуто разложение 56 % безафibrата и 100 % цефтриаксона. При этом, константы скорости разложения в системах {УФ/Катализатор/ H_2O_2 } и {УФ/УЗ/Катализатор/ H_2O_2 } сравнимы. Вероятно, это связано с большим вкладом фотокаталитических процессов при наших экспериментальных условиях.

Полагаем, что высокочастотный ультразвук более высокой интенсивности может быть успешно применен в пьезофотокаталитической очистке природной воды от ФП в присутствии H_2O_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания БИП СО РАН (проект № FWSU-2021-0006).

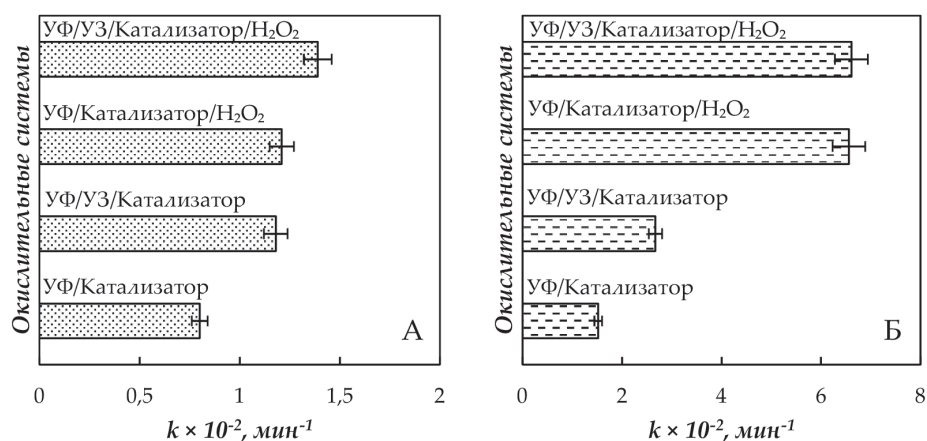


Рис. 1. Константы скорости пьезофотокаталитической разложения безафibrата и цефтриаксона с применением высокочастотного ультразвука (1,7 МГц). $[ФП]_0 = 20 \text{ мкМ}$, $[Катализатор]_0 = 1 \text{ г/л}$, $[H_2O_2] = 1 \text{ мМ}$, $pH_0 = 8,0 \pm 0,1$

Список литературы

1. Jiang Z., Tan X., Huang Y. // *Science of The Total Environment*. – 2022. – № 806. – Part 4. – P. 150924.
2. Popova S., Tazetdinova V., Pavlova E. et al. // *Materials*. – 2022. – № 15. – P. 5412.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННОЙ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

И. В. Туксов

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ А. Г. Каренгин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Томск, пр. Ленина, 30
Whirpool94@yandex.ru

В процессе работы ядерного реактора образуются разнообразные отходы после обработки использованного ядерного топлива. Во время первого экстракционного цикла из них удаляются элементы, такие как уран, плутоний и минорные актиниды. Однако, остаются водные нитратные растворы с низкой концентрацией, которые содержат следующие компоненты: HNO_3 – 16,7 %, U – 0,113 %, Pu – 0,00194 %, Ba – 0,00145 %, Fe – 0,05278 %, Cr – 0,00624 %, Cu – 0,00105 %, Zn – 0,00146 %, Ce – 0,002 %, Nd – 0,00255 %, La – 0,001 %, Sm – 0,001 %, Eu – 0,001 %, Ca – 0,00576 %, Sr – 0,00048 %, Pr – 0,002 %, Mn – 0,001 %, Al – 0,00134 %, Zr – 0,001 %, Mo – 0,00222 %, Ni – 0,00285 %, H_2O – остальное [1]. Отработавшие ядерные материалы подвергаются процессу концентрации путем выпаривания, после чего перекачиваются в баки из кислотостойкой стали для последующего

длительного хранения, при этом не извлекая из них ценные металлы.

Использование воздушно-плазменного потока, с компонентами в виде спирта и кетонов, имеющих адиабатическую температуру горения не менее 1500 К, является одним из перспективных методов утилизации.

Термодинамические расчеты исследуемого процесса, происходящего в воздушной плазме из растворов водно-органических нитратов, проходил в программе «TERRA». Этот процесс проводился со следующими параметрами: атмосферное давление составляло 0,1 МПа, изменение массовой доли воздушного плазменного носителя происходило от 10 % до 90 %, а диапазон температуры выставлялся от 300 К до 4000 К.

На выходе из программы получили равновесные составы основных продуктов плазменной переработки отработавшего ядерного

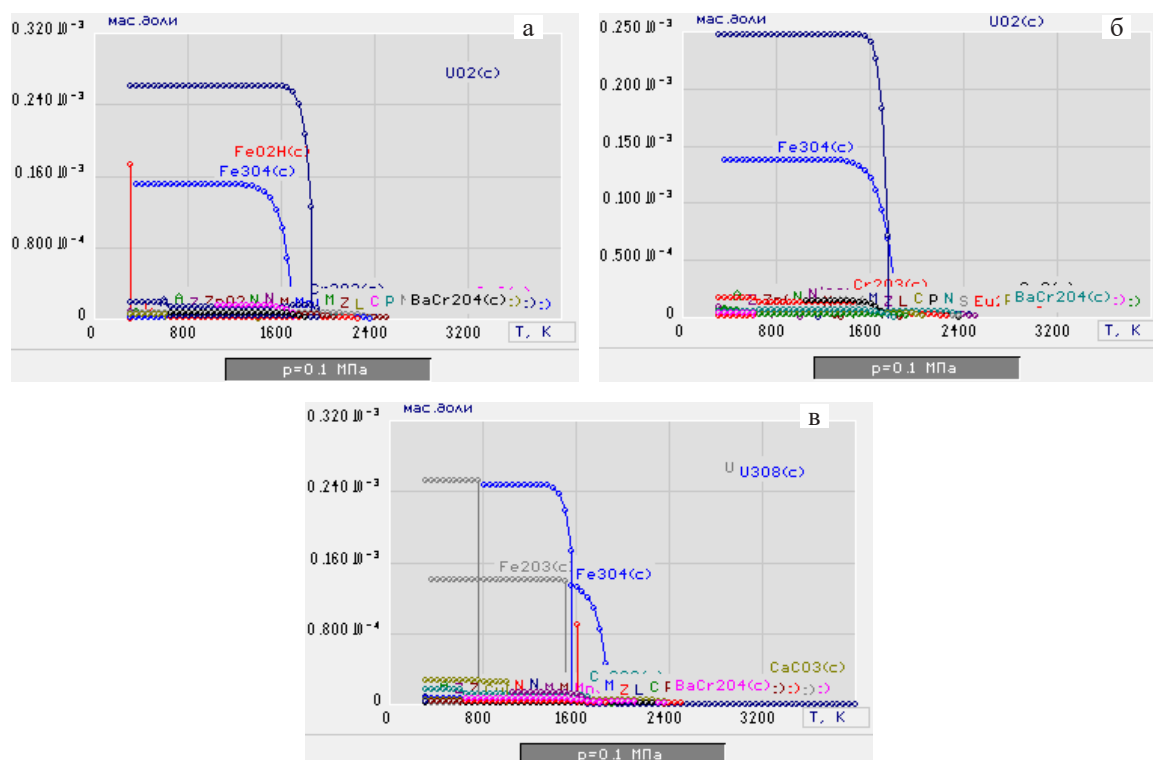


Рис. 1

топлива из раствора водно-органических нитратов, основанные на наличии ацетона, имеющих разные массовые доли воздушного плазменного теплоносителя. Полученные графики представлены на рисунке для случаев с 70 % (а), 72 % (б) и 73 % (в).

По полученным результатам исследования можно предположить, что при содержании воздуха на уровне 70 % (а) процесс плазменной утилизации отработавшего ядерного топлива из водно-органических нитратов приводит к образованию как простых, так и сложных оксидов металлов в конденсированной фазе, в том чис-

ле и магнитный оксид железа Fe_3O_4 (с), но при этом происходит образование углерода С (с). При повышении содержания воздуха до 72 % (б) образуется Fe_3O_4 (с) без образования С (с). При содержании воздуха в 73 % происходит образование немагнитного железа Fe_2O_3 (с).

Данные наблюдения можно применить с целью создания новых технологий и оборудования, которые будут утилизировать отходы переработки отработавшего ядерного топлива, а также других радиоактивных отходов путем энергоэффективной воздушно-плазменной обработки.

Список литературы

1. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – С. 75–78.
2. Каренгин А.Г., Подгорная О.Д., Шлотгауэр Е.Э. Плазменная утилизация и иммобилизация отходов переработки отработавшего ядерного топлива // Глобальная ядерная безопасность. – 2014. – № 2. – С. 21–28.
3. Karengin A.A. Karengin I.Yu. Novoselov. e.a. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 1989. – P. 1–5.

ВЛИЯНИЕ ПЕРСУЛЬФАТА КАЛИЯ НА МИНЕРАЛИЗАЦИЮ ГЕРБИЦИДА ТРИКЛОПИР ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ ОБЛУЧЕНИЯ

Ю. Тютерева¹, О. Снытникова², И. Поздняков¹

¹Институт химической кинетики и горения им. Воеводского СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Институтская, 3

²Международный томографический центр СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, Институтская, 3а
Y57z@mail.ru

Триклопир (TRI) является представителем органических гербицидов и находит широкое применение в сельском хозяйстве, при этом, как и многие соединения данного класса, обладает химической стабильностью и устойчивостью к биodeградации, за счёт чего является одним из наиболее распространенных загрязнителей поверхностных вод. Известно, что, в процессах трансформации и деградации гербицидов в природных системах, важную роль играют фотохимические реакции, индуцированные солнечным светом. Кроме того, ультрафиолетовое (УФ) облучение используется для обеззараживания сточных вод и генерации активных окислительных радикалов.

В работе определена эффективность фотохимического разложения и минерализации TRI, а также влияние на неё персульфата калия (PS) методом стационарного (эксимерная лампа

XeCl , 308 нм) фотолиза в сочетании с ВЭЖХ и анализом содержания органического углерода (ТОС). При возбуждении PS УФ светом происходит генерация окислительных $\text{SO}_4^{\bullet-}$ радикалов, благодаря чему он находит широкое применение в качестве фотоактивной добавки в процессах водоочистки.

Показано, что добавление PS (0,7 – 2,1 мМ) приводит к полной минерализации загрязнителя (28 мкМ) за три часа облучения, при этом скорость процесса не зависит от pH раствора (3–9),

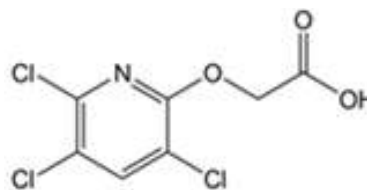


Схема 1

а определяется только концентрацией персульфата. Получен интересный результат, указывающий на преимущественную деградацию TRI не при УФ возбуждении персульфата, а за счет активации PS продуктами фотолиза TRI. Результаты работы важны для понимания эффективности фотолиза и минерализации TRI и подобных

ему гербицидов под действием УФ облучения в процессах водоочистки с применением фотоактивных добавок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00097).

ОКИСЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Т. Р. Фазлиев, Д. А. Польских, М. Н. Люлюкин, А. А. Першин, Д. С. Селищев, Д. В. Козлов
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Д. С. Селищев

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
ftr@catalysis.ru*

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

*ООО «Завод Аэролайф»
249020, Россия, Калужская обл., Боровский р-н, д. Добрино, 6-й Восточный пр-д, влд. 1*

Аэропорты, являясь крупными промышленными сооружениями, генерируют значительное количество загрязнителей окружающей среды, одним из которых является этиленгликоль, входящий в состав противобледенительной жидкости (ПОЖ). Этиленгликоль является умеренно токсичным соединением, однако в результате залповых выбросов в определенные периоды концентрация этиленгликоля в сточных водах способна достигать 50000 мг/л, что обеспечивает рост показателей химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК) воды до значений, приводящих к гибели большого количества микроорганизмов в водных экосистемах. Следовательно, создание способа удаления примесей этиленгликоля из воды, обеспечивающего высокую эффективность и низкие операционные затраты является актуальной задачей, для решения которой может быть использована окислительная деструкция этиленгликоля. В качестве экологически чистого окислителя может использоваться пероксид водорода в условиях эффективного разложения с образованием большого количества высокореакционных частиц, таких как гидроксильные радикалы, что способствует быстрому и полному удалению примесей этиленгликоля. Целью данной работы являлось определение оптимальных параметров окисления этиленгликоля с участием пероксида водорода в качестве окислителя в

условиях фотохимической активации излучением UV-C диапазона.

В рамках работы в качестве модельного раствора использовался раствор этиленгликоля в дистиллированной воде с концентрацией 500 мг/л общим объемом 1 л, источником излучения являлась ртутная лампа мощностью 8,5 Вт. Эффективность процесса определяли, используя анализ концентрации общего органического углерода и ХПК. Исследовалось влияние мольного соотношения концентраций этиленгликоля (ЭГ) и H_2O_2 , а также дополнительного насыщения реакционной смеси кислородом путём барботирования реакционной смеси кислородом или воздухом с разной объемной скоростью.

В результате экспериментов было показано, что относительная скорость снижения общего органического углерода имеет максимум в диапазоне мольного соотношения ЭГ: H_2O_2 от 1:5 до 1:25 (22–29 % в час) (Рис. 1а). Барботирование воздухом со скоростью 1 л/мин или кислородом со скоростью 200 мл/мин привело к увеличению относительной скорости снижения общего органического углерода до 33–34 % в час для соотношения ЭГ: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:5$ и 1:10, а для соотношения ЭГ: $\text{H}_2\text{O}_2 = 1:3$ относительная скорость увеличилась с 9 % в час до 26–28 % в час (Рис. 1б).

С использованием ВЭЖХ было определено, что процесс окисления этиленгликоля протекает

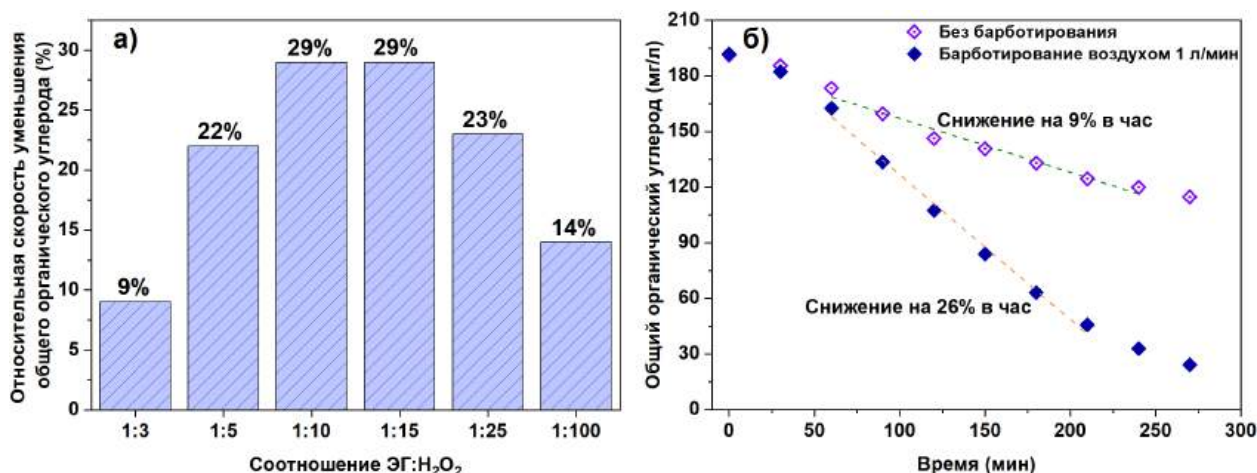


Рис. 1. а) Зависимость относительной скорости снижения общего органического углерода от соотношения ЭГ:H₂O₂, б) кинетические кривые изменения общего органического углерода для ЭГ:H₂O₂ = 1:3

последовательно с образованием таких интермедиатов, как гликолевая и муравьиная кислоты. Экспериментально показано, что предложенный способ обеспечивает глубокое окисление этиленгликоля в водном растворе. Так, при соотношении ЭГ:H₂O₂ = 1:5 и барботировании воздухом со скоростью 1 л/мин концентрация общего органического углерода снижается на 93 % за 4 часа облучения.

В результате работы определен оптимальный с точки зрения скорости окисления этилен-

гликоля и операционных затрат диапазон соотношения концентраций ЭГ:H₂O₂ (1:3–1:5) при барботировании реакционной смеси воздухом со скоростью 1 л/мин для в условиях фотохимической активации излучением UV-C диапазона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ДУБИЛЬНЫХ ЭКСТРАКТОВ ИЗ КОРЫ ХВОЙНЫХ

В. С. Федоров

Научный руководитель – д.т.н., профессор Т. В. Рязанова

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М. Ф. Решетнева
660037, Россия, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31
fedorovvladimir1996@yandex.ru

Древесная кора является слабым звеном в комплексной переработке древесины, и в основном находится в отвалах, нанося вред окружающей среде. Лесоперерабатывающие предприятия используют кору в качестве топлива, а также применяют для производства теплоизоляционных и древесно-стружечных плит. Широко используют кору в сельском хозяйстве в виде мульчирующего материала, а также в ландшафтном дизайне. В древесной коре содержатся ценные вещества, которые можно использовать в различных отраслях.

В состав древесной коры входят полисахариды, минеральные вещества, лигнин и экстрак-

тивные вещества. Получение растительных экстрактов основывается на процессе экстракции. Выход экстрактивных веществ является одной из важных характеристик, которая дает возможность оценить эффективность применяемой технологии. Вытяжки из растительного сырья позволяют получить биологически активные вещества, красящие, антиоксидантные и дубящие вещества (фенольные соединения, танины и др.).

Растительные экстракты используются в кожевенном производстве при выделке кожи. Таннидное дубление является экологичным и имеет

ряд преимуществ по сравнению с хромовым дублением.

Выделение фенольного комплекса из коры хвойных 1–2 % водным или водно-спиртовым растворами NaOH, приводит к увеличению выхода веществ в 2–2,5 раза, по сравнению с водой [1–2].

Недостатком полученных экстрактов является низкий показатель доброкачественности (45–47 %). Для повышения качества экстрактов рекомендовано их облагораживание на ионообменной смоле КУ-2, ультрафильтрация с использованием мембранных модулей на полых волокнах и сульфитирование. Облагороженные экстракты далее поступают на вакуум-выпарную установку и затем на установку для получения сухого экстракта [1–2].

Увеличить выход извлекаемых веществ возможно с использованием моноэтаноламина (МЭА). В качестве сырья использовали кору лиственницы и сосны с размером частиц 1–2 мм, экстракцию проводили 5 % водным раствором МЭА, гидромодуль 14, продолжительность 5 ч при температуре 90–98 °С [3, 4]. В полученных экстрактах определяли содержание экстрактивных веществ (ЭВ), сумму флавоноидов (Ф) и доброкачественность (Д). Результаты исследования представлены в таблице 1.

Результаты исследования показали, что количество веществ извлекаемых моноэтанола-

мином составляет 53,7–55,5 %, использование МЭА способствует переходу в жидкую фазу веществ различной природы [5]. Сумма флавоноидов в пересчете на авиакулярин 31,1–34,3 %, при этом доброкачественность полученных экстрактов 56,0–63,9 %. Апробация полученных экстрактов в качестве дубителей была проведена на ООО «МИП «ЭКОМ» (г. Улан-Удэ). Экстракты, полученные с моноэтаноламином обладают антимикробными свойствами пролонгированного действия [6], что позволяет обеспечить длительное хранение экстракта в течение продолжительного времени при этом, дубящие свойства сохраняются, что позволяет упростить технологию получения дубильных экстрактов и получать готовый продукт после вакуум-выпарки.

Повысить эффективность процесса можно с использованием аппаратов гидродинамического или кавитационного типа, и перевести процесс экстракции в кинетический режим, при этом продолжительность процесса сокращается с 6–10 ч до 5–20 мин. Твердый остаток может быть использован для биотрансформации [4].

Таблица 1. Характеристика экстрактов

Кора	ЭВ, %	Ф, %	Д, %
Лиственница	53,7	34,3	63,9
Сосна	55,5	31,1	56,0

Список литературы

1. Рязанова Т.В. Дисс. ... д-ра техн. наук. – Красноярск : Сибирский государственный технологический университет, 1999. – 498 с.
2. Тюлькова Ю.А. Дисс. ... канд. тех. наук. – Красноярск : Сибирский государственный технологический университет, 2013. – 133 с.
3. Fedorov V., Ryazanova T. // E3S Web of Conferences. – 2023. – 390. – 05038. – <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202339005038>.
4. Fedorov V.S., Ryazanova T.V. // Forests. – 2021. – 12. – № 8. – DOI 10.3390/f12081043.
5. Московцев Н.Г., Чупка Э.И. // Химия древесины. – 1981. – 3. – С. 31–33.
6. Сенашова В.А., Пермякова Г.В., Гродницкая И.Д., Пашенова Н.В., Лоскутов С.Р. // Сибирский Лесной Журнал. – 2019. – № 3. – С. 71–77.

КОМПОЗИТНЫЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ $g\text{-C}_3\text{N}_4$ И TiO_2 ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛЮКОЗЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО СВЕТА

С. Н. Харина, А. Ю. Куренкова, Е. А. Козлова
Научный руководитель – к.х.н., н.с. А. Ю. Куренкова
Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
Россия, Новосибирск
skharina@catalysis.ru

Рост энергопотребления и сопровождающее его стремление к диверсификации топлива рождает спрос на разработку альтернативных источников энергии, одним из которых является водород. В качестве способа получения H_2 большим потенциалом обладает процесс фотокаталитической конверсии биомассы. Данная технология отличается низкой стоимостью и экологичностью, так как в ней задействованы только возобновляемые ресурсы: свет, вода и растительная биомасса. Использование биомассы или ее производных в качестве жертвенных агентов в первую очередь обусловлено желанием повысить эффективность производства водорода, и в то же время может рассматриваться как способ преобразования природного возобновляемого сырья в ряд полезных продуктов [1].

Целью настоящей работы является синтез фотокатализаторов на основе TiO_2 и $g\text{-C}_3\text{N}_4$ для получения водорода из водных растворов глюкозы под действием видимого излучения.

Выбор TiO_2 , как основного компонента фотокатализаторов, обусловлен рядом свойств, включающих высокую химическую стабильность, фотостабильность, нетоксичность, доступность [2]. Зонная структура TiO_2 , с одной стороны, обеспечивает высокий окислительный потенциал фотокатализатора, с другой стороны, ограничивает его действие в УФ области. Одним из способов увеличения активности TiO_2 в видимом спектре является создание гетероструктур с использованием узкозонных полупроводников, например, с графитоподобным нитридом углерода $g\text{-C}_3\text{N}_4$.

$g\text{-C}_3\text{N}_4$ обладает уникальной двумерной структурой, составленной из три-*s*-триазиновых колец (C_6N_7) в качестве основных структурных звеньев. Благодаря структурным особенностям $g\text{-C}_3\text{N}_4$ имеет относительно большую удельную площадь поверхности и, следовательно, большее количество активных центров для разделения фотогенерированных зарядов и проведения окислительно-восстановительных реакций [3]. В то же время, нежелательные эффекты, связанные с быстрой рекомбинацией зарядов на

поверхности и слабые адсорбционные свойства $g\text{-C}_3\text{N}_4$, могут быть скомпенсированы за счет образования гетеропереходов с TiO_2 , а нанесение на поверхность композитов частиц переходных металлов позволит повысить эффективность разделения зарядов.

В данной работе синтезированы фотокатализаторы следующего состава $x\%\text{CuO}_x/y\%g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$ (Т) ($x, y = 1\text{--}5$, $T = 0\text{--}800$ °С). В качестве исходных компонентов были взяты образцы коммерческого TiO_2 Evonik P25, который был предварительно подвергнут прокаливанию на воздухе в диапазоне температур от 650 до 800 °С, и $g\text{-C}_3\text{N}_4$, полученный из меламина методом термической поликонденсации ($T = 600$ °С, 2 ч). Первая серия композитов была получена механическим диспергированием $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и TiO_2 в ацетоне с последующим нанесением частиц CuO_x химическим осаждением из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Для синтеза второй серии фотокатализаторов использовали обратный порядок нанесения: $g\text{-C}_3\text{N}_4$ смешивали с $x\%\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$.

Полученные образцы охарактеризованы рядом физико-химических методов, включающих рентгенофазовый анализ (РФА), электронную спектроскопию диффузного отражения (ЭСДО), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) и импедансную спектроскопию (ИС). Измерение фотокаталитической активности проводилось при 20 °С и 1 бар в водном растворе альфа-D(+)-глюкозы с начальной концентрацией $C_0 = 0,1$ М под действием видимого света ($\lambda = 440$ нм). Из результатов кинетических экспериментов было выявлено, что добавление по 1 масс. % $g\text{-C}_3\text{N}_4$ и CuO_x к TiO_2 приводит 3-кратному увеличению $W_0(\text{H}_2)$ по сравнению с исходным TiO_2 . Причем показано, что наибольшей фотокаталитической активностью, равной 232 мкмоль/(гкат·ч), обладает образец 1% $g\text{-C}_3\text{N}_4$ /1% $\text{CuO}_x/\text{TiO}_2$ (750 °С).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-01161).

Список литературы

1. Liu X., Duan X., Wei W., Wang S., Ni B.J. // *Green Chemistry*. – 2019. – Vol. 21. – Issue 16. – P. 4268.
2. Qian R. et al. // *Catalysis Today*. – 2019. – Vol. 335. – P. 78.
3. Dong J., Zhang Y., Hussain M.I., Zhou W., Chen Y., Wang L.N. // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – Issue 1. – P. 2.

МЕЗОПОРИСТЫЙ СИЛИКАГЕЛЬ – АДсорбЕНТ ПАРОВ ВОДЫ ДЛЯ СИСТЕМ ОХЛАЖДЕНИЯ ЦЕНТРОВ ХРАНЕНИЯ И ОБРАБОТКИ ДАННЫХ

А. В. Черпакова^{1,2}

Научные руководители – д.х.н., в.н.с. Л. Г. Гордеева¹; к.х.н., н.с. А. Д. Грекова^{1,2}

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
a.cherpakova@g.nsu.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

В настоящее время развитие ИТ-технологий, обеспечивающих надежное функционирование цифровых услуг практически во всех сферах современной жизни, влечет за собой необходимость развития энергоэффективных технологий для обеспечения бесперебойной работы оборудования и снижения эксплуатационных расходов [1]. На систему охлаждения Центров хранения и Обработки Данных (ЦОД) расходуется до 40 % от общего энергопотребления [2]. Традиционные методы охлаждения ЦОД, такие как компрессионные системы кондиционирования воздуха, требуют больших затрат электрической энергии. Системы адсорбционного охлаждения (САО) являются экологически безопасной и энергосберегающей альтернативой традиционным системам. САО позволяют эффективно использовать теплоту, генерируемую высокопроизводительными вычислительными кластерами ЦОД, для охлаждения серверного оборудования кластеров низкой плотности ЦОД [2]. Адсорбенты являются ключевым элементом САО и согласование его свойств с рабочими условиями конкретного цикла определяет эффективность системы. Следует отметить, что рабочие условия цикла охлаждения ЦОД существенно отличаются от условий обычных циклов. Так, температура теплоты, используемой для регенерации адсорбента, составляет 50–60 °С [2], что существенно ниже таковой для традиционных циклов (80–120 °С), что определяет необходимость разработки новых адсорбентов. Целью

данной работы является поиск и исследование свойств адсорбента, специализированного для АО ЦОД [3].

Для решения этой задачи были отобраны силикагели с различными структурными характеристиками (средний размер пор $d_{cp} = 2, 4$ и 8 нм) и исследовано их адсорбционное равновесие с парами воды. Показано, что мезопористый силикагель ($d_{cp} = 4$ нм) в условиях рабочего цикла САО ЦОД (температуры испарителя, адсорбции, регенерации $T_{исп}/T_{адс}/T_{рег} = 25/30/50$ °С) обменивает $0,40 \text{ г}_{H_2O}/\text{г}_{SiO_2}$, что значительно превышает соответствующую величину (0,10–0,12 г/г) для мелкопористого силикагеля ($d_{cp} = 2$ нм), используемого в коммерческих САО.

Динамику сорбции исследовали в условиях цикла АО ЦОД методом большого скачка температуры для различных конфигураций слоя адсорбента (моно-, би- и тетра-слой гранул на поверхности теплообменника). Показано, что кинетика удовлетворительно описывается уравнением первого порядка с характеристическим временем адсорбции/десорбции 79 ± 5 и 33 ± 3 с соответственно, что показывает возможность реализации кратковременных циклов адсорбции/десорбции.

На основе полученных данных оценены холодильный коэффициент (ХК) и удельная холодильная мощность (УХМ) цикла АО – основные критерии эффективности цикла. В условиях рассматриваемого цикла значение ХК составляет 0,93, что представляет большой практический

интерес. Значения УХМ варьируются от 0,9 до 4,0 Вт/гадс, что показывает возможность конструирования компактной САО, которую можно использовать в ограниченном пространстве ЦОД.

Таким образом, предложенный мезопористый силикагель является эффективным адсор-

бентом паров воды и может быть рекомендован для использования в циклах САО ЦОД.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

Список литературы

1. Davies G.F., Maidment G.G., Tozer R.M. *Using data centres for combined heating and cooling: An investigation for London // Appl Therm Eng. Elsevier Ltd. – 2016. – Vol. 94. – P. 296–304.*
2. Gupta R. et al. *Cooling architecture selection for air-cooled Data Centers by minimizing ex-ergy destruction // Energy. Pergamon. – 2020. – Vol. 201. – P. 117625.*
3. Gupta R. et al. *Workload management for air-cooled data centers: An energy and exergy based approach // Energy. Pergamon. – 2020. – Vol. 209. – P. 118485.*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ГОМОГЕННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТАЛЛОВОГО МАСЛА

В. М. Чоботова, Н. А. Хомутов, А. Ди Мартино, А. Е. Ашихмин

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент НОЦ И. Н. Бутакова ИШЭ ТПУ М. В. Пискунов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
vms5@tpu.ru

Биодизель является одним из наиболее перспективных альтернативных жидких топлив в настоящее время. Однако, при сравнении биотоплива с традиционным дизельным топливом по-прежнему остается проблема, связанная с его высокой стоимостью. В связи с чем рассматриваются такие биоконпоненты второго поколения, которые получают из отходов, например, талловое масло как один из наиболее доступных типов биомассы на планете [1]. Наиболее распространенным способом получения биотоплива является каталитическая переэтерификация.

Целью данного исследования является экспериментальное установление условий гомогенной каталитической переэтерификации дистиллированного таллового масла в метиловые эфиры жирных кислот (МЭЖК), при которых характеристики МЭЖК будут наиболее близки к ГОСТ Р 53605-2009 [2].

В качестве катализатора используется серная кислота (H_2SO_4). Для переэтерификации массовое соотношение талловое масло:метанол: H_2SO_4 составляет 1:0,5:0,03. Масло нагревается до 65 °С в химическом реакторе с терморубашкой. Для контроля температуры ис-

пользуется криостат. По достижении заданной температуры в масло добавляется смесь метанола и H_2SO_4 . Реагенты перешиваются с помощью верхнеприводной мешалки в течение часа. После завершения реакции смесь отстаивается в течение трех часов в делительной воронке, в результате чего происходит выделение и удаление глицерина. Оставшееся биотопливо промывается растворителем гексаном (массовое соотношение 1:0,3) в течение 15 минут. Затем происходит промывка водой (массовое соотношение 1:2) и просушивание МЭЖК с использованием магнитной мешалки в течение одного часа при температуре 110 °С.

Вязкость измеряется ротационным вискозиметром Brookfield DV3T-LV; температура вспышки – аппаратом полуавтоматическим ПЭ-ТВЗ по методу Пенски-Мартенса, цетановое число – портативным октанометром ОК-ТАН-ИМ по методу измерения диэлектрической проницаемости биотоплива. Также для анализа выхода МЭЖК применен метод газовой хроматографии, реализованный на приборе «Кристалл 5000.2» с колонкой HP-1-MS (30 м; 0,25 мм; 0,25 мкм). Анализ фракций выполнялся в режиме ли-

нейного программирования температуры. Сбор и обработка данных проводились с применением программы «Аналитик 3.1» и библиотеки масс-спектров NIST.

Проведен подбор оптимальных условий переэтерификации. Выполнено варьирование массовых концентраций компонентов: масло (100–200 г), метанол (40–100 г), H_2SO_4 (1–14 г), а также температуры реакции (65–72 °C). После определения оптимального массового соотношения, проанализирован фактор времени реакции (1–3 часа), установлено влияние компонентов, используемых при промывке биотоплива, на его свойства (растворы сульфата натрия и уксусной кислоты, гексан). Также протестированы способы стадийного добавления катализатора и предварительной подготовки сырья (смешение масел при массовом соотношении талловое/рапсовое – 90/10 %, 80/20 % и 50/50 %, предварительный нагрев масла до 250 °C).

При промывке МЭЖК гексаном и использовании метода смешения масел 50/50 % полу-

чены образцы с наиболее близкими к ГОСТ свойствами. Использование гексана при промывке привело к снижению вязкости биотоплива до 7,7 мм²/с (диапазон в ГОСТ [2]: 3,5–5 мм²/с), а применение метода смешения масел уменьшило цетановое число до 124 (минимальное значение в ГОСТ [2]: 120). Анализ компонентного состава этих двух наиболее удачных образцов МЭЖК показал, что по индивидуальному углеводородному составу они абсолютно похожие, по количественному составу – отличаются. Массовая доля МЭЖК в одном случае составляет 88,17 % масс., в другом – 83,39 % масс. Количество жирных кислот закономерно в первом случае меньше и составляет 7,03 % масс., а во втором – 9,79 % масс. Развитие работы предполагает комбинирование перспективных способов подбора условий переэтерификации.

Исследование выполнено при поддержке программы развития Томского политехнического университета «Приоритет-2030-НИП/ЭБ-038-375-2023».

Список литературы

1. Demirbas A. Production of biodiesel from tall oil // *Energy Sources, Part A. Taylor & Francis*. – 2008. – Vol. 30. – № 20. – P. 1896–1902.
2. ГОСТ Р 53605-2009. Топливо для двигателей внутреннего сгорания. Метилловые эфиры жирных кислот (FAME) для дизельных двигателей. Общие технические требования. – Введ. 2009-12-15.

ОЦЕНКА СОДЕРЖАНИЯ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИТОКАХ РЕКИ ИШИМ (ТЮМЕНСКАЯ ОБЛАСТЬ)

П. А. Шуплецова, Ю. О. Белоусова

Научный руководитель – к.х.н., доцент профессор Н. С. Ларина

Тюменский государственный университет

625003, г. Тюмень, ул. Володарского, 6

polina.a.shupletsova@gmail.com

Вопрос увеличения содержания биогенных элементов в водах малых рек является актуальным, в связи с малой степенью перемешивания водной толщи, что приводит к эвтрофированию водотоков. Этот процесс может иметь природное происхождение (микробиологическое разложение органического вещества), протекающего в течение длительного времени [1]. Большую биогенную нагрузку на водный объект накладывает хозяйственное освоение водотоков. В результате этого усиливается развитие фитопланктона, нарушается окислительно-восстановительный ба-

ланс и снижается самоочищающая способность рек [2].

Целью исследования являлось изучение характера распределения биогенных элементов (соединений N и P) в водах 10 малых рек, являющихся притоками р. Ишим (на территории Тюменской области), и сопоставление полученных результатов с данными 1991 г. [3]. Пробы воды были отобраны в августе 2020 года в соответствии с нормативными документами [4]. Отбор проб производился в местах, подверженных антропогенному воздействию. Содержание биогенных веществ (соединения N и P) в воде опре-

делялось методом капиллярного электрофореза. Фосфат-ионы в воде и кислотных вытяжках из взвешенных веществ определялись фотометрически.

Содержание ионов аммония в малых реках р. Ишим варьируется незначительно и в среднем составляет $0,15 \pm 0,08$ мг/л в 2020 г., а в 1991 г. содержание ионов значительно выше (от 0,53 до 2,79 мг/л) и превышает ПДК_{р-х} (0,50 мг/л) (рис. 1, а). Максимальное значение NH_4^+ , превышающее ПДК_{р-х} более, чем в 5 раз, зафиксировано в реке Китерня (2,79 мг/л). Концентрация нитрат-ионов в малых реках варьируется от 2,30 до 6,11 мг/л, не превышая ПДК_{р-х} (40 мг/л) (рис. 1, б). В 1991 года среднее содержания нитратов в притоках варьируется от 1,80 до 9,64 мг/л. Наиболее высокие содержания нитрат-ионов в 1991 году зафиксированы в реках Китерня, Ик, Локтинка. Содержание нитритов в малых реках не зафиксировано.

Содержание фосфатов в воде варьируется от 0,77 до 4,44 мг/л, превышая ПДК_{р-х} (0,61 мг/л) во всех притоках (рис. 1, в). Содержание фос-

фатов во взвешенном веществе варьируется в близких пределах с концентрациями в воде: от 0,79 до 4,16 мг/л, однако рассматривая детально каждую реку [2, 5], можно сделать вывод, что фосфор преимущественно мигрирует в растворенной форме, за исключением рек Ир, Абак и Ченчерь (рис. 1, в). В 1991 году содержание ионов в воде варьировалось от 0,11 до 6,04 мг/л, превышая ПДК_{р-х} в большинстве притоков.

Таким образом, в период 1991–2020 гг. видна динамика снижения количества соединений азота в малых реках Ишима при стабильно высоких значениях содержания соединений фосфора. Соотношение $[\text{N}]:[\text{P}]$ в малых реках имеет значение от 1 до 10, что свидетельствует о нарушении баланса с преобладающим влиянием фосфат-ионов на процесс эвтрофирования малых рек. Притоки имеют тенденцию к зарастанию сине-зелеными водорослями, что делает их воды непригодными для использования в хозяйственно-бытовых целях без специализированной очистки.

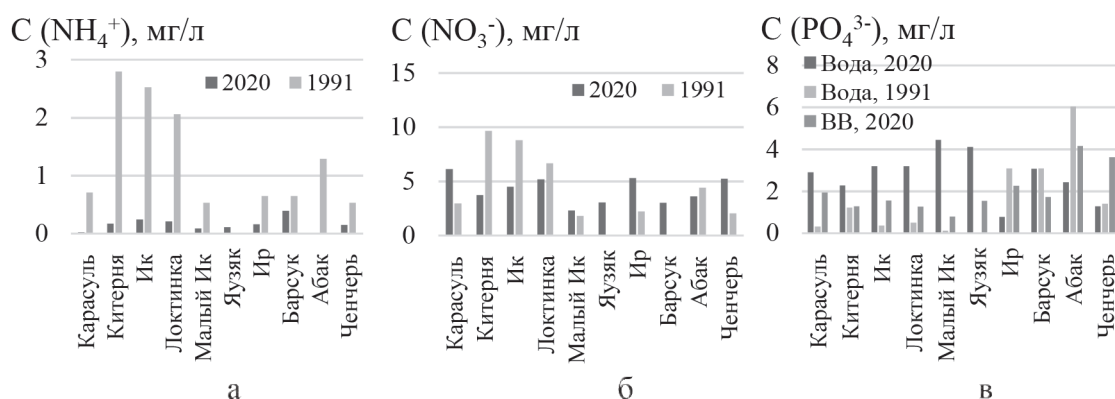


Рис. 1. Распределение содержания аммония в воде (а), нитратов в воде (б), фосфатов в воде и во взвешенном веществе (в)

Список литературы

1. Ларина Н.С., Катанаева В.Г., Шелпакова Н.А. Техногенные загрязнения природных вод. – Тюмень : Мандр-Ика, 2004. – 224 с.
2. Шуплецова П.А., Белоусова Ю.О., Ларина Н.С., Ларин С.И. // Экологические чтения – 2023. Материалы XIV Национальной научно-практической конференции (с международным участием). – 2023. – С. 690–696.
3. Калинин В.М., Ларин С.И., Романова И.М. Малые реки в условиях антропогенного воздействия (на примере Восточного Зауралья). – Тюмень : ТюмГУ, 1998. – 220 с.
4. Ларина Н.С., Катанаева В.Г., Ларина Н.В. Практикум по химико-экологическому мониторингу окружающей среды. – Шадринск : ОГУП «Шадринский Дом Печати», 2007. – 390 с.
5. Белоусова Ю.О., Ларин С.И., Шуплецова П.А., Ларина Н.С. // Вода: химия и экология. – 2023. – № 11. – С. 48–54.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В БУРОМ УГЛЕ И ЕГО ЗОЛЕ

Л. И. Юдина

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. Т. С. Скрипкина

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

l.yudina@g.nsu.ru

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

В современном мире редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используются при производстве аккумуляторов, магнитов, радиоэлектроники и т. д. [1] РЗЭ не встречаются в природе в самостоятельном виде, поэтому основным источником РЗЭ считаются минералы, руды которых расположены крайне неравномерно. Современные исследователи разрабатывают альтернативные источники РЗЭ. С давних времен бурый уголь и его зола считаются альтернативным источником РЗЭ [2].

Бурый уголь состоит из двух частей: неорганической, включающей в себя минералы РЗЭ, и органической части, обогащенную гуминовыми веществами, в том числе гуминовыми кислотами. Гуминовые кислоты – это природные полифенолы, имеющие разупорядоченную структуру и различное содержание функциональных групп, такие как алифатические карбоксильные, ароматические карбоксильные и эфирные, которые способны образовывать устойчивые комплексы с металлами с разным КЧ.

Для достижения максимального выхода гуминовых кислот предложены различные механохимические методы выделения и окисления гуминовых кислот бурых углей. Механохимические технологии соответствуют принципам зеленой химии: они высокоэффективны и позволяют использовать меньшее количество стадий производства без применения растворителей.

Целью работы являлось изучение процессов, происходящих при механохимической обработке угля и его золы, для поиска условий концентрирования РЗЭ в органическую фракцию.

Для достижения этой цели были отобраны образцы бурого угля, отличающиеся по происхождению, содержанию редкоземельных элементов и гуминовых веществ: Итатский, Азейский, Ванчин уголь и Спец-уголь, а также золошлак Спец-угля, золошлаки и зола уноса Новосибирских ТЭЦ-3 и ТЭЦ-5 (АО «СИБЭКО»), работающих на углях Бородинского разреза.

Гуминовые вещества выделяли разными способами: с использованием пирофосфата натрия, без пирофосфата натрия, экстракцией 10 %-ным раствором аммиака и выпариванием. Механохимическую обработку угля, золы и гуминовых кислот проводилась в планетарной мельнице АГО-2 со стальными барабанами и шарами. Для всех углей были исследованы: морфология (электронный микроскоп Hitachi TM-1000), фазовый (дифрактометр Bruker D8 Advance XRD). Элементный анализ углей проводился с помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) на квадрупольном масс-спектрометре Agilent 7500a (Agilent Technologies, США).

Установлено, что уголь Ванчин и Спец-уголь характеризуются повышенным содержанием редкоземельных элементов 2456 г/т и 150 г/т соответственно. Итатский и Азейский угли имеют низкое содержание РЗЭ, но высокое содержание гуминовых кислот. После проведения обработки, определяемое содержание РЗЭ в углях Спец- и Ванчин снижается, поэтому была выдвинута гипотеза о связывании редкоземельных элементов с фракцией фульвогуминовых кислот (ФГК). Показано, что 10 % всех РЗЭ, имеющихся в Ванчин угле, присутствует в аммиак-растворимой форме. В результате механохимической обработки удаётся увеличить это значение для Ванчин угля в 1,4 раза, для Спец-угля в 1,6 раз. Был проведен элементный анализ водяных вытяжек золы бурых углей, механохимически обработанной с дополнительными комплексообразователями. Суммарное содержание РЗЭ в механохимически обработанных образцах золошлаков Спец-угля, ТЭЦ-3 и ТЭЦ-5 составило 203,9 г/т и 149,6 г/т и 80,7 г/т соответственно. Установлен оптимальный растворитель для подготовки проб для элементного анализа содержания РЗЭ в углях методом ICP-MS [3].

Список литературы

1. Balaram V. *Potential Future Alternative Resources for Rare Earth Elements: Opportunities and Challenges* // *Minerals*. – 2023. – Vol. 13. – № 3. – P. 425.
2. Dai S., Finkelman R.B. *Coal as a promising source of critical elements: Progress and future prospects* // *Int J Coal Geol.* – 2018. – Vol. 186. – P. 155–164.
3. Yudina L.I., Skripkina T.S., Shatskaya S.S. *Mechanical Activation as a Stage of Coal Sample Preparation in the Analysis of Rare Earth Elements Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry* // *Curr Anal Chem.* – 2024. – Vol. 20. – № 1. – P. 52–63.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОТХОДОВ ДСП

М. Д. Юрьева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. В. Ротарь

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
tpu@tpu.ru

Как часто мы задумываемся о том, что нас окружает? Мебель, шкафы, кухонная утварь – всё это окружает нас на постоянной основе каждый день. Большинство предметов быта сделано из ДСП и ДВП. После окончания эксплуатации объекты из данных материалов попадают на обваленные площадки, где происходит процесс разложения, так как на сегодняшний день остро встаёт проблема их переработки. Повторное использование несет экономическую и практическую нецелесообразность, а добавление различных модификаторов слишком дорогостоящее решение проблемы. Чем опасно разложение ДСП? В первую очередь хочется отметить, что главным компонентом в производстве ДСП и ДВП является формальдегидные смолы, в которых основой служит формальдегид. Из литературных источников мы знаем, что это газ 2 класса опасности, вызывает поражение лёгких и кожных покровов.

Данный проект также взял в основную ещё одну экономическую проблему – отходы фабрик молочных и пивоваренных производств. В них содержится большое количество микрооргани-

змов, которые питаются углеродными цепочками. В связи с этим целью проекта стала разработка технологии по утилизации отходов ДСП и ДВП путем микробиологического разложения.

В практической части были поставлены следующие эксперименты: в ёмкости опускались плиты ДСП и вещества с различными микроорганизмами – молоко, кефир, пиво, хлебопекарные дрожжи. Весь эксперимент консервирования составил 4 недели, всё это время ёмкости были герметичны. По итогам работы было выявлено, что лучше всего со своей задачей справились микроорганизмы, содержащиеся в кефире и нахождение в данном растворе формальдегида составила 0%. Хуже всего со своей задачей справились микроорганизмы, содержащиеся в растворе с хлебными дрожжами.

Для определения области поглощения формальдегида был использован метод спектрофотометрии. Готовому продукту легко найти практическое применение. Продукт разложения ДСП можно использовать в виде материала, улучшающего структуру почвы и как удобрение.

Список литературы

1. Мерсов Е.Д. *Производство древесно-волоконистых плит.* – М. : Высшая шк., 1989. – 29 с.
2. Ельчищева Ю.Б. *Основы спектрофотометрических методов анализа.* – Пермь, 2022. – 56 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КАТЕХИНОВ ЗЕЛЕННОГО ЧАЯ ПРИ ИНКАПСУЛЯЦИИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

М. Д. Яновский, И. О. Ломовский

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. И. О. Ломовский

¹Новосибирский государственный университет
Новосибирск

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН
Новосибирск
secretary@solid.nsc.ru

Флавоноиды – это группа природных полифенолов, которые содержатся в чайных растениях в большом количестве, их производные называются катехинами, основные из них это: эпикатехин (ЕС), эпигаллокатехин (EGC), галлат ЕС (EGCG) и галлат EGC (EGCG), где галлат это остаток галловой кислоты. Катехины зеленого чая широко применяются в производстве пищевых добавок, косметических и фармацевтических продуктов, так как их антиоксидантная активность помогает бороться с свободными радикалами, предотвращая повреждение клеток и снижая риск развития различных заболеваний [1, 2]. Однако основные проблемы, мешающие использованию катехинов, заключаются в низкой способности организма усваивать их и в их разрушении в процессе хранения и переваривания, что снижает возможность получить максимальную выгоду от катехинов для человеческого здоровья [3]. Наиболее разрушительными факторами для катехинов являются присутствие кислорода и света. Методы обработки пищевых продуктов, такие как инкапсуляция, могут быть использованы для хранения и доставки катехинов в неблагоприятных условиях окружающей среды, а затем усвоения их в соответствующих органах тела.

Задачей исследования было сравнить устойчивость свободных катехинов зеленого чая (катехины в сухом экстракте) и катехинов, инкапсулированных полисахаридом/смесью полисахаридов к окислению на воздухе при повышенных температурах, а также попытаться определить механизм процесса окисления катехинов.

Инкапсулированные образцы получали методом распылительной сушки с помощью прибора BUCHI Mini Spray Dryer B-290. В качестве инкапсулирующих веществ были выбраны полисахариды мальтодекстрин и гуммиарабик ввиду их распространенности в пищевой промышленности. Размер частиц инкапсулированных катехинов варьировался от 1 до 20 μm в ди-

аметре, а коэффициент сферичности составлял $\sim 0,9$. Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с УФ-детектором определяли концентрации катехинов в образцах, с помощью чего в дальнейшем определялась степень инкапсуляции 3 основных катехинов в инкапсулятах. Образцы экстракта и инкапсулятов были подвергнуты нагреву при доступе воздуха. Была проведена оценка эффективных констант скоростей окисления катехинов в образцах по уравнению псевдопервого порядка и оценены наблюдаемые энергии активации. График 1 наглядно показывает эффективность метода инкапсуляции катехинов с точки зрения повышения стабильности катехинов и их устойчивости к высоким температурам. Было продемонстрировано отсутствие зависимости скорости окисления катехинов в инкапсулятах от размера частиц, что, согласно различным моделям гетерогенных топочимических реакций (модель с фронтальным перемещением зоны реакции и модель Аврами-Ерофеева-Колмогорова), указывает на то, что лимитирующей стадией процесса является кинетика химической реакции окисления катехинов. Эффективнее всего себя показывает инкапсуляция катехинов со смесью мальтодекстрина и гуммиарабика.

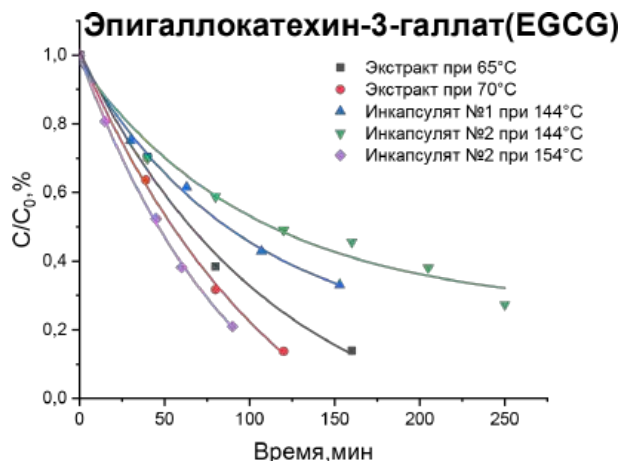


Рис. 1. Окисление EGCG в различных образцах

Список литературы

1. Fan F.Y., Sang L.X., Jiang M. *Catechins and their therapeutic benefits to inflammatory bowel disease* // *Molecules*. – 2017. – V. 22. – № 3. – P. 484.
2. Higdon J.V., Frei B. *Tea catechins and polyphenols: health effects, metabolism, and antioxidant functions*. – 2003.
3. Zhu Q.Y. et al. *Stability of green tea catechins* // *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. – 1997. – V. 45. – № 12. – P. 4624–4628.

ИССЛЕДОВАНИЕ «ХИМИЧЕСКИХ КОДОВ» И РИТМОВ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ КОЛЕБАНИЙ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ЖИВОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А. Е. Янюк

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. И. Отмахов

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36
bloom201328@mail.ru

Установление ритмов концентрационных колебаний элементного состава живого вещества в настоящее время является актуальным, поскольку позволяет выявить особенности распределения химических элементов, а также углубить наши знания о их роли в жизнедеятельности живых организмов. Данные исследования позволят расширить возможности проведения биогеохимического мониторинга в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

Целью данного исследования является установление некоторых закономерностей распределения химических элементов в объектах живого вещества Томской области.

Химический анализ выполняли с помощью метода дуговой атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (ДАЭС с МАЭС) на спектрометре «Гранд» (НПО «Оптоэлектроника», Россия). Объектами исследования являлись: наземная

часть растений (крапива – *Urtica*, подорожник – *Plantago*, розы – *Rosa*, ель – *Picea*), а также мышечная ткань животных (говядина, свинина, курица, плотва).

На основании полученных данных были построены графические зависимости распределения логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах (рис. 1). В результате анализа построенных зависимостей можно выделить три зоны химических ритмов колебаний распределения элементов для всех исследуемых объектов: первая – до Са, вторая – от Са до Sr, третья – от Sr до Ва. При переходе от зоны к зоне с увеличением порядкового номера отмечается уменьшение амплитуды концентрационных колебаний. На основании графических зависимостей выведены «химические коды» концентрационных колебаний исследуемых объектов живого вещества (табл. 1). Для этого соотнесли максимумы и минимумы концентраций химических элементов (в числителе – мак-

Таблица 1. «Химические коды» для объектов живого вещества

Объект	«Химический код»
Ель (Томск, п. Тимирязево)	Mg–Si–Ca–Fe–Zn–Zr–Ba/Be–Al–P–V–Co–Ag–Pb 12–14–20–26–30–40–56/4–13–15–23–27–47–82
Крапива (Томск, п. Тимирязево)	Mg–Si–Ca–Ni–Zn–Sr–Mo–Ba/Be–Al–P–V–Co–Cu–As–Zr–Ag–Pb 12–14–20–28–30–38–42–56/4–13–15–23–27–29–33–38–47–82
Свинина (Томск)	Mg–Fe–Ni–Zn–Sr–Mo–Pb/Be–Al–V–Co–Cu–As–Zr–Ag 12–26–28–30–38–42–82/4–13–23–27–29–33–40–47
Говядина (Томск)	Mg–P–Fe–Ni–Zn–Sr–Mo–Cd–Pb/Be–V–Co–Cu–As–Zr–Ag–Sn 12–15–26–28–38–42–48–82/4–23–27–29–33–40–47–50

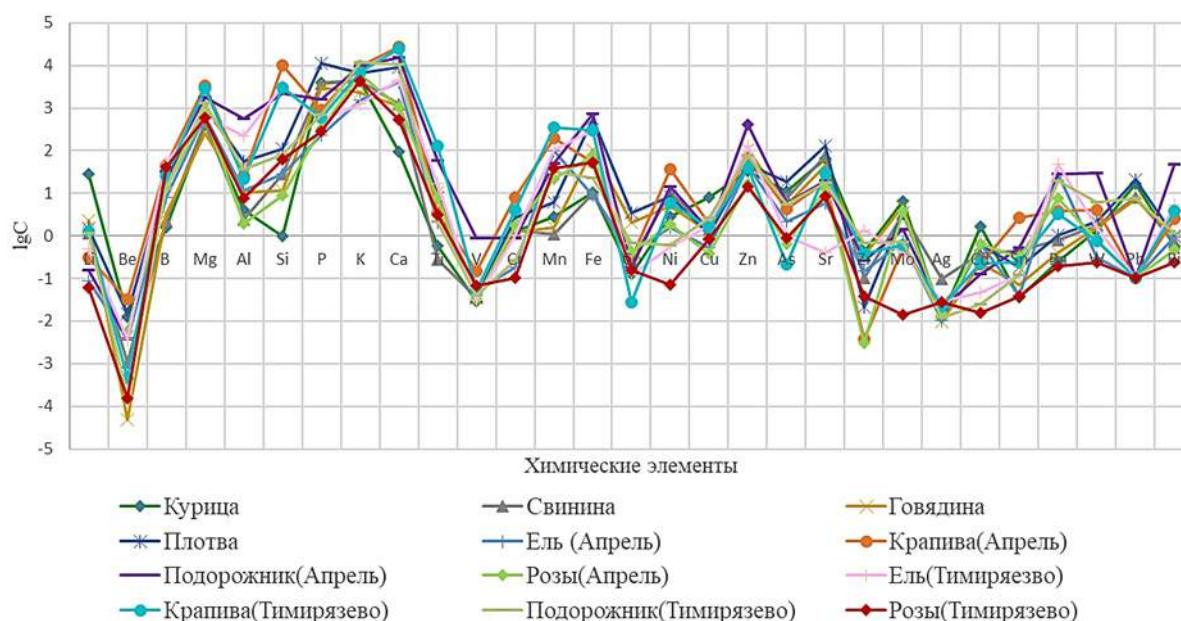


Рис. 1. Распределение логарифма концентрации химических элементов в анализируемых пробах

симумы, в знаменателе – минимумы), цифрами обозначены порядковые номера элементов, соответствующие их положению в периодической таблице Д. И. Менделеева [1]. «Химические коды» могут быть использованы для маркировки (паспортизации) различных объектов живого вещества. Такой подход может быть весьма полезен в случае проведения экологических или геомедицинских исследований.

Список литературы

1. Обухова А.В., Отмахов В.И., Шилова И.В., Саркисов Ю.С., Янюк А.Е., Петрова Е.В. // *Химия растительного сырья*. – 2023. – № 4. – С. 289–298.

Таким образом, установлены «химические коды» и описаны химические ритмы концентрационных колебаний элементного состава живого вещества, которые могут быть положены в основу проведения работ в области охраны окружающей среды и рационального использования природных ресурсов.

Секция 7

Химия и химическая технология на иностранном языке (английский)

COMPARISON OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF MOTOR OILS

I. A. Abashin, V. S. Borisov, A. V. Makarkina

Scientific adviser – expert Y. P. Morozova

Linguist – senior teacher L. I. Asadullina

National research Tomsk Polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

iaa26@tpu.ru

Motor oils are petroleum derivatives used in lubrication systems of internal combustion engines in order to reduce their wear by formation of the durable oil film on the surface of rubbing items [1]. Motor oils are widely used for gasoline, diesel, two-stroke engines, and mechanical gearboxes. It is impossible to do without the use of these oils, as they provide engine protection and reduce the risk of combustion deposit.

Determining the physical and chemical characteristics of motor oils is a significant task, as the engine's stability under different conditions depends on them. These characteristics not only reveal the potential of motor oils but also provide the consumers with the ability to choose the most optimal oil for their engine, considering climatic and operational factors.

Hence, the aim of the research is to determine and compare the physical and chemical characteristics of samples of different motor oils.

As the subject of the study, 8 samples of commercial motor oils of various brands and markings were chosen. Synthetic and semi-synthetic oils for cold climate conditions were used, labeled as 0W-30 (O1 and O3), 0W-40 (O2), 5W-50 (O5), and 10W-40 (O6), 5W-40 (O8) respectively. Furthermore, mineral oil MOTO 2T (O4) and transmission oil 80W-85 (O7) were included in the study. These oils differ in origin: synthetic oils are produced by synthesis, mineral oils are derived from petroleum

refining, semi-synthetic oils are mineral oils enhanced with synthetic additives, and the transmission oil is thickened low-viscosity oil with high polymer additives [1].

Such characteristics of motor oils as cloud point (CP), pour point (PP), mass fraction of sulfur, density, as well as kinematic and dynamic viscosity were determined. The obtained data is presented in the Tables 1 and 2.

According to Table 1, we can see that:

- O5 sample has the lowest cloud point (CP), while O1 sample has the highest one;
- O2 and O3 samples have the lowest freezing point (PP), while O4 sample has the highest one.

Based on Table 2, it can be observed that:

- the highest mass fraction of sulfur is exhibited by O7 and O4 samples (transmission and mineral oils), while O2 sample has the lowest one;
- O7 sample has the highest density, while O1 sample has the lowest one;
- O7 sample has the highest kinematic and dynamic viscosity, while O1 sample has the lowest one.

The density values of all samples do not exceed 890–905 kg/m³ and comply with the requirements presented in [2]. The FP values do not exceed –25 °C and also meet the requirements presented in [2].

Table 1. Low-temperature properties of motor oils

Characteristic	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
CP	–14	–28	–28	–13	–30	–16	–19	–18
PP	–42	–50	–50	–26	–43	–37	–31	–36

Table 2. Physicochemical characteristics

Characteristic	O1	O2	O3	O4	O5	O6	O7	O8
Mass fraction of sulfur, mg/kg	1993	1966	2030	5851	2156	2104	6723	2930
Density at 20 °C, kg/m ³	838,3	837,9	838,9	878,6	846,1	864,4	879,2	854,3
Kinematic viscosity at 20 °C, mm ² /s	118,8	184,8	174,6	234,8	273,1	281,8	396,4	235,9
Dynamic viscosity at 20 °C, Pa/s	99,6	154,9	146,5	206,3	231,0	243,6	348,5	201,6

References

1. *Fuel and Lubricants: A textbook / compiled by A.P. Syrbakov, M.A. Korchuganova; Tomsk Polytechnic University. – Tomsk : Publishing house of Tomsk Polytechnic University, 2015. – 159 p.*
2. *USS 10541-2020. Universal motor oils and oils for automotive carburetor engines. Specifications: effective date 2021-07-01. – Moscow : Standartinform, 2020. – 12 p.*

CRYSTALLOGRAPHIC INSIGHTS INTO HYDROTHERMALLY SYNTHESIZED TETRAGONAL BARIUM TITANATE NANOPARTICLES

I. M. Ali, Y. R. Mukhortova, D. A. Koptsev
Scientific supervisor – Professor Dr. Sergei Romanenko

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue
svr@tpu.ru

The escalating demand for high-performance piezoelectric perovskite materials, integrated into several technologies as sensors, actuators, ultrasonic devices, and thermal imaging, promotes researchers worldwide to optimize efficiency and explore eco-friendly alternatives to lead-based perovskites, addressing this growing demand for piezoelectrics. Therefore, barium titanate (BT, BaTiO₃) has emerged as a promising solution due to its dielectric properties and biocompatibility [1]. Herein, our work employs X-ray diffraction (XRD) on hydrothermally synthesized BT nanoparticles to investigate its crystal structure and piezoelectric properties. The focus is on understanding how geometric features influence the BT performance after hydrothermal synthesis under elevated temperature and pressure, contributing new insights to the existing body of knowledge in this field.

BT nanoparticles were synthesized through a hydrothermal process using barium hydroxide octahydrate and titanium dioxide, then XRD analysis to identify phase composition and crystal structure.

Fig. 1 shows that the XRD pattern was agreed well with the reference card (COD, No. 1507756, BaTiO₃), indicating a pure phase without impurities. The observed peak shoulder around $2\theta = 45^\circ$ confirmed the tetragonal crystal structure. Analysis of lattice parameters ($a = 3.9979$, $b = 3.9979$, $c = 4.0228$ Å) was done. Furthermore, crystallite size = 67.356 nm, and lattice strain = 0.00215 were determined.

In Fig. 2, the simulation model of refining crystallographic data results revealed a contrast in geometric symmetry between normal and distorted tetragonal barium titanate. It might be the impact of emergent oxygen vacancies in the crystal lattice during hydrothermal synthesis under elevated tem-

perature and pressure, which led to the formation of Ba^{2+} vacancies for maintaining the lattice electroneutrality, resulting in lattice deformation, octahedron tilting, and Ba^{2+} displacement.

This phenomenon enlarges charge separation, increasing polarizability – an essential factor for

piezoelectric applications. Moreover, we assume the accumulation of oxygen ions on one-face of the crystal lattice, altering its chemistry and may have a potential effect on catalytic and piezoelectric properties, which requires further study.

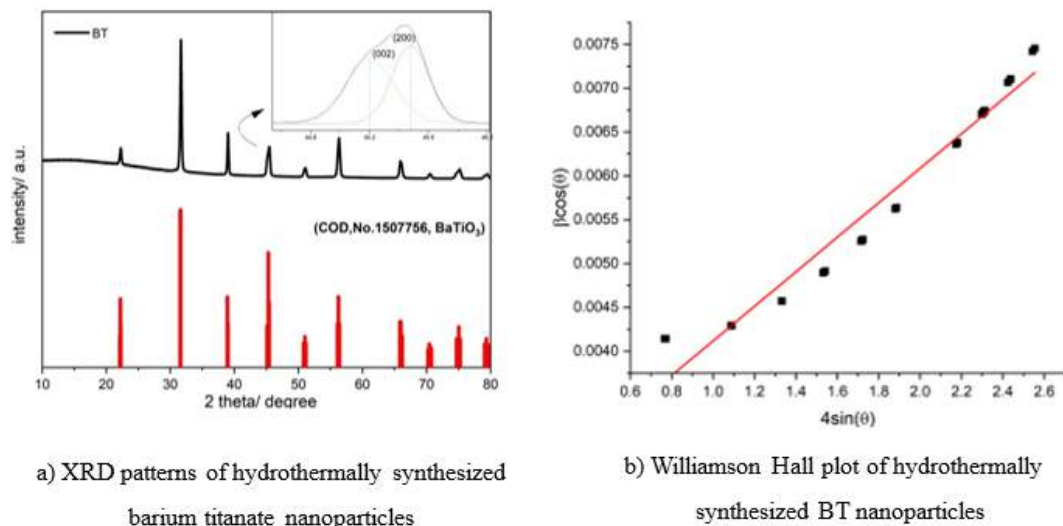


Fig. 1. XRD patterns of hydrothermally synthesized barium titanate

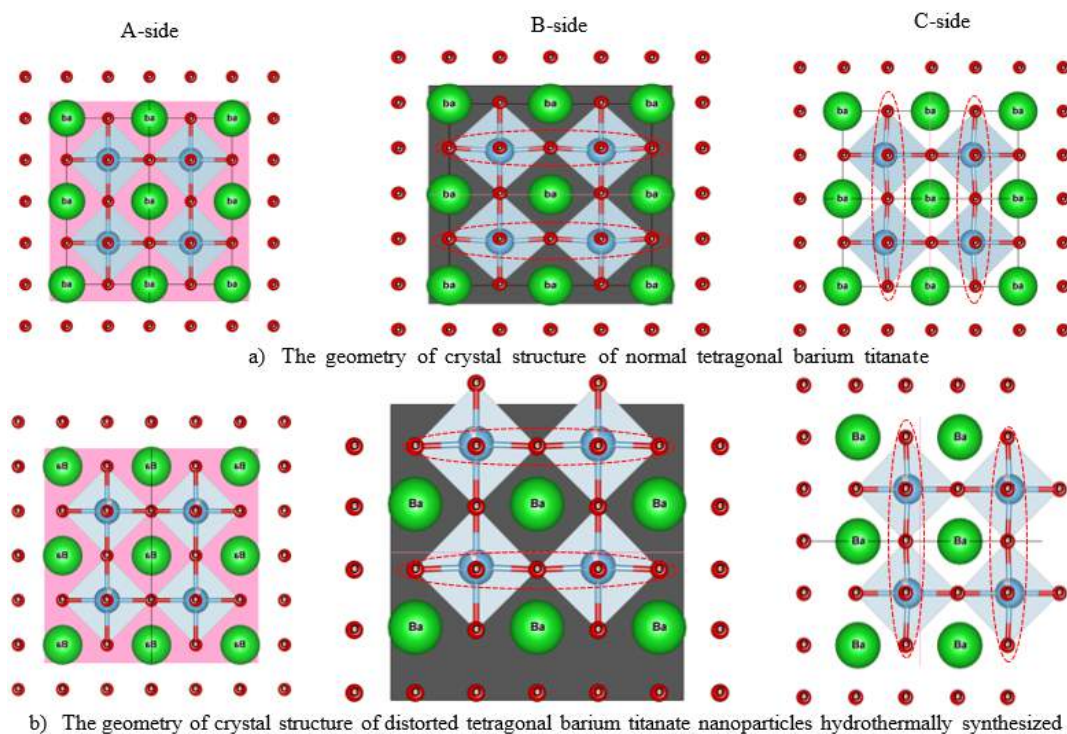


Fig. 2. Comparison between the simulated model of crystal structure of tetragonal BaTiO_3 hydrothermally synthesized and the reference one from different viewing sides

References

1. Panda P.K., Sahoo B., Thejas T.S., and Krishna M. High d33 Lead-Free Piezoceramics: A Review // *Journal of Electronic Materials*. – 2022. – Vol. 51. – № 3. – P. 938–952.

TAILORED TETRAGONAL BARIUM TITANATE NANOPARTICLES FROM BARIUM CARBONATE PRECURSOR VIA HYDROTHERMAL METHOD

I. M. Ali, Y. R. Mukhortova, D. A. Koptsev
 Scientific supervisor – Professor Dr. Sergei Romanenko
 National Research Tomsk Polytechnic University
 634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue
 svr@tpu.ru

Barium titanate (BaTiO_3) stands as a fascinating ferroelectric material due to its remarkable dielectric, piezoelectric, and pyroelectric properties, reflecting its high compatibility for diverse applications such as capacitors, sensors, and actuators. However, the synthesis of BaTiO_3 nanoparticles with the requisite attributes, including high purity, uniform size, and controlled crystal structure, persists as a ubiquitous challenge [1]. Among the various methodologies for producing BaTiO_3 nanoparticles, the hydrothermal method has gained

prominence owing to its simplicity, scalability, and environmental friendliness [2]. Therefore, our research aims to synthesize tetragonal BaTiO_3 from BaCO_3 under elevated temperature and pressure via a hydrothermal reactor with the merit of a more uniform particle size distribution and less energy consumed than the solid-state approach [3].

BaTiO_3 nanoparticles were synthesized through a reaction of 3.25 g barium carbonate and 0.685 g titanium dioxide in a water-ethanol solution with sodium hydroxide. Following a 24 h hydrothermal

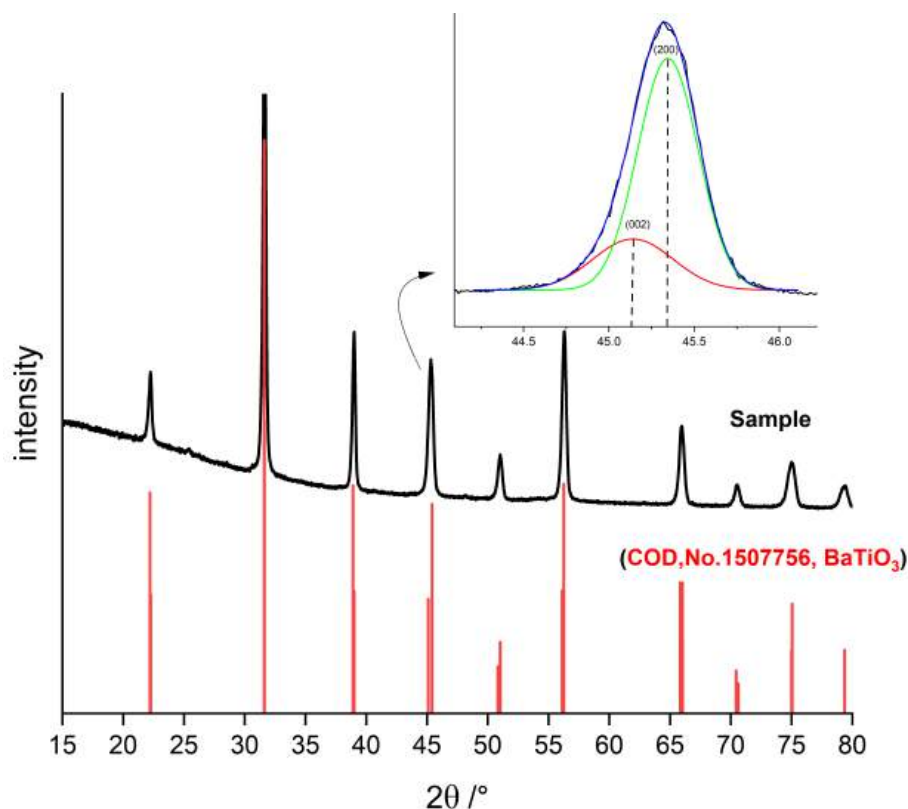


Fig. 1. XRD patterns of hydrothermally synthesized barium titanate nanoparticles

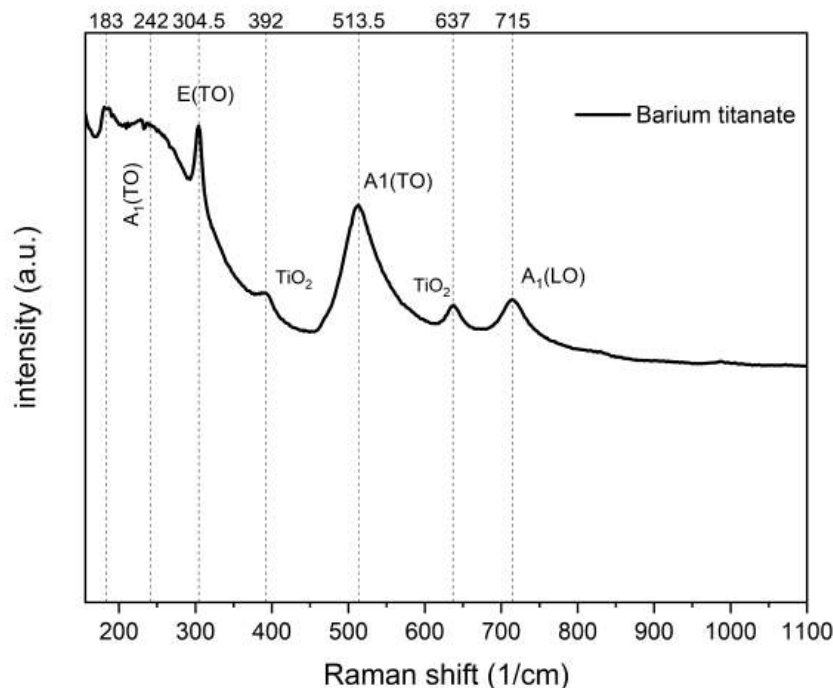


Fig. 2. Raman spectra analysis of BaTiO_3 nanoparticles

process at 230 °C, the resulting precipitate was filtered, washed, and dried at 80 °C for 12 h. Subsequent grinding and analysis via X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy to identify phase composition and crystal structure.

In Fig. 1, the XRD pattern of synthesized BaTiO_3 nanoparticles matches the reference card (COD, No. 1507756, BaTiO_3), indicating a single-phase sample free from impurities. However, the observed peak splitting around $2\theta = 45^\circ$, which consistent with existing literature [2], and confirms the tetragonal crystal structure of BaTiO_3 nanoparticles wasn't clear, therefore, Raman spectra analysis was done to identify the crystal structure.

In Fig. 2, Raman spectra revealed the crystal structure and phase composition of BaTiO_3 nanoparticles. Herein, characteristic peaks for BaTiO_3 at 183, 242, 304.5, 513.5, and 715 cm^{-1} , specifically associated with the tetragonal phase, were identi-

fied. Notably, the robust presence of sharp peak at 304.5 cm^{-1} assigned to the local asymmetry within the octahedral $[\text{TiO}_6]$, and signifies the prevalence of the tetragonal phase of barium titanate, providing an agreement with XRD results. However, we noticed traces of anatase- TiO_2 with characteristic peaks at 392, and 637, respectively.

In conclusion, we prepared hydrothermally tetragonal BaTiO_3 nanoparticles from BaCO_3 precursor via hydrothermal reactor, as confirmed by the results of XRD and Raman spectra. the merit of hydrothermal synthesis is to obtain more uniform and controllable particle size than the solid-state approach and less energy consumed. However, the limitation in our synthesis was the presence of a trace amount of anatase- TiO_2 , which requires further study about the reason through the crystallization process to obtain high purity BaTiO_3 .

References

1. Jiang B., Iocozzia J., Zhao L., Zhang H., Harn Y., Chen Y., Lin Z. // *Chemical Society Reviews*. – 2019. – Vol. 48. – № 4. – P. 1194–1228.
2. Wu M., Long J., Wang G., Huang A., Luo Y., Feng S., Xu R. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1999. – Vol. 82. – № 11. – P. 3254–3256.
3. Buscaglia M.T., Bassoli M., Buscaglia V., Alesio R. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88. – № 9. – P. 2374–2379.

STUDY OF COBALT-CHROMIUM OXIDE CATALYST FOR THE REACTION OF OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE IN THE PRESENCE OF CO₂

G. R. Azimova, Z. F. Aleskerova, U. R. Guliyeva
Supervisor – PhD, Head of Lab. S. M. Zulfugarova

Academician M. Nagiev named Catalysis and Inorganic Chemistry Institute of the Ministry of Science and Education

*H. Javid 113, Baku, Azerbaijan, AZ 1143
ezimova2015@gmail.com*

Propylene is the main raw material component of the modern petrochemical and organic synthesis industry, because it is used to obtain a number of valuable products, including monomers and polymers – acrolein, acrylic acid, acrylonitrile, polypropylene, polyacrylonitrile. Propylene is obtained by catalytic dehydrogenation of propane. This process is the oxidative dehydrogenation of propane as an alternative process. In this process, oxygen can be replaced by softer and less dangerous CO₂ [1, 2]. Both utilization and simultaneous use of this carbon dioxide are relevant and promising. Noble metals are used in direct dehydrogenation of alkanes. It is economically viable to replace them with cost-effective Cr, Fe, Cu, Ni metal-oxide systems.

It is known that the activity of catalysts depends on the chemical composition and structure, the nature of active centers, dispersion, and the presence of defects in the catalyst structure. They are determined by the conditions of purchase of catalysts. Therefore, in this study, Co–Cr oxide catalysts were synthesized by 2 methods – impregnation on the support and sol-gel combustion method and was studied in the oxidative dehydrogenation reaction of propane in the presence of CO₂.

Nitrate salts of these metals and SiO₂ as a support were used in the impregnation method. The amount of metals was 5 % according to the supportive. In the sol-gel combustion method, nitrate salts of metals and citric acid were used as "fuel" and ZrO₂ hydrogel was used as a binder.

Aqueous solutions of metal salts and citric acid in the calculated amount (mol. ratio 1 : 2) were mixed by heating in a magnetic stirrer for 1 hour, the pH of the solution was reached to 7 with ammonia solution, then it was slowly evaporated until it solidified and formed a gel. Drying and burning of the gel was carried out in a drying cabinet. Then, 1 gram of the obtained powder was mixed with about 5 grams of freshly precipitated zirconium oxide hydrogel, formed into small balls and are calcined at 700 °C. The obtained catalyst by the impregnation method was also heated at the same temperature.

The dehydrogenation of propane to propylene in the presence of CO₂ was studied by the flow method in a quartz reactor in the temperature range of 600–750 °C, at atmospheric pressure. C₃H₈ + CO₂ gas mixture was supplied to the reactor in the ratio of 1: (0.5–2), the total flow of the gas mixture was 1.3 mmol/min (30 mL/min). The analysis of the products was carried out in a JIXM-80 gas chromatograph, two columns. In the first column (NaX zeolite) propane and carbon monoxide, in the second column (poropak Q) propane, propylene, CO₂ were determined. Helium was used as a gas carrier.

When carrying out the reaction in the presence of a Co–Cr catalyst obtained by impregnation, it was determined that in the temperature range 600–750 °C the total conversion is 31–87 %, the propylene yield is 32–53 %, and the selectivity is 51–83 %.

On the propane : CO₂ gas mixture ratio 1 : (0.5–2), it can be seen that as this ratio increases at the same temperature, conversion, propylene yield and selectivity decrease. Thus, with a ratio of gas mixtures of 1 : 1 at 650 °C, the conversion is 78, the propylene yield is 52, the selectivity is 67 %, at the same temperature on the C₃H₈ : CO₂ = 1 : 2 gas mixture these performances are 73, 43 and 59 %, respectively. It is also observed at 750 °C. So, at this temperature, when C₃H₈ : CO₂ = 1 : 1, the conversion is 84, the yield of propylene is 48–63, and the selectivity is 57 %. When this ratio increases to 1 : 2, the conversion is 83, the yield of propylene is 32, and the selectivity is 39 %.

The indicators of the reaction in the presence of the Cr–Co catalyst obtained by the sol-gel combustion method are lower than the indicators of the catalyst obtained by the impregnation method. Thus, propane conversion at 650 °C temperature is 60, propane yield is 31 and selectivity is 62 %. This may be due to the fact that the composition of the catalyst obtained by the impregnation method consists only of cobalt and chromium oxides. In the sol-gel method, as a result of the combustion of the gel, in addition to oxides, chromite is formed, which can affect the activity of the catalyst.

References

1. João F.S. de Oliveira, Diogo P. Volanti, José M.C. Bueno, Adriana P. Ferreira // *Applied Catalysis A: General*. – 2018. – V. 558. – P. 55–66.
2. Zhong-Yu Wang et al // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 433. – P. 134443.

A METHOD OF EXTRACTING SERICIN FROM SILK WASTE

D. D. Babadjanova, Kh. O. Eshchanov

Candidate of chemical sciences, Associate professor M. M. Baltaeva

Urgench State University, Urgench, Republic of Uzbekistan

yunusbek87@gmail.com

Introduction

Until now, several methods of extracting sericin from silk fiber have been used. For example, obtaining sericin using the traditional thermal method, ultrasonic and microwave methods. When these methods are compared, the effectiveness of the microwave method has been proven. Optimal conditions were selected for each method. Great attention is paid to the quality and yield of sericin.

Theoretical part

The following studies were conducted to extract sericin from *Bombyx mori* cocoons.

To obtain sericin in sodium carbonate solution, the cocoon is divided into small pieces and mixed in a distilled water bath in a ratio of 1 : 30 [1].

Experiments on degumming of silk fibers by various reagents were carried out in a microwave oven (Samsung M 245, 1550 W operating at 2450 MHz). In all cases, the process was carried out under the influence of microwave rays with a power of 30–100 %. The results of the study showed that the degree of degumming increased with the increase in the power of the microwave oven [2].

Based on the literature reviewed above, we conducted research to extract sericin from silk fiber.

Experimental

In the method of extracting sericin from natural silk fiber under the influence of ultrasound and ultra-high frequency rays, the experiment is continued until the mass of the fiber remains unchanged (up to 200 minutes on average). The treated fiber is thoroughly washed with distilled water before being left to dry for a certain period of time. The washed fiber is dried in a drying cabinet at 60–70 °C.

Alcohol solution is used to precipitate sericin from sericin solution.

Results and discussion

It took a total of 132 minutes to extract sericin from the fiber waste of natural silk under the power of 800 W of very high frequency rays and ultrasound, and the mass of the sericin sample released into the solution was 43.87 % compared to the fiber mass.

It can be considered the most energetically efficient to obtain sericin in an aqueous environment by treatment with Ultra high frequency rays and Ultrasound.

Table 1. Time and fiber mass for sericin extraction under 800 W power of ultra high frequency rays and ultrasound

№	Time (min)			Fiber mass (g)	Spent energy
	Ultra high frequency rays	US	Total		
1	60	30	90	2,8549	2700 kJ
2	72	36	108	2,8291	3240 kJ
3	88	44	132	2,8079	3960 kJ

References

1. Fatahian R., Noori M., Khajavi R. *Extraction of sericin from degumming process of silk fibres and its application on nonwoven fabrics // International Journal of Advanced Chemistry.* – April. – 2017. – 5 (1) : 25. – DOI:10.14419/ijac.v5i1.7416 https://www.researchgate.net/publication/315943062_Extraction_of_sericin_from_degumming_process_of_silk_fibres_and_its_application_on_nonwoven_fabrics.
2. Haggag K., El-Sayed H., Allam O.G. *Degumming of Silk Using Microwave-Assisted Treatments // Journal of Natural Fibers.* – December. – 2007. – 4 (3) : 1–22. – DOI:10.1300/J395v04n03_01 https://www.researchgate.net/publication/254369913_Degumming_of_Silk_Using_Microwave-Assisted_Treatments.

THE EFFECT OF SULFUR CONTENT ON THE EFFECTIVENESS OF DEPRESSANT ADDITIVES

S. I. Bartuli, M. I. Eliseeva, Y. P. Morozova

Scientific supervisor – expert Y. P. Morozova

Language advisor – expert Y. P. Morozova

National research Tomsk Polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

m.eliseeva@gmail.com

Diesel fuel (DF) is one of the most common products of the oil industry. The main consumers of DF are railway, freight, water and motor transport, as well as military and agricultural equipment. In accordance with [1], there are summer (S), interseasonal (E), winter (W) and arctic (A) brands of DF, the characteristics of which vary depending on the climatic conditions of the regions of Russia.

The use of depressant additives is the simplest and least expensive way to reduce the cold filter plugging point (CFPP) of DF, as well as to bring this property to the values required in [1].

The effectiveness of depressant additives is related to the hydrocarbons contained in the fuel, in particular, heterogeneous sulfur compounds. The sulfur content in the fuel varies, but is strictly standardized and, according to [1], should not exceed 2000 mg/kg. Therefore, it is necessary to analyze how the effectiveness of the additive will change with different sulfur content in the DF sample.

Two samples were used in the work – DF1 and DF2 and 5 different depressant additives (D1, D2, D3, D4, D5). During the study, 10 mixtures of DF with additives were prepared.

At the first stage of the work, such properties of DF as sulfur content and CFPP were determined. The obtained data are presented in Tables 1 and 2.

According to the data presented in Table 1, it is clear that DF2 sample corresponds to all brands of

DF, and DF1 sample does not correspond to any of the brands.

According to the data presented in Table 2, it is clear that both samples of DF according to CFPP correspond only to grade S.

Then depressant additives were added to the DF samples and the CFPP values were determined similarly. The obtained data are presented in Table 3.

Based on Table 3, it can be seen that after adding D5 to DF1; D4 and D5 to DF2, the samples began to correspond to grade E. After adding the remaining additives, DF grade began to correspond to grade W.

Changes in the CFPP of mixtures of DF samples with additives relative to DF samples without additives are presented in Figure.

Based on Figure, it can be seen that the D3 additive had the greatest effect on DF1, and the D2 additive had the greatest effect on the DF2 sample. It is also worth noting that the average change in

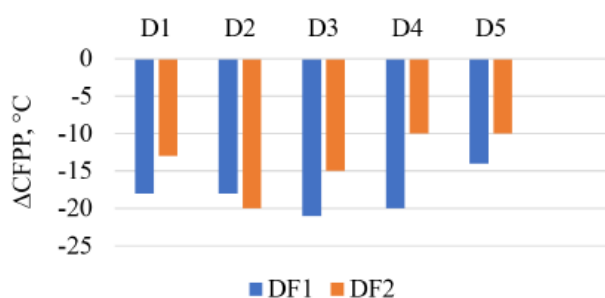


Fig. 1. Change in CFPP of DF samples with additives

Table 1. Sulfur content in the studied DF samples

Sample	Sulfur content, mg/kg
DF1	2935
DF2	19

Table 2. CFPP of the studied samples of DF

Sample	DF1	DF2
CFPP, °C	–9	–13

Table 3. CFPP of mixtures of DF samples with additives

Additive	D1	D2	D3	D4	D5
Sample	DF1				
CFPP, °C	–27	–27	–30	–29	–23
Sample	DF2				
CFPP, °C	–26	–33	–28	–23	–23

CFPP is better when adding additives to sample DF1 and was 18.2 °C. For DF2, the average change in CFPP was 13.6 °C.

Thus, we can conclude that for the studied DF samples there is the following dependence of the ef-

fectiveness of the additive on the sulfur content: the higher the sulfur content, the greater the effectiveness of the additive.

References

1. *USS 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications.* – Moscow : Standartinform, 2014. – 12 p.

CHANGES IN THE COMPOSITION OF ATMOSPHERIC OIL FRACTIONS DURING PROCESSING ON A ZEOLITE CATALYST

E. S. Chebanova, A. O. Efanova

Scientific supervisor – assistant professor M. V. Kirgina
Language supervisor – assistant professor M. V. Kirgina

Tomsk Polytechnic University
esc14@tpu.ru

Processing on a zeolite catalyst allows to improve the basic physicochemical properties of petroleum products to levels that meet the standards. Let us say, in [1], a diesel fuel (DF) and the product of its upgrading on a zeolite catalyst of the ZSM-5 type were studied. It has been shown that during processing on a zeolite catalyst, the basic physicochemical properties of diesel fuel can be improved and an Arctic grade of diesel fuel can be obtained [2].

Besides, during catalytic processing, the group composition of the sample was changed: the content of aromatic hydrocarbons and naphthenes increased, while the concentration of n-paraffins decreased. These modifications are associated with changes in the structure of hydrocarbons and the formation of other classes of organic substances.

The purpose of the work is to analyze the composition of atmospheric oil fractions during processing on a zeolite catalyst.

Test samples were atmospheric oil fraction (AF), obtained as a result of simple oil distillation from a field in the Tomsk region and its processed product (PAF) on a zeolite catalyst using a CAT-ACON installation under a pressure of 0.35 MPa, at a temperature of 375 °C and raw material consumption of 3 h^{–1}. Both samples were subjected to chromatography-mass spectrometric analysis on a gas chromatograph. The results of chromatography-mass spectrometric analysis are presented in the Table.

Based on the data presented in the Table, it can be noted that the concentration of n-paraffins decreased 8 times, from 24.93 to 3.46 % wt., but at the same time the content of iso-paraffins increased as a result of catalytic processing from 14.73 to 16.3 % wt. The amount of naphthenes decreased from 20.85 to 15.59 % wt. The amount of olefins increased by 20.75 times, from 0.04 to 0.83 % wt., and alkynes by 3 times – from 0.03 to 0.09 % wt. The content

of oxygen-containing hydrocarbons decreased by approximately two times, from 0.83 to 0.42 % wt. The content of aromatic hydrocarbons has increased significantly, in particular, the most significant increase is observed for mono-aromatic hydrocarbons – from 9.58 to 37.51 % wt.

The decrease in the content of n-paraffins in the composition of PAF is associated with reactions occurring at the active centers of the catalyst. During the cracking of n-paraffins, hydrocarbons with shorter chain of this class and olefins are formed and isomerization of n paraffins also occurs. Because of the redistribution of hydrogen in olefins, aromatic hydrocarbons and in small quantities n- paraffins are formed.

In addition to hydrogen redistribution aromatic hydrocarbons are formed as a result of transalkylation reactions. Some of them can enter into an alkylation reaction with olefins. Naphthenes were formed by the mechanism of diene synthesis from olefins; after the redistribution of hydrogen aromatic hydrocarbons were formed.

References

1. Bogdanov I.A., Altynov A.A., Martyanova E.I. [and others] *Preparation of low-temperature diesel fuels on a zeolite catalyst type ZSM-5 // Bulletin of the Technological University. – 2020. – V. 23. – № 9. – P. 68–74.*
2. *Government Standard 305-2013. Diesel fuel. Technical conditions. – M. : Standartinform. – 2014. – 12 p.*

Table 1. The content of hydrocarbon classes in the composition of AF and PAF

No.	Hydrocarbon class	Relative concentration, % wt.	
		AF	PAF
1	N-paraffins	24.93	3.46
2	Iso-paraffins	14.73	16.30
3	Naphthenes	20.85	15.59
4	Olefins	0.04	0.83
5	Alkynes	0.03	0.09
6	Mono-aromatic	9.58	37.51
7	Mono-aroma-naphthenes	0.72	2.33
8	Bi-aromatic	1.68	3.65
9	Oxygen-containing	0.83	0.42
10	Unidentified	26.62	19.82

Accordingly processing AF on a zeolite catalyst changes the group composition of the mixture making it possible to improve the physicochemical properties of the product.

COMPUTER MODELING OF THE HYDROCRACKING PROCESS TAKING INTO ACCOUNT THE DETAILED COMPOSITION OF THE FEEDSTOCKS

M. N. Chernyshov, N. S. Belinskaya

Scientific 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

mnc4@tpu.ru

The oil industry, as one of the most important industries, should dynamically develop, easily adapt to the constantly changing market conditions and introducing new scientific achievements. Hydrocracking is a reflection of development, since this process is easy to adapt to any feedstock, which is becoming increasingly heavier in composition, making it difficult to process into valuable petroleum products [1]. The kinetics of hydrocracking determines the course of the entire process. To cor-

rectly predict process performance, the reacting components and their reactions should be described in detail according to the detailed composition and detailed scheme of transformation [2, 3].

The aim of the work is to develop a mathematical model of the hydrocracking process taking into account the detailed composition of raw materials.

The mathematical model was developed based on the transformation scheme of the components in-

cluded in the detailed composition of the raw materials, presented in Figure 1.

As can be seen from Figure 1, n-paraffins and n-paraffins C_5 – C_{40} are included in the composition of the raw materials individually. For the components presented in Figure 1, thermodynamic parameters such as enthalpy and entropy and were determined, which in turn made it possible to determine the change in the Gibbs energy (ΔG) during the course of reactions with their participation, which was calculated using the following formula:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

The accuracy of calculations using the model is provided by taking into account the thermodynamics and kinetics of the process. For the reactions included in the transformation scheme, kinetic parameters such as activation energy and pre-exponential factor were determined; the results are presented in Table 1.

Describing of the feedstock composition in detail, as well as thermodynamics and kinetics of re-

actions included in the transformation scheme provide sufficient accuracy of the calculations using the model and prediction of the process performance.

The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-73-00216, <https://rscf.ru/project/22-73-00216/>.

Table 1. Kinetic parameters of the mathematical model

Reaction number	Activation energy, kJ/mol	Pre-exponential factor, 1/s
1	62.4	$1.28 \cdot 10^{20}$
2	51.2	$3.45 \cdot 10^{19}$
3	9.6	$7.41 \cdot 10^3$
4	37.7	$6.51 \cdot 10^2$
5	35.5	$5.33 \cdot 10^3$
6	66.6	$4.28 \cdot 10^{19}$
7	207.5	$4.17 \cdot 10^{18}$
8	80.8	$9.14 \cdot 10^{18}$
9	290.2	$1.66 \cdot 10^{14}$
10	258.4	$1.91 \cdot 10^{11}$

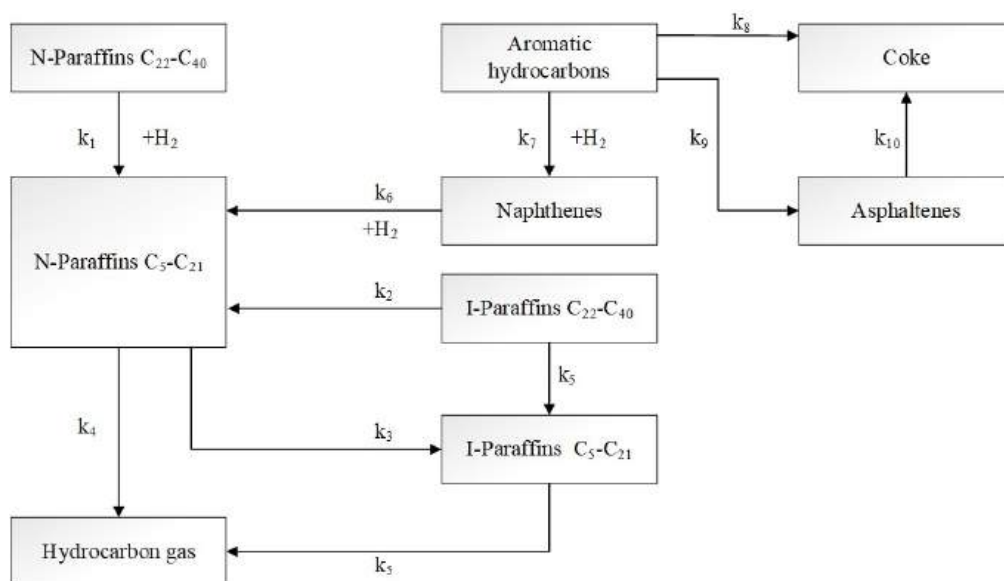


Fig. 1. The scheme of transformations in the hydrocracking process

Reference

1. Luis A., Ignacio Elizalde Mathematical modeling of the hydrocracking kinetics of a heavy oil fraction using the discrete lumping approach: the effect of the variation of the lump number // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. – 2022. – № 135. – P. 655–667.
2. Maricruz Morales Blancas, Fernando Trejo Zárraga Discrete lumping kinetic models for hydrodesulfuration and hydrocracking of a mixture of FCC feedstock and light gasoil // *Chemical Papers*. – 2022. – № 76. – P. 4885–4891.

3. Belinskaya N.S., Lutsenko A.S., Mauzhigunova E.N., Afanaseva D.A., Ivanchina E.D., Ivashkina E.N. Development of the approach to the modeling of the destructive catalytic hydropro-

cesses of atmospheric and vacuum distillates conversion. The case of oil distillates hydrode-waxing process // *Catalysis Today*. – 2021. – Vol. 378. – P. 219–230.

ENERGY EFFICIENCY POTENTIAL DETERMINATION FOR THE OIL TREATMENT UNIT

M. N. Chernyshov, L. M. Ulyev

Scientific supervisor – Doctor of Technical Sciences, Professor L. M. Ulyev

Linguistic advisor – Doctor of Technical Sciences, Professor L. M. Ulyev

National Research Tomsk Polytechnic University

mnc4@tpu.ru

Many oil producers are making great efforts to improve the energy efficiency of their systems and reduce greenhouse gas emissions. Oil treatment units are increasing in size and becoming more complex, so there is increasing interest in reducing operating costs, which can be reduced by using the pinch analysis method [1]. In this work, pinch analysis methods are used to reduce specific energy consumption at an oil production and treatment unit [2].

The purpose of this work is to determine of the energy efficiency potential for the oil treatment unit.

During the study of the installation, all technological parameters were determined, data extraction was carried out, material and heat balances were calculated, a process flowsheet was compiled in Aspen Hysys software, and an energy flow diagram

was compiled, which later made it possible to construct composite curves in Pinch 2.02 software [3].

Using input data extraction, a traditional diagram for the current heat exchange network in the unit was compiled (Figure 1).

Data extraction and the heat exchange system made it possible to synthesize a flow table with the help of which a grid diagram of the existing heat exchange system was constructed (Figure 2).

Extraction of technological data from the existing heat exchange network made it possible to synthesize a stream data table with the help of which a grid diagram was constructed for the existing heat exchange network (Figure 2).

Using a grid diagram, the heat energy recuperation capacity was determined for the current heat

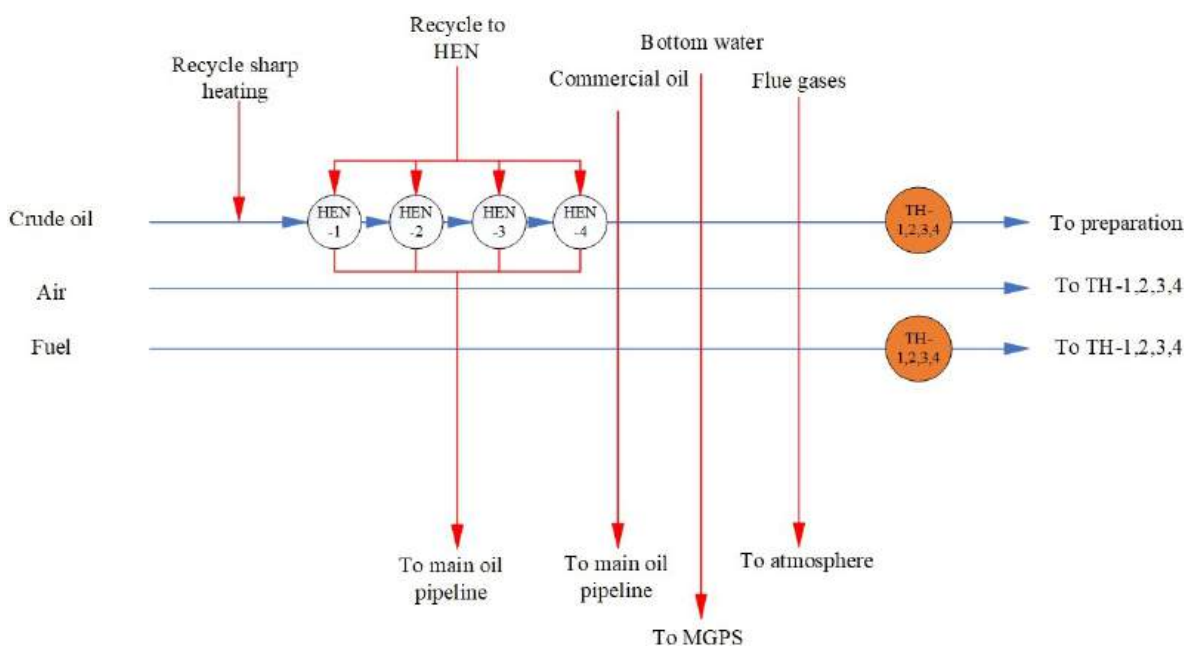


Fig. 1. Heat exchange network: HEN – heat exchanger; TH – travel heater; MSPS – modular group pumping station

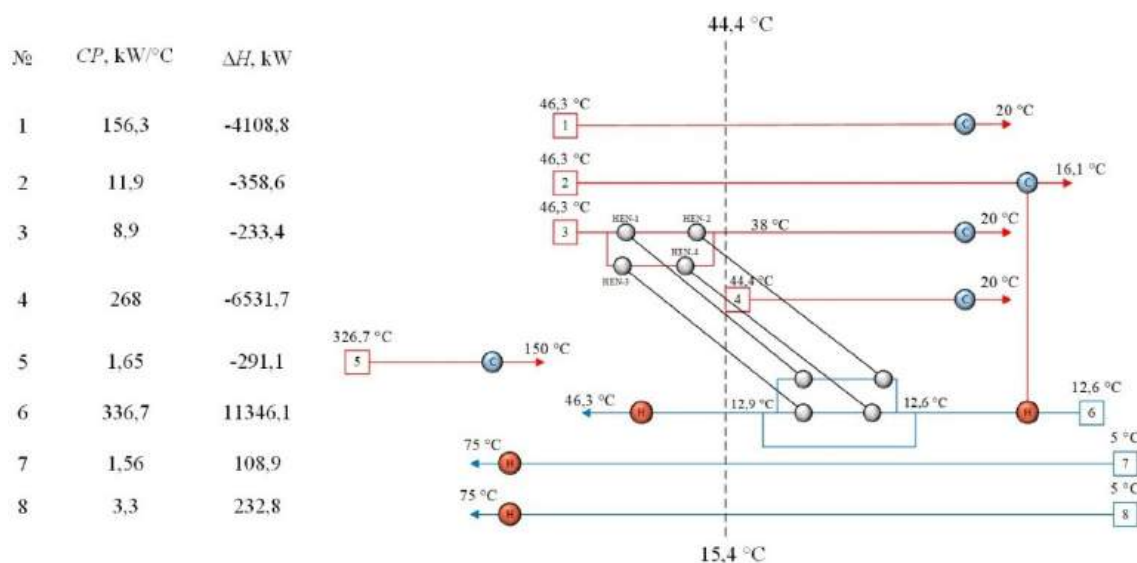


Fig. 2. Grid diagram for the current heat exchange network

exchange network, calculations were performed using the expression:

$$Q_{Hres} = \sum_{i=1}^I \sum_{k=1}^{K_i} C_{Pik} [T_{Tik} - T_{Si(k-1)}]$$

where C_{Pik} – heat capacity flow rate for k -th interval and i -th hot stream; I is the number of hot process streams; K_i is the number of temperature intervals on the i -th hot process stream with different values of flow heat capacities, taking into account phase transitions; T_{Tik} is the final temperature of the k -th

temperature range on the i -th hot flow; $T_{Si(k-1)}$ is the initial temperature of the k -th interval on the i -th hot stream.

The current heat recovery capacity at the plant was 17.1 kW.

When determining the potential for increasing the energy efficiency of the unit, it was calculated that it was possible to increase the recovery capacity to 10 MW, which in turn would reduce the load on hot utilities and the entire unit as a whole, thereby reducing operating costs.

References

1. Smith R., Klemeš J., Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A., Ulyev L.M. *Fundamentals of Heat Process Integration*. – NTU “KhPI”: Kharkov, 2000. – 458 p. (In Russian).
2. Meshalkin V.P., Tovazhnyansky L.L., Kapustenko P.A. *Fundamentals of energy and resource efficient environmentally friendly oil refining technologies: Study guide*. – NTU “KhPI”: Kharkov, 2011. – 801 p. (In Russian).
3. Ulyev L.M. *Introduction to pinch analysis*. – St. Petersburg : Lan, 2023. – 208 p.

INCREASING THE EFFICIENCY OF THE ALKYL BENZOSULFONIC ACIDS SYNTHESIS IN REACTORS OF LIQUID-PHASE PROCESSES

I. O. Dolganova

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

A special place among industrial processes of chemical technology is occupied by processes occurring in the liquid phase. Reactors for liquid-phase processes have a number of advantages: ease separation of products; possibility of using in-

ternal and external heat exchangers; possibility of using mechanical means for successful homogenization of mixtures.

A typical example of a technology that combines catalytic and non-catalytic liquid-phase reac-

tion processes is the production of alkylbenzenesulfonic acids (ABSA) as raw materials for synthetic detergents with good cleaning abilities and high biodegradability. The global ABSA market is growing annually by 3.5 % and is expected to reach 4300 US million \$ by 2025. The ABSA manufacturing includes several stages including catalytic process of HF-alkylation of benzene with olefins and the non-catalytic process of sulfonation of alkylbenzenes (AB) in a thin-film reactor.

To date, the patterns of reaction media deactivation of benzene alkylation and AB sulfonation have not been described. For this reason, no reliable methods have been proposed to increase the efficiency of liquid-phase processes for production of ABSA in industrial reactors. Therefore, the development of the scientific foundations and technological principles of an effective technology for the ABSA synthesis under conditions of reaction media deactivation in liquid-phase process reactors is an urgent task.

To comprehensively optimize the ABSA production of, mathematical models of reactor and associated equipment were used, built considering the physicochemical, hydrodynamic processes occurring in the devices, and also sensitive to changes

in the composition of raw materials and the activity of catalysts and reaction media.

Fig. 1, 2 show active windows of modules for calculating blocks of paraffin dehydrogenation, as well as benzene alkylation, HF regeneration and alkylbenzenes sulfonation.

The use of computer modeling systems made it possible to obtain the following technical results:

- 1) The ability to determine the maintenance of optimal HF activity by regulating the flow of HF into the regenerator;
- 2) The ability to determine the date of the required washing of the regeneration column of the HF alkylation catalyst with an accuracy of up to 7 days;
- 3) Increasing alkylbenzenes production by 3 thousand tons/day by maintaining optimal HF flow into the regenerator;
- 4) Increasing the share of ABSA in the product flow from 97 to 98 % wt. by maintaining optimal sulfur consumption for combustion at a given content of undesirable components in the feedstock;
- 5) Increasing the duration of the interwashing cycle of the alkylbenzenes sulfonation reactor by 3–5 days by maintaining optimal acidity of the reaction medium.

Состав ВСГ Пакол

№	Компонент	%[об.]
1	Водород	95,6
2	У/в газы	4,4

Состав сырья Пакол

№	Компонент	%[масс.]
1	Парафин C9	0,00
2	Парафин C10	14,63
3	Парафин C11	31,50
4	Парафин C12	29,30
5	Парафин C13	21,71
6	Парафин C14	0,42
7	Цирк.ЛАБ	0,12
8	Остаток	2,39
9	Плотность, кг/куб.м	747
10	Олефины	0,1

Тип расчета Пакол

- ☒ Текущий
- ☐ Прогнозный
- ☐ Ступенч.прогноз
- ☐ Жесткий режим

Тип катализатора Пакол

- ☐ DEH-7
- ☐ DEH-7 реген.
- ☐ DEH-11
- ☐ NDC-6
- ☒ DEH-15

Р-301А

Давление, МПа: 0,18

Температура, °C: 469,96

Расход сырья, куб.м/ч: 74,97

Мольное соотношение водород/сырье: 6,93

Р-301В

Масса катализатора, кг: 2460

Объем пропущенного сырья, тыс.куб.м: 178,84

Олефины %[масс.] на сырье: 8,84

Начальная подача воды, л/час: 4

Р-1401

Давление, МПа: 1,47

Температура, °C: 182,19

Расход УВ с Пакола, кг/ч: 55907,0

Мольн. соот-ние водород / диолефины: 1,3

Объем катализатора: 14,3

ДМДС, ppm: 1,5

Расчет

Расчет для технологов

При расчете прогноза произведено

Fig. 1. Active window of the paraffin dehydrogenation block calculation module

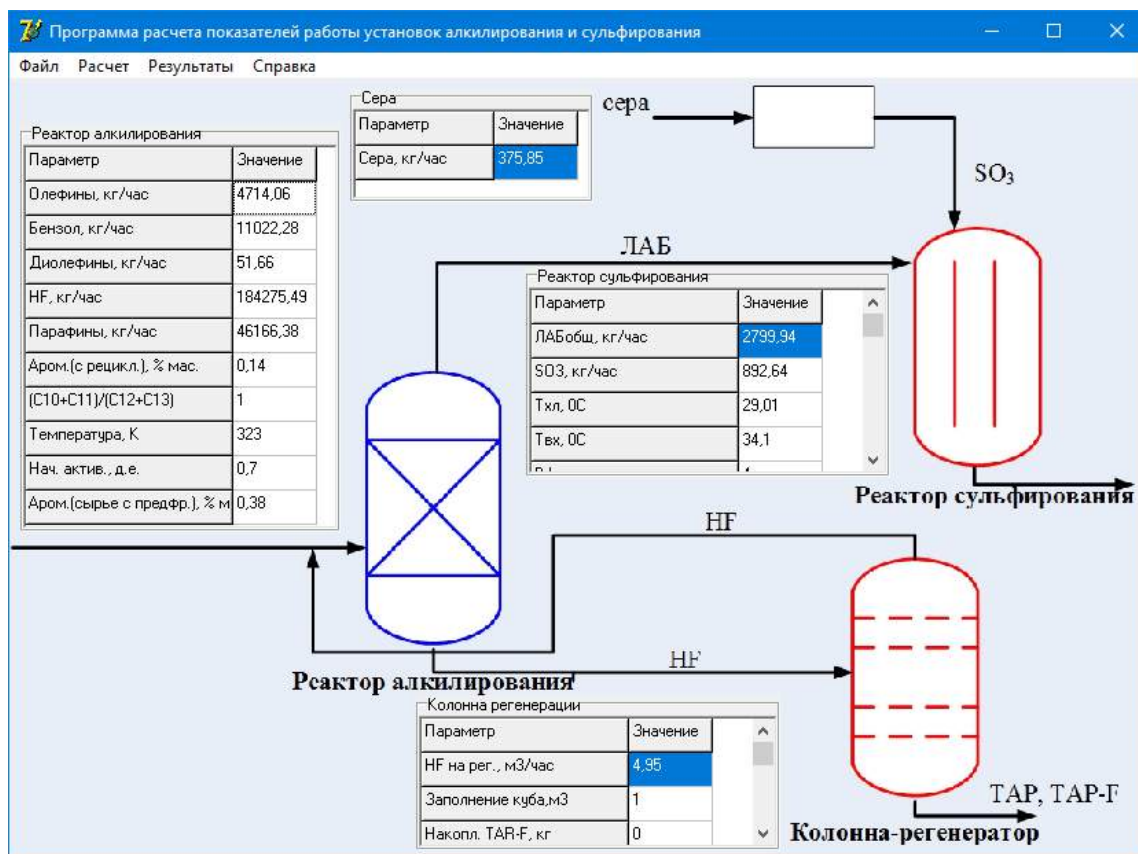


Fig. 2. Active window of the alkylation and sulfonation blocks calculation module

The physicochemical regularities of liquid-phase processes established in present work are not limited to the technology of ABSA synthesis. They can be extended to other liquid-phase processes occurring in industrial reactors, for example, liquid-phase alkylation processes in technologies for the synthesis of ethylbenzene, styrene, high-octane

components of gasoline, as well as sulfonation processes in technologies for the production of high-tech sulfonate additives for motor oils, surfactants for the oil industry and etc.

The work was financed by State Assignment of the Russian Federation "Science", project FSWW-2023-0008.

INCREASING THE EFFECTIVENESS OF A DEPRESSANT BY ADDING A WEIGHTING COMPONENT: ANALYSIS BASED ON CHROMATOMASS SPECTROMETRY DATA

A. O. Efanova

Science supervisor – associate professor M. V. Kirgina
Language supervisor – associate professor M. V. Kirgina

Tomsk Polytechnic University
aoe4@tpu.ru

To obtain the necessary low-temperature properties of diesel fuel (DF), the most promising method is the introduction of depressant additives. The addition of weighting components (WC) to the DF makes it possible to increase the additive effectiveness and thus achieve compliance with the necessary requirements [1].

The purpose of this work is to study the results of chromatography-mass spectrometry to substantiate an increase in the depressant additive effectiveness with the addition of a WC to a commercial DF.

Two samples of commercial DF (B_1 and B_2) from automobile gas stations in Tomsk were used as the object of research. Vacuum gas oil obtained from fuel oil (VG_1) and a fraction with a high con-

tent of paraffins (P_1) in low concentrations were used as WC. The used concentration of the depressant additive is 0.26 ml per 100 ml of diesel fuel, according to the manufacturer's recommendations.

For the B_1 DF sample, the addition of P_1 at a concentration of 5 % vol. made it possible to increase the depressant additive effectiveness – reduce the CFPP from -23 to -27 °C and obtain an off-season DF brand from the summer brand.

For the B_2 DF sample, the addition of VG_1 at a concentration of 1 % vol. made it possible to increase the depressant additive effectiveness – reduce the CFPP from -24 to -28 °C and obtain an off-season DF brand from the summer brand.

For a more detailed study of the data obtained, the results of chromatography-mass spectrometric analysis were obtained (Figure 1–2).

Based on the results in Figure 1, it can be seen that the B_1 DF sample is characterized by the presence of a large amount of n-paraffin hydrocarbons of medium molecular weight. The addition of a WC makes it possible to compensate for the lack of light and heavy n-paraffin hydrocarbons and increase the depressant additive effectiveness.

According to the results in Figure 2, the B_2 DF sample is characterized by a lack of heavy n-paraffin hydrocarbons. Therefore, to increase the depressant additive effectiveness, a heavier WC will be required, but in a relatively small concentration.

Thus, in order to maximize the depressant additive effectiveness, it is necessary that the ratio of light and heavy n-paraffin hydrocarbons in the fuel composition be balanced.

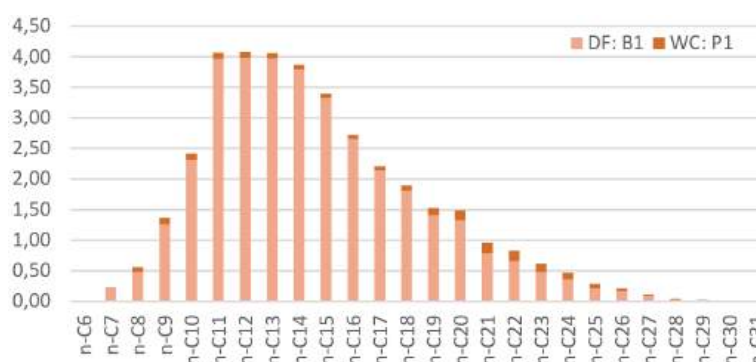


Fig. 1. Content of n-paraffinic hydrocarbons in B_1 sample with the addition of 5 % vol. of P_1

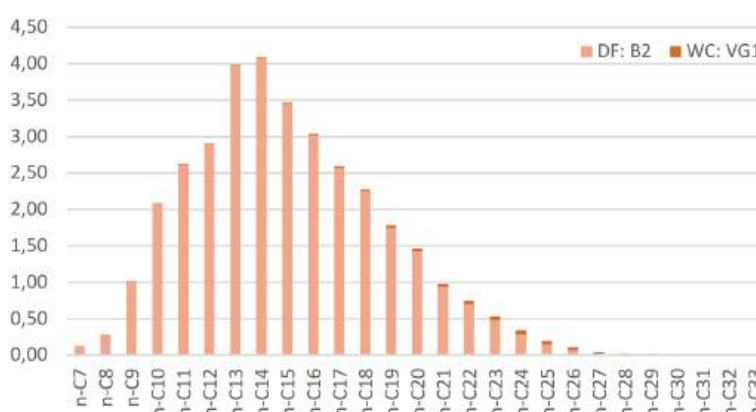


Fig. 2. Content of n-paraffinic hydrocarbons in B_2 sample with the addition of 1 % vol. of VG_1

References

1. GOST 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications. – Moscow : Standartinform, 2014. – 12 p.

MACROSCOPIC DYNAMIC BEHAVIOR CHARACTERIZATION OF CATALYTIC CRACKING RISER STATIONARY-NONSTATIONARY ZONES AT SEVERE OPERATING CONDITIONS

S. G. Foroutan, V. A. Chuzlov

Supervisor – Dr, professor E. N. Ivashkina

Chemical engineering department, Engineering school of natural resources

National research Tomsk polytechnic university

No. 30, Lenin Ave., Tomsk, Russia VA 634050

Foroutan.saba@hotmail.com

In refining technologies and industry, catalytic cracking is indispensable core process for production of fuels and valuable petrochemicals including gasoline and light olefins, respectively. FCC-DCC processing with worldwide capacity of more than 500 million tons per year are considered the primary contributor of fuel pool. In 2022, Russian Federation invested more than 69 % of refining processes on deep processing technology. Therefore, optimization of catalytic cracking process is our actual research.

Our research about optimization of catalytic cracking process was started with the thermodynamic analysis and consequently the kinetic analysis. Results were published in our previous works [1]. The third step was dedicated to hydrodynamic analysis, which is presented here. In this work, the effect of operating conditions of FCC industrial unit including temperatures of feedstock and regenerated catalyst and CTO (cat. to oil ration) on hydrodynamic behavior of the process in transient and non-transient zones was analyzed. Results were compared with previous publication of our team [2]

for further investigation. Table 1 shows the governing equations in this hydrodynamic modeling programming using E–E transient, 3-D, 2-phases fluid-solid computational modeling with consideration of heat transfer and kinetics of reactive flow. In governed equations, the subscripts g and s indicates gas and solid phases. The ε , ρ , U , μ , g , p , G are volume fraction, density and velocity of phases, viscosity, gravity acceleration, pressure and elasticity modulus. M is interface momentum transfer based on Gidaspow drag model. H , T and λ are static enthalpy, temperature and thermal conductivity. γ states for interphase heat transfer coefficient based on Nusselt number. In this work five-lump kinetic reactions modeling was utilized including gasoil, gasoline, light gases and coke.

Two cases of operating conditions studied in this work compared with industrial condition consists of feedstock temperature, catalyst temperature and CTO of 408.85 K, 649.85 K and 8, respectively. Case I: feedstock T., catalyst T. and CTO – 748.9 K, 913 K, 12, respectively. Case II: feedstock T., catalyst T. and CTO – 788 K, 1013 K, 6, respectively.

Table 1. Governing equations of gas and solid phases

Continuity equations of gas and solid particles:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g U_g) = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s U_s) = 0 \quad (2)$$

Conservation of momentum of gas and solid phases:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g U_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g U_g U_g) = \nabla \cdot [\varepsilon_g \mu_g (\nabla U_g + (\nabla U_g)^T)] + \varepsilon_g \rho_g g - \varepsilon_g \nabla p + M \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s U_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s U_s U_s) = \nabla \cdot [\varepsilon_s \mu_s (\nabla U_s + (\nabla U_s)^T)] + \varepsilon_s \rho_s g - \varepsilon_s G \nabla \varepsilon_s - M \quad (4)$$

Heat transfer equations:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\varepsilon_g \rho_g U_g H_g) = \nabla \cdot (\varepsilon_g \lambda_g \nabla T_g) + \gamma (T_s - T_g) + \varepsilon_g \rho_g \sum_r \Delta H_r \frac{\partial C_r}{\partial t} \quad (6)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (\varepsilon_s \rho_s U_s H_s) = \nabla \cdot (\varepsilon_s \lambda_s \nabla T_s) + \gamma (T_g - T_s) \quad (7)$$

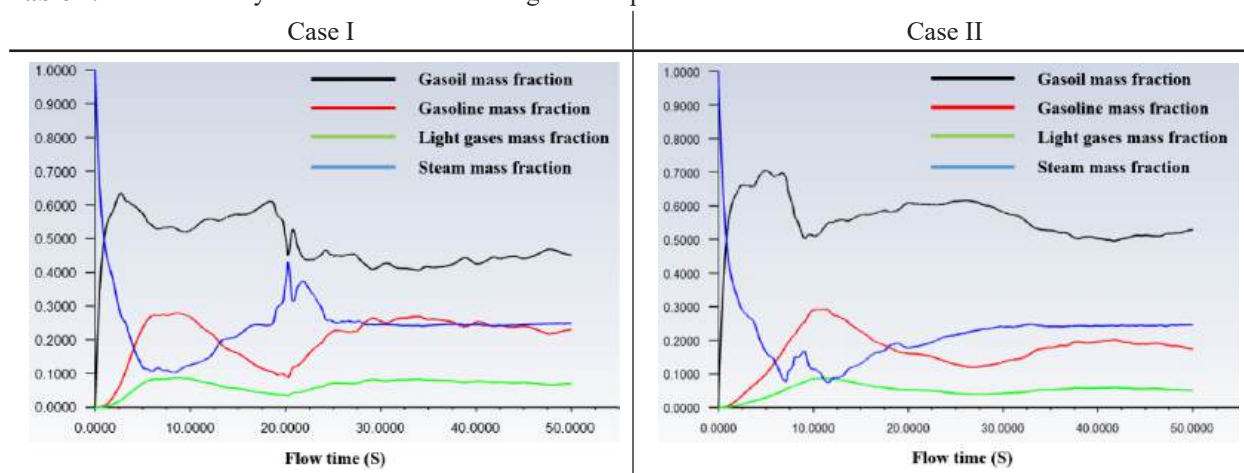
Table 2. Results of dynamic behavior modeling for components mass fraction

Table 2 represents the results for components mass fraction and catalyst mass fraction versus time. Case I has more severe operating temperatures and CTO compared with industrial case, while case II has more severe temperatures and less CTO regarding to industrial condition. It was observed from the figures that intransient state switches to transient state at 22–25 s, and 32–35 s for cases I and II, respec-

tively, while the industrial operating case reported in previous work [5] showed 35–40 s for reaching to transient state.

It can be concluded that operating conditions has considerable effect on state of flow regime. However, the interaction of parameters can be further investigated in our future perspective.

References

1. Ивашкина Е.Н., Форулан С.К. (2022) Термодинамический анализ реакций получения низших олефинов в технологии FCC на основе учета функциональных групп в молекулах углеводородов и квантовой химии // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – Т. 333. – II. – С. 101–114.
2. Ивашкина Е.Н., Чузлов В.А., Антонов А.В., Максимова У.В. (2023) Математическое моделирование промышленного реактора каталитического крекинга // Химическая промышленность сегодня. – 3 (46). – С. 28–37.

PROCESSING POLYMER WASTE INTO VALUABLE RAW MATERIALS

V. A. Galkin

Supervisor – PhD in chemistry, associate professor T. N. Volgina

Linguistic advisor – senior teacher A. V. Makarovskikh

National research Tomsk polytechnic university
30 Lenina Avenue, Tomsk, 634050, Russia
vag58@tpu.ru

In the last few decades the use of polymer materials has noticeably increased due to their relatively low price and a number of unique qualities: resistance to many acids and alkalis; resistance to organic solvents (alcohols and ketones); elasticity, which allows shaping a product; high strength which guarantees long usage.

In addition to this, polymer materials do not corrode, have low thermal conductivity and light weight of a final product in comparison with the product made of wood, glass or metal; besides, polymers can be easily recycled and used again in production, which allows reducing the cost of raw materials purchasing.

One of these polymer materials is called polylactide (PLA) – a biodegradable aliphatic polyester whose monomer is lactide (a cyclic dimer of lactic acid). PLA is primarily produced by polymerization of lactide, which is a product of depolymerization of a lactic acid (LA), the source of which is renewable resources – sugar beets and sugar cane [1].

PLA is used in the production of films, industrial packing, as well as surgical sutures and fibers for 3D printing [2]. However, the relatively high cost of polylactide is the major factor, limiting its large-capacity production and application as a consumer product, that is why the issues of recycling such a polymer and/or the products of its processing are highly relevant these days.

Due to its properties, PLA can be destroyed without harming the environment by composting, the products of which are carbon dioxide and water [3]. However, it is more economically profitable not to destroy, but to dispose it by the recycling method, that is a secondary processing, for instance, into the source monomer lactide and/or a lactic acid, with the possibility of recovering the polymer.

The purpose of this research is to assess the possibility of obtaining valuable secondary resources from substandard PLA-based polymers by thermochemical destruction.

The catalytic synthesis of lactide from substandard polymers is carried out in several stages: 1) de-

struction of polymer waste in the presence of zinc oxide as a catalyst at a temperature of 180–250 °C and a pressure of 10–20 mBar; 2) purification of raw lactide (LC) by recrystallization from one solvent – ethyl acetate (1 : 1 ratio) when heated for 10–15 minutes; 3) separation of lactide crystals from the mother liquor upon cooling; 4) separation of the resulting monomer by filtration under vacuum; 5) drying purified lactide to constant weight at 40 °C.

The results of the experiments show (Table 1) that during the thermochemical destruction of PLA waste, the yield of LS (in the form of a solid phase) and MK (in the form of a gas phase) reaches 65 and 31 wt. %, respectively. During recrystallization, part of the resulting product dissolves in ethyl acetate, so the yield of pure lactide from the loaded raw material does not exceed 22 wt. %.

The melting point of purified lactide is 86 °C – this is lower than the reference data (95–96 °C) by almost 10 °C, which indicates the presence of a meso-isomer of lactide with a melting point of 54 °C. Determination of the acid number by titration showed that, in addition to isomers, lactide also contains impurities of lactic acid.

Thus, the processing of PLA-based polymer waste, though with a small yield, allows not only obtaining a monomer for further polymer synthesis, but also reducing the total costs of material and energy resources in the production of polylactide.

Table 1. Material balance of the first stage of the process

Entry			Consumption		
Raw materials	Mass, gr	%	Product	Mass, gr	%
PLA	3.052	98.94	LC	1.973	64.65
			LA	0.962	30.51
ZnO	0.033	1.06	ZnO	0.033	1.05
			Pitch	0.117	3.79
Total	3.085	100	Total	3.085	100

References

1. Karande R.D., Abitha V.K., Rane A.V. and Mishra R.G. // *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*. – 2015. – Vol. 12. – № 1–2. – P. 1–37.
2. Kostadin Tsvetanov, Petar Veleve, Vasil Samichkov // *Journal of Chemical Technologies and Metallurgy*. – 2021. – Vol. 56. – № 3. – P. 499–505.
3. Posvyashchennaya A. // *Key Engineering Materials Scientific Journal: High Technology: Research and Applications*. – 2018. – Vol. 769. – P. 17–22.

RESEARCH ON THE UTILIZATION AND IMMOBILIZATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE IN AIR PLASMA

Y. Ghoneim

Scientific advisor – PhD A. G. Karegin

National Research Tomsk Polytechnic University

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

youmnasami24@gmail.com

The idea of the developed closed nuclear fuel cycle allows for the development of solid products fit for long-term storage in addition to the disposal of all varieties of RW. The unique quality of RW is that their relative decontamination can only be accomplished by storing them for an extended pe-

riod of time to allow the radionuclides within to decay [1].

The current technology for disposing of SNF processing waste (SNF PW) involves a lengthy, energy-intensive process that does not allow for the possibility of future use. It takes the form of water solutions with a low content of actinides, non-radio-

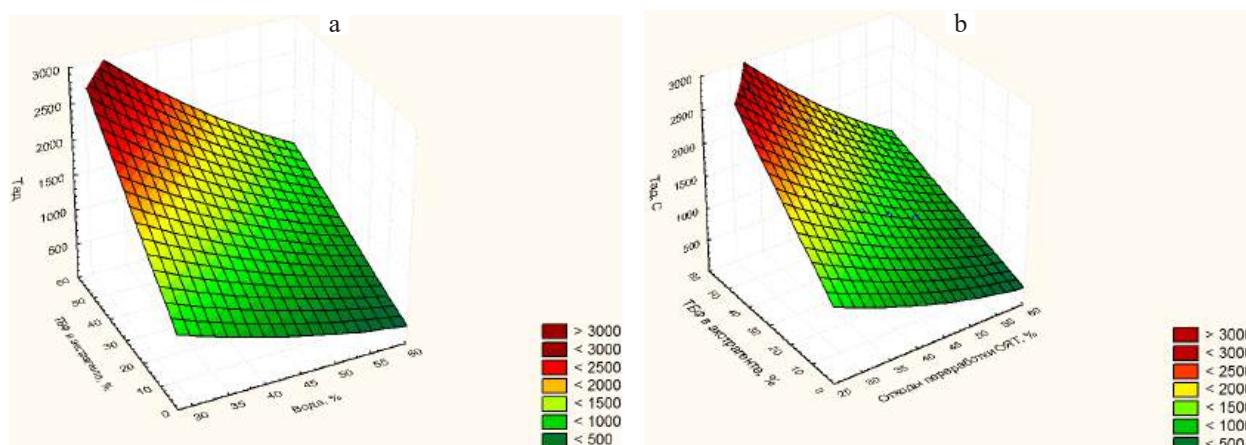


Fig. 1. Calculation of water-salt-organic matter combustibility indicators compositions made from waste from the spent nuclear fuel processing

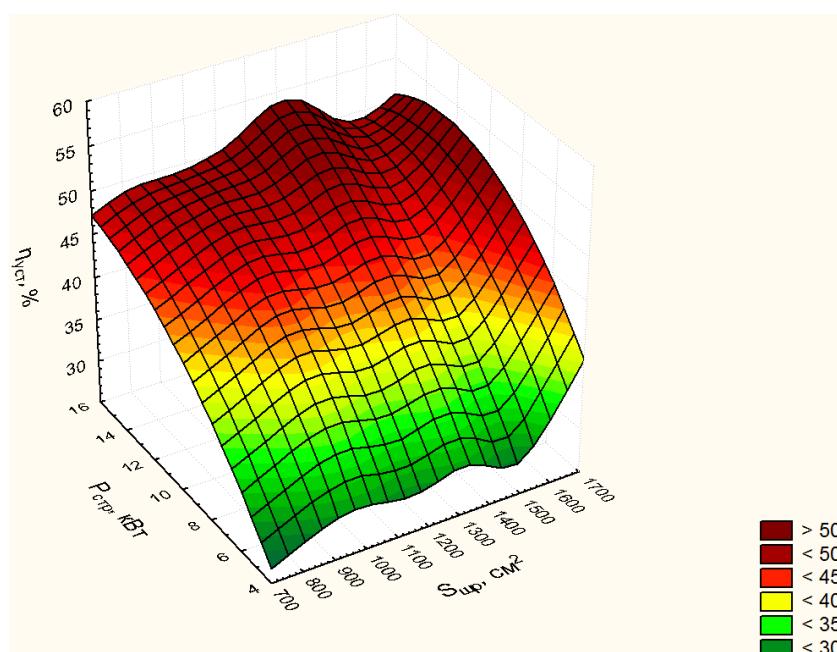


Fig. 2. Influence of the power of the VHF discharge and the input area of the reactor impeller on the installation efficiency of the plasma module based on high-frequency generator VChG8-60/13-01

active decay products (Mo, REE, etc.), and structural materials left over after the first extraction cycle [2].

Gas-discharge plasma offers a single-stage, high-speed method of obtaining oxide compounds from SNF PW's distributed water solutions. Nevertheless, the only processing of water solutions in plasma necessitates high energy consumption (up to 4 kW•h/kg) and does not offer the chemical synthesis of oxide compounds in air plasma with the necessary composition without further hydrogen reduction [1].

Following the extraction cycle, reprocessing of spent nuclear fuel results in reprocessing waste (RW

SNF), which is an aqueous nitrate solution (raffinate) with the following composition: [1]: HNO₃, 0.07 percent Fe, 0.11 percent Nd, 0.10 percent Mo, 0.06 percent Y, 0.058 % Zr, 0.04 percent Na, 0.039 percent Ce, 0.036 % Cs, 0.031 % Co, 0.026 % Sr, and remaining H₂O comprise 18,00 % [2].

Figure 1 illustrates the impact on Tad for aqueous organic nitrate solutions based on ethanol (a) and acetone (b) of spent nuclear fuel content (RW SNF) and organic compounds from reactor waste.

Optimization of system operation modes "HF generator-VHF plasma torch" are shown in Fig. 2.

References

1. Prado E.S.P., Miranda F.S., Araujo L.G. and others *A review of thermal plasma technology for the treatment of radioactive waste // J Radioanal Nucl Chem.* – 2020. – 331–342.
2. Bernadiner M.N. and Shurygin A.P. *Industrial waste fire processing and disposal.* – M. : Chemistry, 1990. – 304 pages.

IMPROVING THE ENERGY EFFICIENCY OF THE NATURAL GAS LIQUEFACTION PROCESS IN ARCTIC CONDITIONS

D. V. Griva^{1,2}

Scientific supervisor – Professor at the Research School of Chemical and Biomedical Technologies L. M. Ulyev

Linguistic advisor – Professor at the Research School of Chemical and Biomedical Technologies L. M. Ulyev

¹JSC Tomsk PI

634027, Tomsk, Mira Avenue, 70a

²Tomsk polytechnic university

634050, Tomsk, Lenina Avenue, 30

dvg32@tpu.ru

The process of liquefying natural gas is an economically and energetically costly process, due to the use of heat exchangers of elaborate designs and heavy loads on refrigerant compressors. For upside projects in the Arctic belt, a critical task is to choose the most energy-efficient solution for conducting the natural gas liquefaction process in order to minimize economic costs. This problem is a complex and multifactorial task requiring a comprehensive solution, which can be obtained using pinch analysis and selection of optimal process parameters, taking into account the thermodynamic features of the process.

As part of the work for large-scale production in Arctic conditions, technologies were chosen for research that allow integrating climatic conditions into the process of liquefaction of natural gas. Energy efficiency analysis was carried out for the C3MR (mixed refrigerant technology with pre-propane

cooling) and DMR (dual mixed refrigerant technology) processes. These technologies use plate-ribbed and spiral heat exchangers with a large heat exchange surface area and high-power compressors for compressing refrigerant vapor [1].

For the study, industrial data on the composition of the prepared natural gas supplied for liquefaction and the productivity of the processing line were obtained. After analyzing the composition and properties of natural gas from an upside field, thermobaric conditions were determined, taking into account the behavior of the phase state and the quantity of heat with a decrease in temperature, according to which technological modeling of the selected processes in the Hysys software was carried out. Figure 1 shows a model of the DMR process.

To carry out the pinch analysis, a numerical image of the heat exchange system of the studied liquefaction processes was compiled, according to

which the dependences of temperature changes in the system of cold and hot technological flows were constructed when their total flow enthalpy changed (composite curves). The specific heat capacity of natural gas and mixed refrigerants changes non-linearly with a linear decrease in temperature due to partial condensation of the components [2]. To account for large local changes in the specific heat capacity of flows, it is necessary to identify temperature ranges at which the specific heat capacity will change by no more than ten percent. In this regard, the method of multidimensional nonlinear regression was applied to segmentation of flows.

At the next stage, a technical and economic analysis of thermal energy integration options was performed in order to optimize the obtained composite curves, which are the basis for choosing technological and structural parameters of the process.

The reduction in the specific energy consumption of the studied processes was carried out by reducing the power consumption of gas-driven compressors. As a result of the analysis of the effect of refrigerant costs, optimal ratios have been obtained, at which the total power consumed by compressors is minimal.

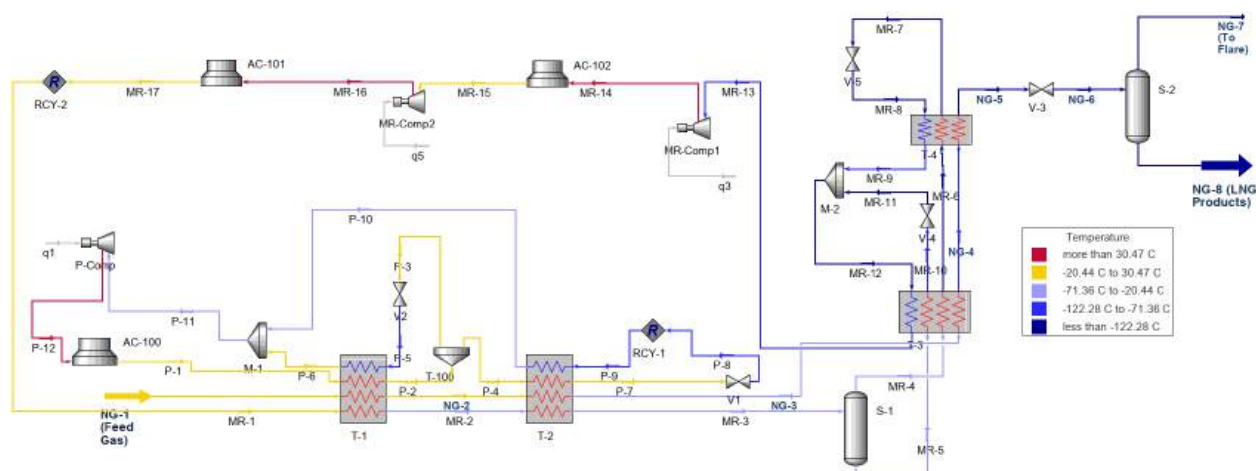


Fig. 1. Model of the natural gas liquefaction process using a double mixed refrigerant in Hysys software

References

1. Fedorova E.B. *State-of-the-art and development of the global liquefied natural gas industry: technologies and equipment.* – M. : The Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 2011. – 159 p.
2. Mokhatab S. *Handbook of Liquefied Natural Gas.* – Elsevier, 2014. – 591 p.

UNCOVERING POTENTIAL OF SELECTIVELY ANTIMICROBIAL METAL AND METAL-OXIDE NANOPARTICLE FOR TARGETED ERADICATION OF PATHOGENIC BACTERIA

S. Jyakhwo

Scientific Supervisor – Prof., Dr. Vladimir. V. Vinogradov

ITMO University

Saint Petersburg, Russian Federation

jyakhwo@scamt-itmo.ru

Introduction: Microbial infections caused by bacteria, viruses, fungi, or parasites pose significant health risks, with antibiotics being the primary treatment. However, their non-selective nature and overuse contribute to antibiotic resistance [1]. Inorganic nanoparticles offer a promising alternative due to their ability to combat infections by disrupting bacterial metabolism, damaging cell membranes, and inhibiting biofilm formation [2]. Their diverse mechanisms of action make it difficult for bacteria to develop resistance. Despite this potential, identifying antimicrobial nanoparticles that are selectively toxic against pathogenic strains remains challenging [3]. This study proposes an innovative approach to selectively target pathogenic bacteria with a minimal effect on non-pathogenic ones.

Research methods: Here we implemented machine learning (ML) reinforced genetic algorithm

(GA) approach to identify selectively toxic antimicrobial NPs. To achieve this, we compiled two comprehensive databases to establish the relationship between NP parameters and bacterial descriptors with antibacterial activity. The first database consisted of 489 samples with 25 features and was used to predict minimal concentration (MC), while the second one included 609 samples with 27 features for predicting the zone of inhibition (ZOI). We chose and optimized CatBoost regression model for predicting MC and ZOI. Later, we integrated this model with GA to screen through large chemical space and identify NPs with selective antimicrobial properties.

Results: The predictive model, trained on the distinct databases, achieved a mean cross-validation R^2 score of 0.82 and 0.84, with RMSE of 0.46 and 2.41 for predicting MC and ZOI respectively.

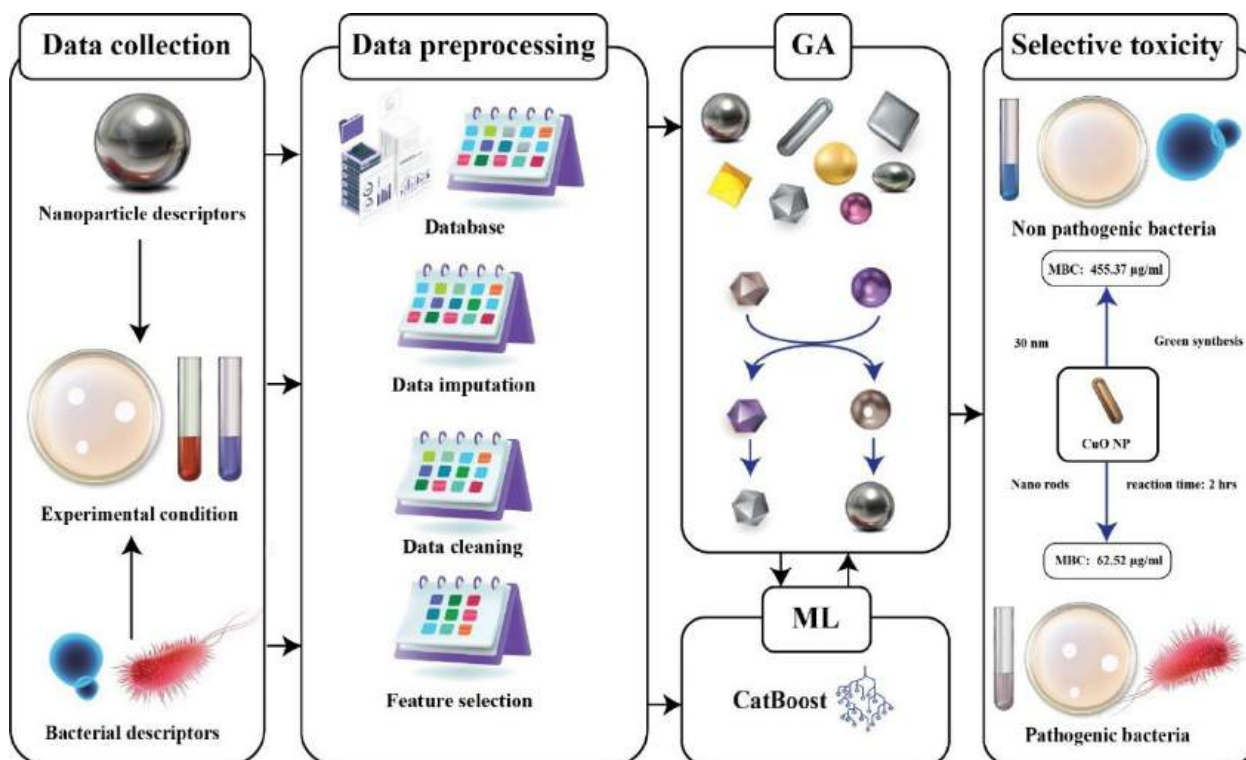


Fig. 1. Schematic representation of discovery of selectively antimicrobial nanoparticles using machine learning reinforced genetic algorithm

By combining the ML model with GA, we identified most effective NPs with selective antimicrobial properties, screening approximately 500 candidates per second. As a proof of concept, we identified CuO NP (with the main parameters: NP obtained with green synthesis, nanorods in shape, the average NP size of 30 nm, and the reaction time of 2 hours) as one of the top selectively antimicrobial NP. It showed minimal bactericidal concentration (MBC) of 62.52 µg/ml against *Staphylococcus aureus* whereas it achieved MBC of 455.37 µg/ml for *Bacillus subtilis*. Hence, the selectively antimicro-

bial CuO NP demonstrated higher toxicity against pathogenic *Staphylococcus aureus* compared to non-pathogenic *Bacillus subtilis*, with a concentration difference of 392.85 µg/ml. The antimicrobial selectivity of NPs may be attributed to a complex interaction between the NPs and diverse microbial strains. This research marks a significant advancement in exploring selectively toxic NPs, presenting a novel avenue for precision medicine and customized therapeutic approaches to combat pathogenic infections.

Reference

1. Dadgostar P. *Antimicrobial Resistance: Implications and Costs* // *Infect Drug Resist.* – 2019. – V. 12. – P. 3903. – doi: 10.2147/IDR.S234610.
2. Ramadan N. et al., *Nanotechnology as a Promising Approach to Combat Multidrug Resistant Bacteria: A Comprehensive Review and Future Perspectives* // *Biomedicines.* – 2023. – Vol. 11. – № 2. – P. 413. – doi: 10.3390/BIOMEDICINES11020413.
3. Amaro F., Morón Á., Díaz S., Martín-González A. and Gutiérrez J.C. *Metallic Nanoparticles-Friends or Foes in the Battle against Antibiotic-Resistant Bacteria?* // *Microorganisms.* – 2021. – V. 9. – № 2. – P. 1–11. – doi: 10.3390/MICROORGANISMS9020364.

PRODUCTION OF MOTOR FUEL COMPONENTS USING A COMPLEX CATALYST: HYDROTREATING AND ZSM-5 ZEOLITE

Y. S. Kokorina, I. A. Bogdanov, A. A. Altynov, D. V. Sosnina

Scientific supervisor – assistant I. A. Bogdanov

Linguist – I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

ysk14@tpu.ru

One of important renewable resources for reducing dependence on petroleum products and decrease carbon footprint are vegetable oils. The production and use of fuels obtained from vegetable oils can reduce emissions of carbon oxide, carbon dioxide and other toxic gases into the atmosphere, which contributes to the overall fight against climate change [1].

In this work, corn, sunflower and rapeseed oils were processed using the Al–Co–Mo complex hydrotreating catalyst and the ZSM-5 zeolite catalyst.

Processing of vegetable oils were carried out at the laboratory catalytic unit with fixed-bed catalyst. Table 1 shows the technological parameters of processing.

Catalysts (10 cm³) were alternately loaded into the reactor in equal volumes. In the reactor, vegetable oil first go through the hydrotreating catalyst and then go through the zeolite catalyst. The catalysts were pre-calcined for 3 hours in a hydrogen current at 375 °C. The fraction of zeolite catalyst has sizes ranging from 0.5 to 1 mm.

Table 1. Technological parameters of oils processing

Technological parameter	Value
Pressure, mPa	7
Temperature, °C	375
Hydrogen consumption, ml/min	35
Feedstock space velocity, ml/min	0.08

Table 2. Group composition of products of catalytic processing of vegetable oils

Group	Content, % wt.		
	Corn oil product	Sunflower oil product	Rapeseed oil product
Iso-paraffins	17.63	18.75	3.14
N-paraffins	7.58	5.95	3.47
Naphthenes	6.86	6.37	1.81
Olefins	2.23	2.31	1.99
Alkynes	0.05	0.04	–
Aromatic hydrocarbons	48.27	48.58	68.31
Oxygen-containing	2.33	2.31	1.45
Not Identified	15.04	15.69	19.83

As a result of the processing of vegetable oils, liquid products with a water content of 16–18 % by weight were obtained.

To determine the group composition of catalytic processing products, chromatographic analysis was carried out on the Chromatec Crystal 5000.2 device with an HP-1-MS column (30 m; 0.25 mm; 0.25 micrometers). The results of determining the group composition of products are presented from Table 2.

Based on the results from Picture 1, aromatic hydrocarbons account for a large share. Moreover, in the product of rapeseed oil processing, aromatic hydrocarbons are 20 % by weight. more than in the products of corn and sunflower oil processing. For

Table 3. Fractional composition of the product obtained by catalytic processing of rapeseed oil

Fraction of distillation fraction, % vol.	Temperature, °C
The beginning of boiling	38
10	61
20	84
30	110
40	133
50	154
60	180
70	270
80	307
90	322

further research, the product of catalytic processing of rapeseed oil was selected as the most promising.

The fractional composition was analyzed in accordance with the method [2] and the product of catalytic processing of rapeseed oil was divided into fractions. The results of the analysis of the fractional composition of the resulting product are presented in Table 2.

From the obtained results, it follows that the sample has a wide fractional composition and includes gasoline (boiling limits: IBP-180 °C) and diesel (boiling limits: 180 °C-EBP) fractions. Moreover, the separation into gasoline and diesel fractions occurs in approximately equal proportions of the total amount of the product under study, which indicates the profitability of catalytic processing.

Reference

1. Evteev V.K., Vasil'ev F.A. *Vozmozhnosti primeniya topliva na osnove vegetablenogo masle v Irkutskoy oblasti [Possibility of using fuel based on vegetable oil in the Irkutsk region] // Topical Issues of Agrarian Science. – 2018. – № 29. – P. 5–12.*
2. *GOST 2177-99 Petroleum Products. Methods for determining fractional composition. – Moscow : Standartinform, 2006. – 23 p.*

INVESTIGATION THE EFFECT OF HETEROATOMIC COMPOUNDS IN DIESEL FUEL ON THE EFFECTIVENESS OF DEPRESSORS

V. P. Kutuzova, Y. P. Morozova

Scientific supervisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina

Language advisor – expert Y. P. Morozova

National research Tomsk polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

vasilina.kutuzova2000@mail.ru

The use of diesel fuel (DF) of Winter and Arctic brands is growing every year; therefore, to increase production volumes, it is necessary to introduce depressor additives (DA) into the fuel composition. N-paraffin crystals form in DF due to sorption on the surface of nuclei or joint co-crystallization. DA prevent the enlargement of these n-paraffin crystals. The content of heteroatomic compounds of sulfur (HTS) and nitrogen (HTN) plays an important role in determining the quality of petroleum fuels [1]. Therefore, the identification of influence patterns of heteroatomic compounds on the low-temperature properties of DF and the effectiveness of DA is one of the significant tasks.

The purpose of this work is to assess the effect of the content of individual heteroatomic compounds in the composition of DF on the effectiveness of the DA. The object of the study are two commercial DF, a DA, heteroatomic sulfur compounds such as: dibenzothiophene (DBT), 4,6-dimethyldibenzothiophene (DMDBT) and nitrogen compounds such as: para-phenylenediamine (PD), indole (I), as well as their mixtures.

In accordance with the methods presented in [2], low-temperature properties (LTP) were determined such as: cloud point (Cp), cold filter plugging point (CFPP) and pour point (Pp). Sulfur and nitrogen compounds were introduced into the samples in concentrations of 25.0 mg/kg and 12.5 mg/kg,

respectively, so that the content of total sulfur and nitrogen met the requirements of the standard [2].

The changes in the low-temperature properties of mixtures DF-1 and DF-2 with a DA when adding heteroatomic sulfur and nitrogen compounds relative to a mixture of DF with an additive are shown in the Figures 1, 2.

Based on the Figure 1, 2 it can be seen that for sample DF-1 the greatest negative effect is: in relation to Cp, the addition of DBT has an effect; in relation to CFPP, the addition of DMDBT has an effect; in relation to Pp, the addition of FD has an effect. For sample DF-2, the greatest negative effect is: in relation to Cp, the addition of DMDBT and I has an effect; in relation to CFPP, the addition of PD has an effect; in relation to Pp, the addition of all heteroatomic compounds considered has an effect.

According to the data obtained as a result of the study, it can be concluded that the added heteroatomic compounds similarly affect the Pp of individual samples under study. So, for a sample DF-1 Pp increases by 2 °C and 3 °C, and for the DF-2 sample by 10 °C. It has been experimentally established that the introduction of HTS and HTN worsens the effectiveness of DA. It is worth noting that the greatest decrease in the effectiveness of the DA is observed with the introduction of heteroatomic nitrogen compounds.

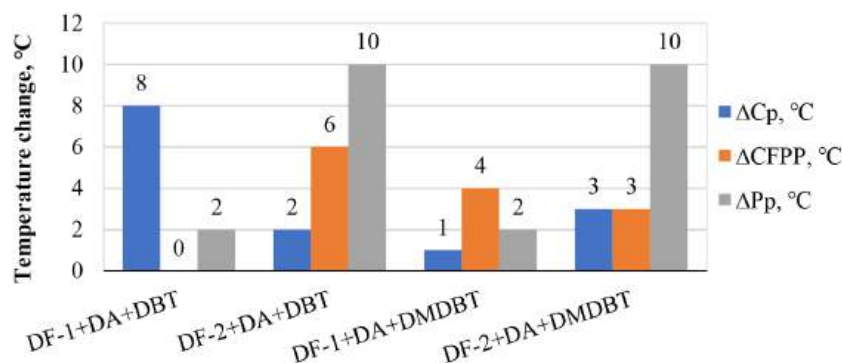


Fig. 1. Changes in the LTP of mixtures of DF with an additive when adding HTS

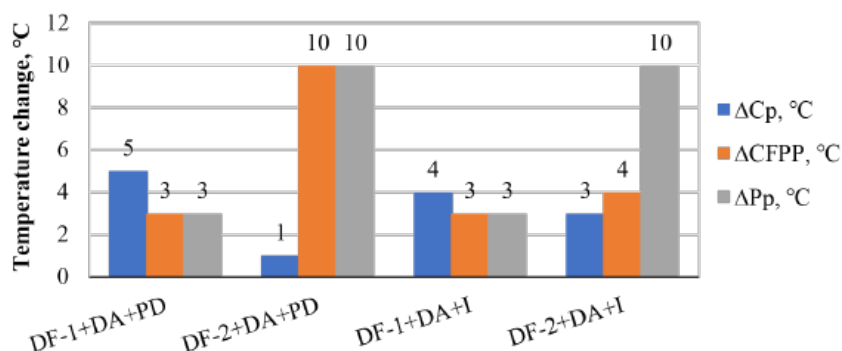


Fig. 2. Changes in the LTP of mixtures of DF with an additive when adding HTN

References

1. Yang L., Wang S., Wang R., Yu H. Selective Removal of Nitrogen-Containing Heterocyclic Compounds from Transportation Diesel Fuels with Reactive Adsorbent // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – Vol. 21. – Issue 5. – 2013.
2. USS 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications. – Moscow: Standartinform, 2014. – 12 p.

A CONVENIENT WAY TO GROW COPPER SULFATE CRYSTALS

M. Y. Martazova

Scientific supervisor – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor V. V. Martazova

Linguist – teacher L. K. Fedorova

Yaroslavl State Technical University

Yaroslavl, Moskovsky str., 88

School No. 18

Yaroslavl region, Yaroslavl, Slepneva str., 26

As we known, solubility of solids depends on temperature. Than more temperature, then better solubility. When saturated solutions are cooled, supersaturated solutions are formed. They are unstable, and when exposed to them, excess solute precipitates. By changing the conditions, it is possible to obtain different crystal forms and quantities.

EXPERIMENTS

We selected copper sulfate CuSO_4 as the object of our research.

The crystal was grown in two steps:

STEP 1

- A saturated solution was prepared at 100 °C
- Filtered it out of impurities
- Left to cool to room temperature.

As a result, many crystals up to 5 mm in size were obtained. We took several small crystals. They will be the centers of crystallization in step 2 (Picture No. 1).

Copper sulfate precipitates from the solution in the form of a crystallohydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [1].

STEP 2

- A saturated solution was prepared at 100 °C
- Filtered it out of impurities
- The crystal from step 1 is placed in a hot solution as the center of crystallization (Picture No. 2)
- The solution was covered with glass from above
- The solution was cooled to room temperature
- Then the solution was opened and left overnight

As a result, after 12 hours, only one large crystal crystallized from the solution. The crystal size is 5×22 mm (Picture No. 2)

CONCLUSION

We see that in the presence of the crystallization center, one large crystal is formed. Many small crystals are formed without a crystallization center. This means that the size and number of crystals formed depends on the crystallization conditions.



Fig. 1. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystals obtained in step 1

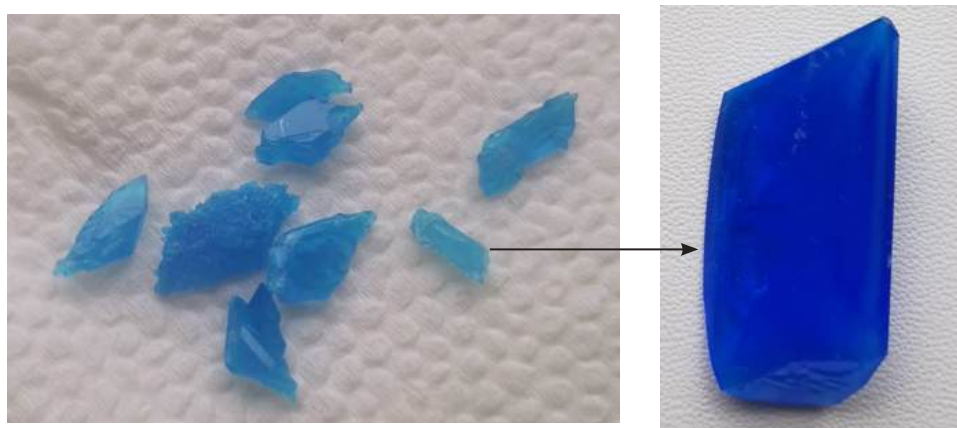


Fig. 2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ crystal obtained in step 2

References

1. Ахметов Н.С. *Общая и неорганическая химия. Учеб. для Вузов – 4-е изд., испр.* – М. : Высш. шк., Изд. центр «Академия», 2001. – 743 с., ил.

INFLUENCE OF STABLE GAS CONDENSATE ZEOFORMING TECHNOLOGICAL PARAMETERS ON THE INVOLVEMENT OF OBTAINED PRODUCTS INTO COMPOUNDING OF COMMERCIAL GASOLINES

A. V. Matveev, A. A. Altynov

Science supervisor – associate professor, Division for Chemical Engineering M. V. Kirgina

Language supervisor – associate professor, Division for Chemical Engineering M. V. Kirgina

National research Tomsk polytechnic university

Tomsk, Russia

avm109@tpu.ru

World market demonstrates the increase of demand for motor gasoline [1], the most important indicator of which is the research octane number (RON). A full-fledged non-trivial method for pro-

ducing motor gasoline, which is the compounding of stable gas condensate (SGC) on-zeolite processing products, also known as zeoformates (Z), is considered in this work.

Using the software products called “UniChrom” and “Compounding” [2], the characteristics and composition of the Zs obtained by varying the on-zeolite processing technological parameters, such as: temperature, pressure and flow rate, were calculated on the basis of detailed hydrocarbon analysis.

Zs designations and the corresponding sets of on-zeolite processing technological parameters are given in the Table.

Using the “Compounding” software product, optimal formulations for compounding Russian standardized 92-octane gasoline were created. These optimal formulations provide both maximum possible involvement of Zs and minimal involvement of such expensive components as toluene and MTBE. The characteristics and composition of the resulting motor gasolines meet the requirements of current Russian standards. The resulting formulations are given in the Figure.

As the temperature of on-zeolite processing catalyst increases, there is a decrease tendency for the possibility of involving Zs due to an increase in the content of aromatic hydrocarbons (HCs) in composition of Zs.

Along with increasing pressure of on-zeolite processing, there is also a decrease tendency of the Zs involvement possibility due to an increase of saturated vapor pressure (SVP).

Parabolic form of flow rate dependency can be also explained with the impact of SVP. In the beginning part of flow rate increase from 0.33 ml/min to 0.50 ml/min, the SVP increase can be explained with an increase in the n-paraffins content. A further flow rate increase to 0.67 ml/min leads to a SVP decrease. This results in n-paraffins content decrease, which in its term leads to increase of the possibility of Zs involvement.

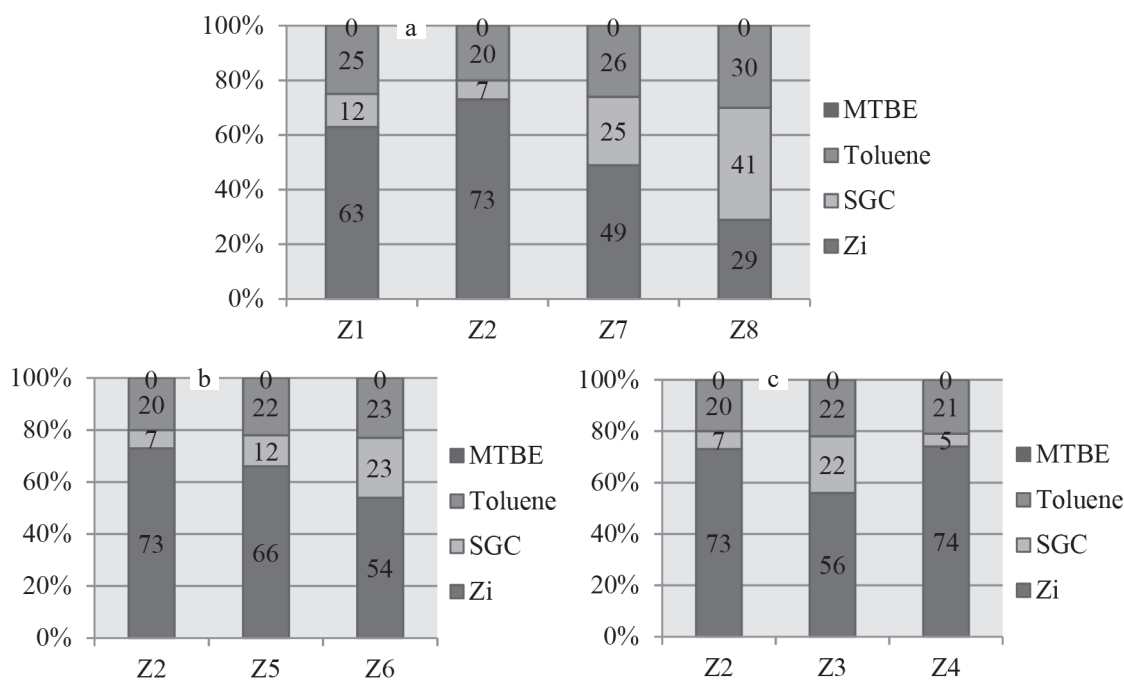


Fig. 1. Involvement (% wt.) of components in the compounding formulations of Russian standardized 92-octane gasoline in dependence on the on-zeolite processing technological parameters: a) temperature; b) pressure; c) flow rate

Table 1. Zs designations and sets of on-zeolite processing technological parameters

Designation	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6	Z7	Z8
Temperature, °C	350	375	375	375	375	375	400	425
Pressure, bar	2.5	2.5	2.5	2.5	3.5	4.5	2.5	2.5
Flow rate, ml/min	0.33	0.33	0.50	0.67	0.33	0.33	0.33	0.33

References

1. Yurova N., Finskiy N. // *Modern Trends in the Development of the World Oil Products Market: Challenges and Opportunities for Belarus.* – 2022. – <https://eee-region.ru/article/7112/>.
2. Kirgina M.V. *Optimization of gasoline mixing recipes by means of a computer modeling system // Business journal Neftegaz.RU.* – 2019 – № 9. – P. 70–74.

MOLECULAR-MASS DISTRIBUTION OF n-PARAFFINS IN DIESEL FUEL AS A FACTOR DETERMINING THE EFFECTIVENESS OF DEPRESSANT ADDITIVES

Y. P. Morozova

Scientific supervisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina

Language advisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina

National research Tomsk polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

ypm2@tpu.ru

Studying the effectiveness of depressant additives (DA) in diesel fuels (DF) is one of the important tasks in their production. The main factor that influences the action of the additive is the interaction of the additives with n-paraffin hydrocarbons in the fuel composition. The mechanism of action of the additives is directly related to the amount of n-paraffins contained in the fuel, since additive molecules are deposited on nascent n-paraffin crystals and prevent their growth and aggregation [1].

In this work, using the Chromato-Mass-Spectrometry method, the molecular-mass distribution of n-paraffins in the composition of DF was determined, presented in the Figure.

Based on the data presented in the Figure, it can be seen that the content of lighter n-paraffins is higher in DF1 sample, and the content of heavier n-paraffins predominates in DF2 sample.

Next, various individual n-paraffin hydrocarbons were added to mixtures of the studied DF samples with a commercial DA: $C_{16}H_{34}$ (C), $C_{17}H_{36}$ (HD), $C_{21}H_{44}$ (HS) and $C_{22}H_{46}$ (D) in concentrations of 1, 3 and 5 % vol. Results of changes in the effectiveness of DA with the addition of n-paraffins at a concentration of 3 % vol. in relation to cloud point (Cp), cold filter plugging point (CFPP) and pour point (Pp) are presented in the Figure.

Based on the results of the studies, it was established:

1. With regard to Cp, the addition of heavy n-paraffins in the case of the presence of a large amount of light n-paraffins in the initial sample does not change the effectiveness of the additive; otherwise, the addition of heavy n-paraffins impairs the effectiveness of the additive.

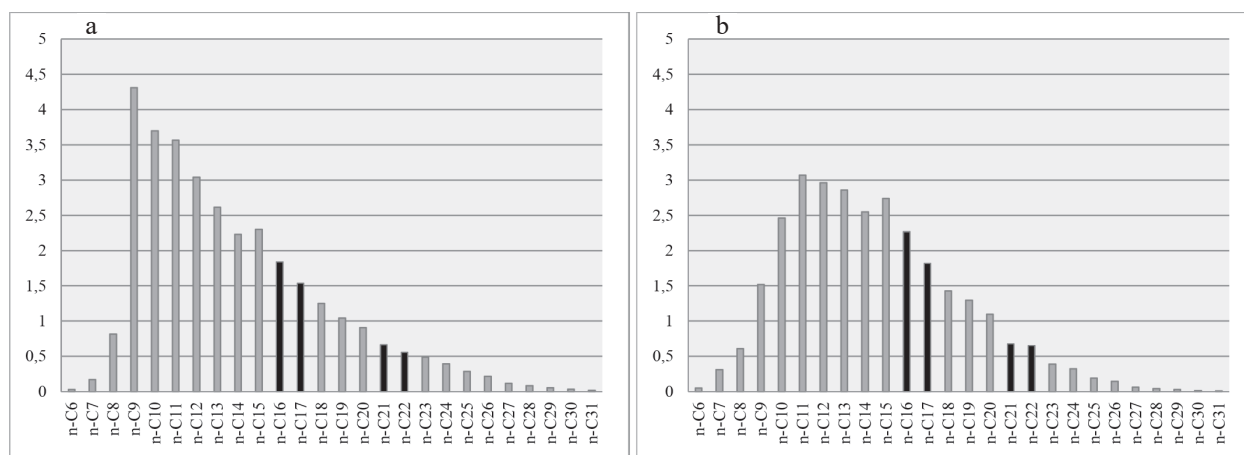


Fig. 1. Molecular-mass distribution of n-paraffin hydrocarbons in the composition of samples: a) DF1, b) DF2

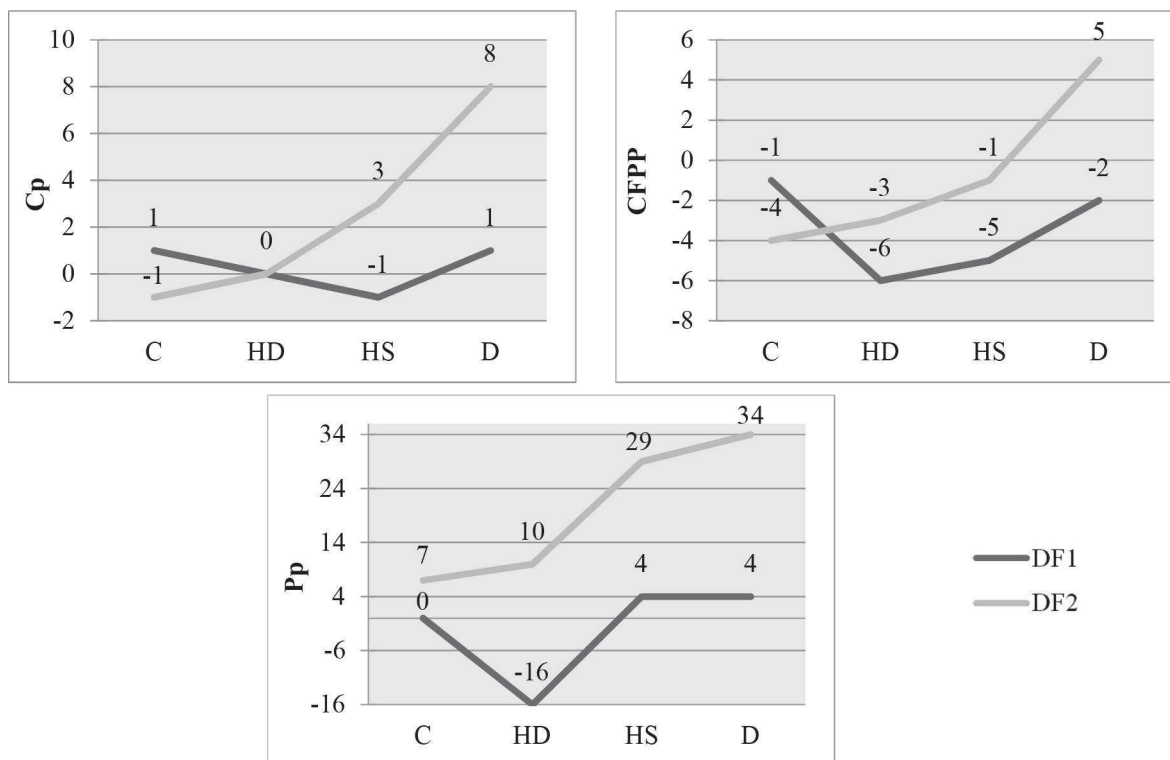


Fig. 2. Change in the effectiveness of the additive when adding individual n-paraffins to a mixture of DF and DA

2. To improve the effect of the additive in relation to CFPP, it is advisable to add those n-paraffins whose content in the original sample is the lowest.

3. In relation to Pp, there is an “optimal” n-paraffin, the addition of which most strongly affects the effectiveness of the additive. In the case of

DF1, this n-paraffin is HD. In the case of DF2, none of the introduced n-paraffins is “optimal”. Presumably, based on the molecular-mass distribution of the samples, the “optimal” n-paraffin is in the chain length range from C_{18} до C_{20} .

References

1. Chen J., Cui L., Xu B., Lin H., Han S. Influence of polymers with surfactant properties as pour point depressants on the cold flow properties of

diesel fuels // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2023. – P. 667.

POLYMER RECYCLING METHOD BY DISSOLVING IN FUEL

S. Muratova, M. Lamok

Scientific supervisor – assistant I. A. Bogdanov

Linguistic advisor – assistant I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

43a Lenina Avenue

snm16@tpu.ru; mvl19@tpu.ru

Polymers are an essential part of our daily life, but their usage also has a negative impact on the environment. One of the major issues associated with polymer use is their long-lasting decomposition. Polymer products may remain in the natural environment for hundreds of years, contaminating the soil, water, and air.

To address the issue of the environmental impact of plastics, a range of measures is needed, including the recycling and reuse of waste, the creation of biodegradable plastics, and reducing consumption, as well as raising public awareness about the issue.

Biodiesel is a good bio-solvent for dissolving polystyrene. In this study, we consider the method of recycling polystyrene by using biodiesel as a solvent and investigate the properties of commercially available fuel blends made from the resulting biodiesel and diesel fuel.

Biodiesel was synthesized from sunflower oil following the method described in [1]. Next, 1 gram of expanded polystyrene was dissolved in 100 milliliters of biodiesel after that commercial fuel blends with diesel fuel B5, B10, and B20, with a biofuel content of 5 %, 10 %, and 20 % by volume, respectively, were prepared from the resulting blend [2].

Properties such as density and viscosity have been studied for the obtained commercial fuel

blends. The results of changes in these properties are presented in Table 1.

Analyzing the collected data, it can be concluded that the addition of biodiesel with dissolved polystyrene slightly alters the characteristics of diesel fuel and allows for its continued use. Furthermore, the presented results indicate that the kinematic viscosity of the B20 sample is slightly elevated, but within the acceptable range for summer and inter-season commercial diesel grades [3].

Thus, the study of polymer dissolution in motor fuels has become a promising area of research with great significance for solving environmental issues.

Table 1. Fuel properties of different blends

Temperature °C	Density, g/cm ³			Viscosity, mm ² /s		
	15	20	40	15	20	40
B5	0.848	0.844	0.830	6.236	5.266	3.207
B10	0.849	0.846	0.831	5.908	5.160	3.262
B20	0.852	0.848	0.834	6.481	5.472	3.842

References

1. Belozertseva N.E., Torchakova O.M., Bogdanov I.A., Kirgina M.V. Feasibility study of using biodiesel fuels as a blendstock of commercial diesel fuels // *Izvestiya Vuzov-Prikladnaya Khimiya I Biotekhnologiya*. – 2022 – M. 12 – Is. 1. – P. 130–140. doi: 10.21285/2227-2925-2022-12-1-130-140.
2. Jorge Calder Performance and Emissions of a Diesel Engine Fueled by Biodiesel-Diesel Blends with Recycled Expanded Polystyrene and Fuel Stabilizing Additive/ Murari Mohon Roy, Wilson Wang. 2018.
3. USS 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications. – M. : Standartinform, 2014. – 12 p.

PRODUCTION OF ENVIRONMENTALLY FRIENDLY DIESEL FUEL COMPONENTS FROM WASTE VEGETABLE OILS

A. I. Naurusov, I. A. Bogdanov

Scientific supervisor – Assistant of department for Chemical Engineering I. A. Bogdanov

Linguist – I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University

ain12@tpu.ru

Biodiesel (BD) is an environmentally friendly, alternative fuel that can be produced from renewable sources. The synthesis of BD is based on the esterification reaction, the products of which are monoalkyl esters of fatty acids.

Producing biofuels from waste oil eliminates competition between the fuel sector and the food sector of the economy and helps solve waste management problems.

In this work, biodiesel samples were synthesised from waste oil obtained from catering restaurants in Tomsk.

The methodology of BD synthesis used in the work: the feedstock (waste oil) with a mass of 371.6 gm. was uniformly heated to 45.0 °C using a stirrer and an electric cooker.

Varying the amount of catalyst (sodium hydroxide) is an important part of the work. The mass

of sodium hydroxide was 6.5 gm. for sample A, B and 9.1 gm. for sample C.

The catalyst alcohol solution obtained by dissolving sodium hydroxide in ethyl alcohol with a mass of 138.0 gm. was added to the preheated feedstock. The synthesis was continued for one hour [1].

Glycerol, weighing 92.9 gm., was added to the obtained mixture for more efficient separation of BD from glycerol. BD was obtained by settling the resulting mixture in a separation funnel during the day.

Twenty-four hours later, the upper separated phase was selected as the target phase.

Further, unreacted ethyl alcohol was extracted from the obtained target product on a rotary evaporator under vacuum at 49.0 °C for one hour. Using the above-mentioned methodology, BD was obtained from 3 different samples of waste sunflower oil.

The fuel yield by oil for sample A was 97.4 wt. %, sample B was 94.6 wt. %, and sample C was 48.9 wt. %.

Table 1 shows the physico-chemical characteristics of the obtained BD and waste oil samples.

Figure 1 allows a visual comparison of the samples obtained.

Thus, the amount of catalyst directly affects the quality of BD when it is obtained from waste oil. Waste oils have a more acidic environment compared to fresh oils, which can be explained by the formation of fatty acids due to the oxidation of vegetable oil during their use.

Table 1. Physico-chemical characteristics of samples

Sample	Density at 20 °C, gm/cm ³	Kinematic viscosity at 20 °C, mm ² /s
A	0.9210	53.044
B	0.9181	48.669
C	0.8826	8.7453
Feedstock of sample A	0.9206	84.971
Feedstock of sample B	0.9200	81.284
Feedstock of sample C	0.9200	88.353



Sample A Sample C Sample B

Fig. 1. Visual comparison of the obtained samples

The unsatisfactory performance of samples A, B is due to incomplete conversion of oil into fatty acid ethyl esters, due to neutralisation of the alkaline catalyst by the acidic medium.

References

1. Belozeroва N.E., Sosnina D.V., Balzhanova A.T., Bogdanov I.A., Kirgina M.V. Investigation of the effect of biodiesel synthesis parameters by transesterification reaction on yield and

key product characteristics // *Proceedings of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University)*. – St. Petersburg, 2021. – P. 23–29.

SELECTING THE OPTIMAL COMMERCIAL DEPRESSANT

A. O. Novopashin, Y. P. Morozova

Scientific supervisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina

Language advisor – expert Y. P. Morozova

National research Tomsk polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin

Avenue, aon6@tpu.ru

Diesel fuel (DF) is widely distributed in the territory of the Russian Federation and it is used as fuel for various types of transport and technic. In regions of the country with colder climates, DF is necessary

for the stable engines with low-temperature properties, which correspond to the data presented in [1]. The most effective and cost-efficient way to achieve these properties is adding depressant additives to

the fuel composition. However, different depressant have different effects on the low-temperature properties of DF, which is related to the composition of the fuel itself or the depressant and the specific way in which the components in it interact. As a result, it is necessary to choose the optimal depressant for a particular DF sample.

The purpose of this work is to select the optimal commercial depressant for the DF sample under study.

During this work, mixtures of the DF samples were prepared with the addition of various commercial depressants. The concentration of the depressants corresponds to the manufacturer's recommendations (Table 1).

Next, the cold filter plugging point (CFPP) of the original sample of DF and the resulting mixtures was determined. CFPP was determined according

to the methodology described in [2]. The resulting data are shown in the Table 2.

Based on the Table 2, it can be seen that the CFPP of the DF sample corresponds to the summer grade of commercial DF, according to [1]. When depressant R1 was added, the DF grade not change. When depressants B1, C1, M1 and X were added to the DF sample, an improvement in CFPP observed, which increase in the DF grade from summer to off-season. When depressants D1, T1 and V were added to the DF sample, an improvement in CFPP observed, which increase in the DF grade from summer to winter.

Thus, it can be concluded that the D1 depressant gives the most significant improvement in the CFPP value, as the change in the CFPP relative to the sample of DF without depressant is 20 °C. And the lowest efficiency is for depressant R1 (change in CFPP is 4 °C).

Table 1. Recommended depressant concentrations

Depressant marking	Depressant concentration, ml (per 100 ml of fuel)
B1	0.46
C1	0.20
D1	0.62
M1	0.34
R1	0.10
T1	0.38
V	0.20
X	0.54

Table 2. CFPP of the DF sample and its mixtures with depressant

DF and its mixtures	CFPP, °C
Without depressant	–10
B1	–20
C1	–19
D1	–30
M1	–23
R1	–14
T1	–29
V	–25
X	–21

References

1. USS 305-2013. Diesel fuel. Technical conditions. [Electronic resource] – URL: <https://internet-law.ru/gosts/gost/56269/> – Date application 12.02.2024.
2. USS EN 116- 2013. Diesel domestic heating fuels. Test method of determination of plugging point. [Electronic resource] – URL: <http://docs.cntd.ru/document/1200107899> – Date application 12.02.2024.

COMPOSITIONAL AND STRUCTURAL ANALYSIS OF OILFIELD DEMULSIFIERS USING IR AND NMR SPECTROSCOPY

K. Kh. Pappel^{1,2}, A. R. Rakitin¹

Research advisor – Professor E. N. Ivashkina²

¹Tomsk Research and Design Institute for Oil and Gas JSC

634027, Tomsk, 72 Mira av.

nipineft@tomsknpi.ru

²Tomsk Polytechnic University

634050, Tomsk, 30 Lenina av.

tpu@tpu.ru

Water injection is currently implemented in most oilfields for reservoir pressure maintenance. Well fluid represents stable water-oil emulsion formed under the influence of natural surfactants contained in crude. Water separation costs comprise a large part of operating expenses for bringing produced hydrocarbons to export quality. Emulsion breaking is achieved by gravity separation and heat treatment coupled with the use of specialty chemicals – demulsifiers.

Compositional analysis is not part of the current testing protocols in operator companies for this group of oilfield chemicals, necessitating massive and laborious performance evaluations during contracting procedures. Knowledge of the chemical nature of demulsifier active components together with field application history would allow to narrow down the list of potential candidates by excluding inherently incompatible and identical products. Also important is development of robust analytical techniques for on-site quality control of commercial demulsifier batches.

This work reports the results of infrared (IR) and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) studies of the chemical composition and molecular structure of nearly 50 oilfield demulsifiers typically available from domestic suppliers.

Absorption infrared spectra were acquired in the range of 4000–650 cm⁻¹ at 4 cm⁻¹ resolution by averaging over 4/64 scans on Thermo Nicolet iS5 FTIR equipped with ZnSe ATR accessory. ¹³C NMR spectra were obtained in CDCl₃ on 400 MHz Bruker Avance III. Resonance positions were measured relative to residual chloroform peak.

Commercial chemicals for immediate field application are composed of the active base respon-

sible for phase separation quality and the solvent ensuring necessary end user specifications (freezing point, pumpability, corrosivity, etc.). Demulsifier active bases were prepared by air drying at 105 °C for 2–4 hrs. Methanol-water and/or toluene mixtures were found to act as the solvent in 90 % of the samples under study; several chemicals used practically neat methanol, toluene or o-xylene.

According to the IR spectra the principal active base component of the demulsifiers were ethylene oxide-propylene oxide (EO-PO) copolymers. Olefin oxide units form polymer chains containing hydrophilic (EO)_n and hydrophobic (PO)_n blocks whose ratio determines polymer solubility in water and oil phases as well as interfacial tension.

In order to separate EO and PO contributions 3000–2800 cm⁻¹ C–H stretching vibration region was deconvoluted with the help of five Lorentzian functions [1]. The sum of CH₂ groups in both unit types is proportional to the peak magnitude at 2865 cm⁻¹ while the peak at 2969 cm⁻¹ corresponds to PO's CH₃ groups. Relative EO fraction in the copolymer is given by the peak height ratio A₂₈₆₅(CH₂)/A₂₉₆₉(CH₃). Transition from relative to absolute units was afforded by ¹³C NMR spectra of selected active bases. Mass fraction of ethylene oxide was found to be in linear correlation with A₂₈₆₅(CH₂)/A₂₉₆₉(CH₃) from the IR measurements and vary between 3 % and 46 % with an average of 23 %.

ATR IR method is easy to use with minimal sample preparation. In addition to EO/PO percentages in the polymer infrared spectra provide information on terminal hydroxyl concentration, subsidiary surfactants and solvent nature, all of which critically affect demulsifier efficiency and process parameters.

References

1. Stevanović Je., Rakitin A.R., Stojanović K. *Correlation between the Stretching Vibrations of Aliphatic Groups and the Structural and Geochemical Properties of Crude Oils of the Same*

Genetic Type Using the Case of the Turija-Sever Oil Field, Pannonian Basin // Neftekhimiya. – 2021. – Vol. 61. – № 5. – P. 620–631.

SLUDGE LIGNIN RECYCLING IN THE ENVIRONMENT OF HIGH-FREQUENCY PLASMA

V. I. Rastorguev, I. Yu. Novoselov
Supervisor – Assistant Professor I. Yu. Novoselov

National Research Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050
vir12@tpu.ru

Plasma gasification technology offers a potential solution for repurposing sludge lignin. By subjecting the waste to high temperatures in a controlled environment, it can be converted into syngas, a valuable fuel source. This process not only reduces the volume of waste but also provides a sustainable energy alternative. Additionally, plasma gasification can help address the challenge of carbon-heavy industrial waste by converting it into useful materials. By utilizing this technology, industries can reduce their environmental impact and work towards a more circular economy model. Further research and development in plasma gasification technology are necessary to optimize its effectiveness in handling sludge lignin and other industrial wastes. Collaborations between researchers, industries, and policymakers can help accelerate the adoption of this technology and drive sustainable waste management practices.

This study is centered on investigating techniques for plasma treatment of sludge lignin with a high-frequency torch discharge. The goals involve finding the optimal water-organic mixture, running thermodynamic simulations, evaluating the results, and suggesting ways to apply the process.

Significant energy savings can be achieved by using plasma treatment to convert sludge lignin into combustible water-organic compositions (WOC). The key factor for determining the combustibility of these mixtures is their adiabatic combustion temperature T_{ad} [1]. Recent studies have shown that the complete and efficient combustion of liquid combustible waste from specific organic materials occurs in chambers with minimal heat loss at T_{ad} more than 1200 °C. This temperature is crucial

and sufficient for the self-sustaining incineration of waste [2].

Sludge lignin typically has a solids content of about 10 %. Following our analysis, we propose using a mixture of water and sludge lignin in a ratio of 70 % water to 30 % sludge lignin. The energy consumption for reprocessing this WOC is estimated to be around 20 MJ/kg, resulting in the potential generation of 2 MW/h • t of thermal energy through plasma treatment.

To identify the combinations of gases and condensed materials produced when WOC is processed using plasma, the calculations were done. This assessment was carried out at standard atmospheric conditions over a wide range of temperatures (up to 5000 K). The simulation was based on the standard chemical composition of sludge lignin, as indicated by its stoichiometric formula.

At a plasma temperature of 3200 K and a high air mass fraction of 89 %, the primary gases generated are nitrogen oxide, carbon dioxide and water vapor. Additionally, solid compounds such as silicon (IV, VI) dioxides and calcium titanate, which likely originate from impurities in the process, as well as carbon (soot) are also produced. The findings indicate that operating with such a high air plasma coolant mass fraction may not be the most efficient approach.

Raising the air mass fraction from 89 % to 90 % leads to the removal of soot in the outcome obtained from plasma reprocessing sludge lignin in air plasma. The lack of soot and low levels of carbon and nitrogen monoxides indicate that the plasma reprocessing of sludge lignin as WOC is working effectively.

References

1. Novoselov I.Yu., Podgornaya O.D., Shlotgauer E.E., Karengin A.G., Kokarev G.G. Plasma utilization and magnetic separation of modeling waste from spent nuclear fuel reprocessing // *Russian Physics Journal*. – 2014. – Vol. 57. – Iss. 2/2. – P. 26–30 [In Russ.].
2. Bernadiner M.N., Shurygin A.P. Fire processing and disposal of industrial waste. – M. : Chemistry Pub., 1990. – 304 p [In Russ.].

STUDY OF SILK WASTE POLYMERS AND THEIR SORPTION PROPERTIES THROUGH IMMOBILIZATION

S. F. Samandarova

Candidate of chemical sciences, Associate professor M. M. Boltaeva

Urganch State University

Urganch, Republic of Uzbekistan

caribibi.samandarova.92@mail.ru

Silk cocoon is the main ingredient in silk production all over the world. Silk is one of the most expensive natural fibers. It is produced by cocoons. Every year, 400,000 tons of silk are produced worldwide for the textile industry and medicine [1]. In the world, silk fiber is used mainly for the preparation of various materials for the fields of medicine, pharmaceuticals, and cosmetics, and a number of scientific studies are being conducted to create various samples of sorbents for the use of silk fiber waste for technical purposes. About 11 million tons of silk waste are produced worldwide every year. In the production of silk, up to 30 % of unusable silk fiber waste is generated for the textile industry, and this waste does not differ in chemical composition from silk fiber [2–3]. One of the two important proteins in silk fiber is fibroin and sericin. The raw silk fiber that forms the silk cocoon consists of fibroin (75–83 %) and sericin (17–25 %). Fibroin diameter is from 10 to 25 μm and is covered with sericin, which acts as a glue. Silk fibroin fibers are composed of two proteins that exist in a 1:1 ratio and are connected by one disulfide bond [1–4–5]. Silk fibroin is mainly composed of serine (12 %), alanine (30 %) and glycine (43 %) and other amino acid sequences [6–7].

Today, as a result of the continuous development of production, the amount of heavy metal ions

in the soil and water is increasing as a result of the discharge of polluted wastewater from enterprises and factories. This has a negative impact on nature. From this point of view, using the sorption properties of natural polymers and immobilizing organic reagents on fiber, determining the minimum amount of heavy metal ions is one of the urgent problems.

Material and methods. Fibroin fiber obtained from silk fiber waste was used in the research and its sorption property was studied. Their sorption properties were analyzed by using samples of fibroin fiber activated in different conditions in immobilization processes of organic reagents. The table below shows the optimal conditions for immobilization of organic reagents R1 and R2 with different samples of fibroin obtained from silk fiber waste.

Results and conclusions: Fibroin obtained from silk waste was activated under various conditions and their sorption properties were studied. This was determined using organic reagents R1 and R2. Both organic reagents were found to exhibit high sorption properties to fibroin obtained from silk fiber waste treated under acidic conditions. Our further work continues to determine the minimum amount of Pb^{2+} ions and other heavy metal ions in the samples taken.

Table 1

№	The name of the sorbent	Activated method	pH environment	Organic reagents	
				R ₁ (Immobilization) %	R ₂ (Immobilization) %
1	Fibroin	Simple	7.2–8	–	1.449
2		Acidic	5.8–7	94.8	86
3		Alkaline	7.3–8.9	–	–

References

1. Vepari C., Kaplan D.L. *Silk as a biomaterial // Prog. Polym. Sci.* – 2007. – 32. – 991–1007.
2. Restrepo-Osorio A., Alvarez-López C., Pelaez D. and Rojas O., *Fibroina de la fibroina de seda obtenida a partir de capullos y subproductos fibrosos // Proceedings of the VII Congreso International CIM 2013.* – 2013.
3. Muruges K. Babu. *Silk: Processing, Properties and Applications.* – Woodhead Publishing. Association with Textile Institute. – 2013.
4. Puppi D., Chiellini F., Piras A.M., Chiellini E. *Polymeric materials for bone and cartilage repair // Prog. Polym. Sci.* – 2010. – 35. – 403–440.

5. Sionkovska A., Grabska S., Lewandowska K., Andjczyk A. Polymer films based on silk fibroin and collagen – physicochemical properties // *Mol. Christ t.* – 2016. – 640. – 13–20.
6. Sangkert S., Mizan J., Kamonmattayaqul S., Chai W.L. Collagen/decellularized for bone tissue engineering in cleft palate Pulp-modified silk fibroin scaffolds: morphological structures and biofunctions // *Mater. Sci. Most. C.* – 2016. – 58. – 1138–1149.
7. Hashimoto T., Taniguchi Y., Kameda T., Tamada Y., Kurosu H. Properties and protein content of silk fibroin molecules in autoclaved fabrics changes // *Polym. Degrade. Stab.* – 2015. – 112. – 20–26.

MODIFICATION OF ZEOLITE CATALYST WITH NICKEL AND ZINC SALTS FOR PROCESSING OF NATURAL GAS LIQUIDS

A. V. Saprygina, A. A. Altynov

Scientific supervisor – engineer of Research School of Chemistry & Applied Biomedical Sciences A. A. Altynov

Linguist – engineer of Research School of Chemistry & Applied Biomedical Sciences A. A. Altynov

National research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, Lenina avenue, 30
avs303@tpu.ru

In the modern world, against the backdrop of new ecological standards, oil refining with minimal energy consumption and emissions into the atmosphere comes to the fore. Zeolites have high activity, so they are used as catalysts, and by modifying zeolites, their properties can be changed to obtain the desired products.

This work, describes the process of modifying zeolite catalysts with nickel and zinc salts used for processing natural gas liquids to motor gasoline.

For modification zeolite catalyst was used that was previously dispersed to practical size of 0.5–1.0 mm.

1. Modification zeolite catalyst with nickel salt $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

The ratio of zeolite catalyst and solution used in the work was: per 100 g of catalyst 170 ml of salt solution according to [1], the concentration of the salt solution is 1 wt. %. To process the solution, the zeolite was placed on a mixing device for 5 hours, after which it was filtered, washed with hot distilled water and left overnight. The next day, the zeolite was dried for 2 hours at a temperature of 80 °C, and calcined at a temperature of 350 °C for 4 hours.

The catalyst treated with nickel salt is most active in the hydrogenation reactions of unsaturated, aromatic and carbonyl compounds. Nickel included in the impregnation increases the activity of the catalyst in dewaxing reactions.

2. Modification of the zeolite catalyst with zinc salt ZnF_2

The ratio of zeolite catalyst and solution used in the work was: 100 g of catalyst per 500 ml of solution, according to [2].

At the first stage, the zeolite was treated for 1 hour with an aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ salt with a concentration of 0.1 M at a temperature of 80 °C. At this stage, ion exchange takes place, during which the Zn^{2+} cation is incorporated into the zeolite crystal lattice. After ion exchange, the zeolite was washed and decanted.

At the second stage, the zinc form of the zeolite was impregnated with a solution of NH_4F salt, at a concentration of 1.0 M, the impregnation was carried out at a temperature of 80 °C for 1 hour. Fluorine ions contribute to the retention of zinc ions, forming an insoluble compound ZnF_2 on the surface of the zeolite.

In the third step, the zeolite catalyst was decanted and washed. Dried at a temperature of 120 °C for 6 hours, then calcined at 600 °C for 6 hours.

The zeolite catalyst treated with ZnF_2 salt does not require hydrogen treatment for the dewaxing process, which significantly reduces the hazard and production costs. The stability of the catalyst depends primarily on the state of the zeolite crystals outer surface; the presence of an insoluble compound on the surface reduces the rate of petroleum coke formation.

Summary, in the work, a zeolite catalyst was modified with $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and ZnF_2 salts for processing natural gas liquids in order to obtain components of motor gasoline.

References

1. Doroshenko A.A., Utemov A.V., Semikin K.V. Zeolite-containing catalysts modified with Ni for the alkylation of isobutane with olefins // St. Petersburg State Technological Institute. – 28 p.
2. Pat. 2017107255 RF IPC B01J 29/40 C10G 11/05. Zeolite catalyst and method of hydrogen-free dewaxing of hydrocarbon raw materials using it / Ponomarev A.B.; Patent owner: Federal State Budgetary Institution of Science Institute of Organoelement Compounds named after. A.N. Nesmeyanov of the Russian Academy of Sciences (INEOS RAS); appl. 2017.03.06; publ. 2018.03.22.

CYTOTOXIC COPPER (II) COMPLEXES WITH DIPHENYLPHOSPHINIC ACID AND 1,10-PHENANTHROLINE / 2,2'-BIPYRIDINE DERIVATIVES

P. E. Savinykh^{1,2}

Scientific supervisor – PhD, researcher Yu. A. Golubeva^{1,2,3}

Linguistic advisor – PhD, researcher Yu. A. Golubeva^{1,2,3}

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS
630090, Russia, Novosibirsk, 3 Academic Lavrentiev Avenue

²Novosibirsk State University
630090, Russia, Novosibirsk, 1 Pirogov Street

³Institute of Molecular Biology and Biophysics, Federal Research Center of
Fundamental and Translational Medicine (IMBB FRC FTM)
630060, Russia, Novosibirsk, 2/12 Timakova Street
p.savinykh@g.nsu.ru

The search of new drugs for oncotherapy remains one of the main problems of modern medicine. Since metal-based clinically approved drugs (cisplatin and its derivatives) possess severe side effects and chemotherapy resistance, the development of less toxic anticancer medications based on biologically relevant metals is of great interest. Copper, one of the first-row transition metals, is involved in a variety of fundamental biological processes [1] and has been acknowledged as a limiting factor for multiple aspects of cancer progression (growth, angiogenesis, metastasis) [2]. Currently, many cytotoxic copper complexes with various N-, O-, S-donor ligands have been synthesized, and one of the compounds (Casiopeína III ia – [Cu(4,4'-dimethylbipyridine)(acac)]NO₃) registered as Mark Title Casiopeínas® has even reached the clinical phase I [3]. In view of this, the research into preparation and investigation of 1,10-phenanthroline / 2,2'-bipyridine based copper (II) complexes has been quite active recently.

In the present study, six mixed-ligand copper (II) complexes with diphenylphosphinic acid (HL) and 1,10-phenanthroline or 2,2'-bipyridine derivatives (L^{N-N}), namely, 1,10-phenanthroline (*phen*), 4,7-dimethyl-1,10-phenanthroline (*dmpen*), 5-chloro-1,10-phenanthroline (*Cl-phen*), 2,2'-bipyridine (*bipy*) and 4,4'-dimethyl-2,2'-bipyridine (*dmbipy*) were synthesized. The use of

diphenylphosphinic acid, bioisostere of carboxylic acids, as a secondary ligand was supposed to alter physical properties of the complexes and improve their cytotoxic activity and selectivity. The basis of the synthesis method was to dissolve the sample of the corresponding phenanthroline or bipyridine derivative in ethyl or isopropyl alcohol with the further addition of copper (II) acetate monohydrate and HL samples.

The composition and structures of the complexes were established using physicochemical methods: CHN, thermogravimetric, powder X-ray diffraction and single-crystal X-ray diffraction analysis, EPR and IR-spectroscopy. In most of the experiments the composition of mixed-ligand copper (II) complexes can be described by the general formula [Cu(L^{N-N})(H₂O)L₂]. Phenanthroline and bipyridine derivatives have been shown to be chelating agents in these complexes, while anion of diphenylphosphinic acid exhibits monodentate coordination.

The cytotoxicity of the complexes and ligands was investigated against cancer (Hep2, HepG2) and non-cancerous (MRC5) cell lines by Hoechst 33342/propidium iodide fluorescent dyes staining in 0,1–100 μM concentration range. The complexes possess significant cytotoxic activity comparable to that of cisplatin.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project № 20-73-10207).

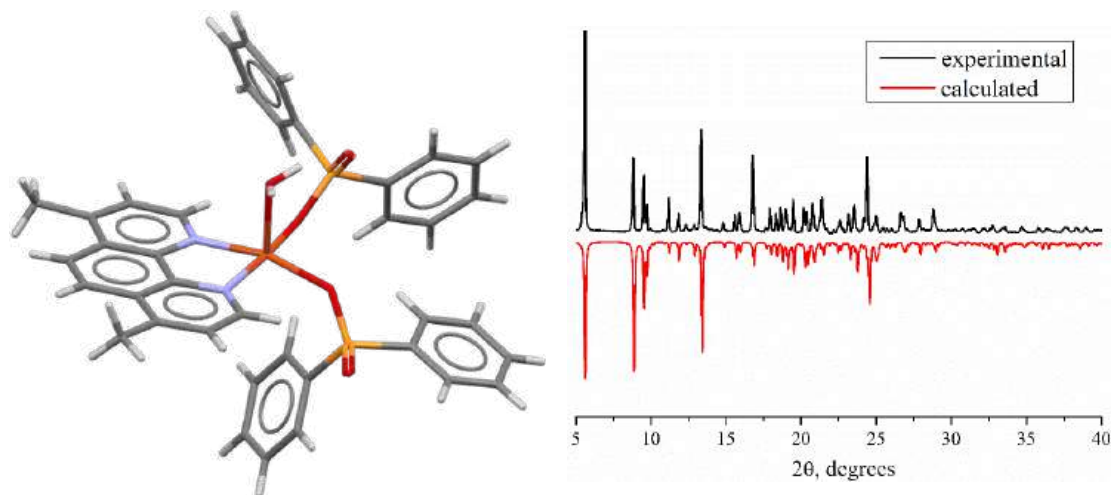


Fig. 1. Crystal structure of $[Cu(dmphen)(H_2O)L_2]$ and its X-ray powder pattern

References

1. Gielen M., Tiekink E.R.T. *Metallotherapeutic Drugs and Metal-Based Diagnostic Agents (The Use of Metals in Medicine)*. – Wiley, 2005. – 598 p.
2. Shanbhag V.C., Gudekar N., Jasmer K., Papa-georgiou C., Singh K., Petris M.J. // *Biochim. Biophys. Acta.* – 2021. – V. 1868. – № 2. – P. 118893.
3. Aguilar-Jiménez Z., González-Ballesteros M., Dávila-Manzanilla S. G., Espinoza-Guillén A., Ruiz-Azuara L. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2022. – V. 23. – № 21. – P. 12756.

IMPROVING THE LOW-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIESEL FUEL BY ADDING A PETROLEUM RESINS

S. E. Shafer, Y. P. Morozova

Scientific supervision – Ph.D., assistant professor M. V. Kirgina

Language advisor – expert Y. P. Morozova

National research Tomsk Polytechnic university

634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue

ses17@tpu.ru

According to statistical data presented in [1], there is an increase in consumption and production volumes of diesel fuel (DF) from 2017 to 2023. Nevertheless, the problem of increasing production volumes of low-solidification DF for the Arctic and Northern regions remains relevant. Taking into account the technological and economic aspects, the most suitable way to obtain low-solidification DF is the addition of depressant additives (depressants).

However, the use of depressants does not in all cases ensure the achievement of the necessary low-temperature properties of DF. Petroleum alcohol-benzene resins are natural depressants [2], therefore, when adding resins to DF, they are adsorbed on the primary centers of n-paraffin crystallization, due to which the growth rate of n-paraffin crystals significantly decreases. This, in turn, indi-

cates the possibility of their use in order to increase the effectiveness of depressants.

The work examines the low-temperature properties of mixtures of DF with the addition of petroleum alcohol-benzene resins (ABR) in concentrations: 0.0025; 0.005; 0.0100; 0.0005 % wt. The results are presented in the Figure.

According to the Figure, introducing resins in concentrations of 0.0100 and 0.0500 % wt. contributes to the deterioration of DF cloud point (Cp). The best depression of Cp is achieved when resins are introduced at a concentration of 0.0050 % wt. With an increase in the concentration of added resins, the pour point (Pp) of DF improves. The best depression of Pp is achieved when resins are introduced at a concentration of 0.0500 % wt. However, with increasing resin concentration, the cold filter plugging point (CFPP) of DF deteriorates. As a result of the

introduction of resins in various concentrations, the DF grade was lowered from the interseasonal (E) grade to the summer (S) grade [3].

The deterioration of Cp and CFPP with increasing concentration is due to the fact that petroleum resins have greater polarity than molecules of n-paraffins included in DF. Therefore, there is a synergy between the interaction of resin molecules and

n-paraffins, which accelerates the phase transition and the formation of crystals [2]. The improvement in Cp can be explained by the mechanism of interaction between resin molecules and n-paraffin molecules. Resins slow down the growth of n-paraffin crystals, as a result of which the fuel does not form framework structures longer and does not lose its mobility.

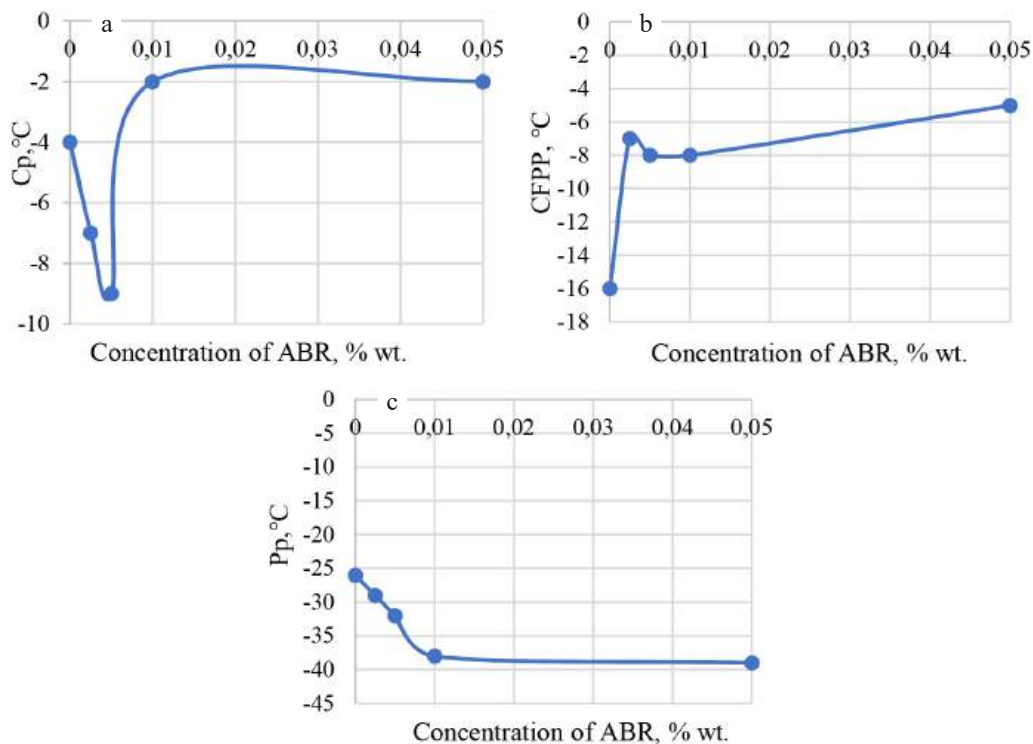


Fig. 1. Effect of additional concentrations of ABR on: a) C_p , b) $CFPP$, c) P_p

References

1. Rosstat: Federal State Statistics Service: [website]. – URL: <https://rosstat.gov.ru> (accessed: 10/23/2021). – Text: electronic.
2. Shafer S.E., Titaeva A.M., Efanova A.O., Morozova Y.P., Kirgina M.V. Increasing the effectiveness of depressor additives by adding petroleum resins // Oil refining and petrochemistry. Scientific and technical achievements and best practices. – 2023. – № 10. – P. 29–33.
3. USS305-2013 “Diesel fuel. Technical conditions (Reissue)” [Electronic resource]. Access mode: <http://docs.cntd.ru>.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF DICYCLOPENTADIENE WITH PERFLUOROPELARGONIC ACID

N. D. Shashkow

Scientific supervisor – Associate Professor Candidate of Chemical Sciences GCE ESNR A. A. Manankova

*National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, c. Tomsk, Lenin avenue, 30
nds13@tpu.ru*

Dicyclopentadiene (DCPD) is a byproduct of petroleum pyrolysis. DCPD can be used in polymer production for example for creating special weather and UV-light paint additives, resins and other chemical synthesis products [1, 2]. It became possible because its conjugate structure which contains two double bonds and because of that DCPD can create two active centers which can attach different types of radicals.

DCPD has two types of isomers endo- and exo-isomers due to their different structure, they have different reactivity [3]. Endo isomer because of its coordination has slower reaction speed than exo-isomer. But endo-DCPD when polymerized creates highly crystalline polymers while exo-DCPD polymers creates amorphous structured polymers but with significantly higher yield than endo-DCPD.

Products based on polydicyclopentadiene (PDCPD) are very useful material. PDCPD based materials has unique flexibility, excellent material strength and low weight in comparison to other large-tonnage products such as steel or polyvinylchloride etc. But main superiorities of PDCPD are high weather resistance, resistance to UV-light and mentioned earlier mechanical properties. Also, PDCPD has very high resistance to acids and alkalis and has wide working temperature range from –40 to 110 °C. And materials created using polydicyclopentadiene has excellent electrical insulation properties.

Polydicyclopentadiene has found its application in agriculture because it is not susceptible to rust and corrosion even when in contact with pesticides and fertilizers. Also because of its high chemical resistance it can be used in the production of chlorine bleaches and caustics for example caps of battery sections are made of PDCPD and create inert protective barrier for electrically conductive products. Elements made of polydicyclopentadiene are easy to paint and have a high-quality surface because of that PDCPD is used in the manufacture of some automotive parts.

Polymers with fluorinated compounds, due to their unique dielectric and antifriction properties and thermal resistance, are widely used in various industries such as electrical engineering, automotive, chemical industry [4] and construction. Fluorinated polymers can be used for covering solar panels, insulation of electrical appliances or new high-speed communication networks such as 5G. This was made possible due to the high mechanical and chemical resistance of fluorinated polymers, their low dielectric constant and dielectric loss.

Dicyclopentadiene Uni wise (China) was used in the work, the declared purity is 95 %. Old DCPD (DCPD considered old when 6 months gone after its synthesis or purification) purified from exo-DCPD and tarring products with high temperature in the inert atmosphere and addition of metallic sodium.

The purpose of the article was to investigate best conditions for the reaction of the interaction of DCPD with perfluoropelargonic acid, the effects of the changing of the ratio of reagents DCPD:PFPA, reaction temperature and its changing during the reaction, tarring of products with increasing temperature and reaction time.

The synthesis was carried out in a three-necked flask, in a water bath equipped with a magnetic stirrer and a thermometer when PFPA was sprinkled with liquid DCPD. The reaction is carried out with active stirring for four hours and normal atmospheric pressure. The ratio of DCPD:PFPA was 1:1 accordingly. When process is done, reaction mass stays for 1 day and then washed and neutralized with methanol [5]. Non reacted PFPA neutralized with solution of 5 % sodium bicarbonate and water to pH of the products in range from 5 to 7.

When product was washed without methanol, a settling mixture of solution and water with a small separation into different phases is obtained for further purification of the resulting product.

The product is a dark brown solid, soluble in dichloromethane.

References

1. Dyachkovskii F.S. *Visokomolekulyarnie soedineniya*. – Tomsk, 1969. – 3. – P. 543–547.
2. German D.U., Bondaletov V.G. *Tribologicheskie svoystva kauchksoderjashih kompositsionnih materialov na osnove polidiciklopentadiena* // Tver: Vestnik TvGY, 2018. – P. 77–82.
3. Zanchin G., Giuseppe L., Pierro I., Rapallo. A., Porzio W., Bertini F. Ricci G. *Addition Oligomerization of Dicyclopentadiene: Reactivity of Endo and Exo Isomers and Postmodification* // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2017.
4. Panshin U.A., Malkevich S.G., Dynaevskaya C.S. *Ftoroplasti*. – Khimiya, 1978. – 231.
5. Mamedov M.K., Makhmudova A.G., Rasulova R.A. // *Jurnal organicheskoi khimii*. – 2017. – 53. – 5. – P. 770–771.

THE IMPACT OF THE CO₂ CAPTURE PROCESS CONDITIONS ON THE RESOURCE EFFICIENCY OF TECHNOLOGY

L. A. Smetanina

Research advisor – Ph.D. in Engineering Science V. A. Kolmogorova

Joint Stock Company "Tomsk Petroleum Institute"

Tomsk

SmetaninaLA@tomsknpi.ru

In conformity to the climatic doctrine of the Russian Federation [1], it is planned to reach the balance between anthropogenic emissions of greenhouse gases and their absorption no later than 2060.

Up to date, at the domestic market there is no ready to acquire and industrial use CO₂ extraction technology from flue gases. In the design of a pilot plant, the issue of choosing the most effective CO₂ capture technology and the selection of optimal reaction conditions is of importance.

Previously, it was found that some features typical for the most common emissions' sources of oil and gas companies make chemical absorption the only accessible capture technology. At the same time, the displacement of the equilibrium of the absorption reaction occurs with a decrease in temperature and an increase in pressure. Flue gases' high

temperature ($T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) and low pressure ($P = 2.5\text{ kPa}$) impose significant restrictions on the CO₂ capture conditions and significantly complicate the process of CO₂ capture compared to the purification of natural-gas stripping.

The flue gases' pressure at the entrance to capture plant was determined on the basis that for gas stream it is necessary to overcome of hydraulic resistances in the scrubber and the absorber. Pressure was accepted equal to 130 kPa (Abs.). A further increase in the pressure of flue gases causes a significant increase in the energy consumption and a decrease in the resource efficiency of technology.

The optimal temperature determination was carried out at a gas stream's pressure at the entrance to the absorber equal to 120 kPa (Abs.), and the condition for 90 % of CO₂ extraction. The considered

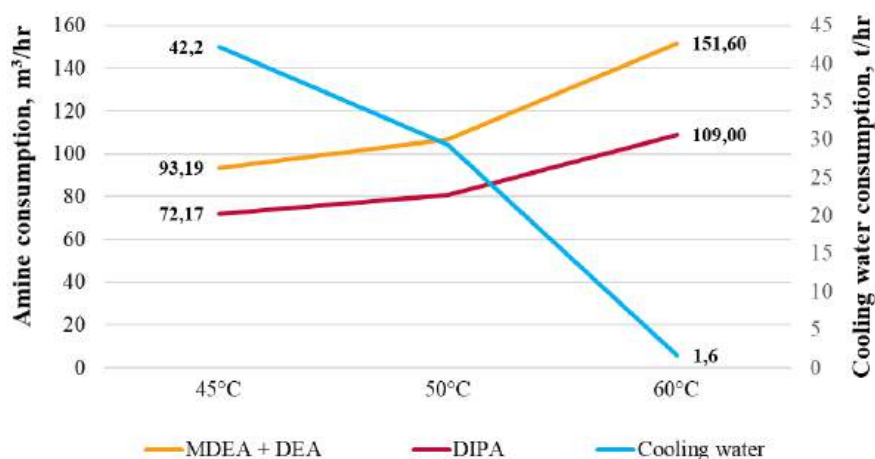


Fig. 1. The impact of capture temperature on the amine consumption and cooling water consumption

temperature range was +45 ... +60 °C, because of the fact, that in order to further cooling of the flue gas flow, it is necessary to reduce the temperature of the cooling water to values not exceeding +30 °C, which is difficult in case of air-cooling technology, specifically in the summer time.

As a result of the CO₂ capture process simulation in Aspen HYSYS software, two facts were established. On the one hand, the higher the flue gas temperature, the greater the amine consumption required for efficient CO₂ capture. On the other hand, a decrease in the temperature leads to an increase in the cooling water consumption. The results of simulation are shown in Figure 1.

References

1. RF Presidential Decree №.812 dated October 26, 2023 On the passage of the climate doctrine of the Russian Federation. – 2023. – 22 p.

PRODUCTION OF PETROLEUM HYDROCARBONS BY HYDROREFINING OF VEGETABLE OIL

D. V. Sosnina, I. A. Bogdanov, A. A. Altynov
Scientific supervisor – assistant I. A. Bogdanov
Linguist – assistant I. A. Bogdanov

Tomsk Polytechnic University
Russia, Tomsk, Lenin Ave., 30
dariasosna@mail.ru

Currently, there is significant growth and continuous development of the transport system, which, in turn, causes great demand for commercial motor fuels and their components.

An increase in the consumption of motor fuels entails a reduction in oil reserves, which is the feedstock for their production. There is a decrease in the quality of extracted petroleum feedstock, as well as an increase in capital and operating costs for its production and processing.

In addition, active mining of natural minerals has a negative impact on the environment.

In this regard, research aimed at creating technologies for producing various types of fuel from renewable feedstock is becoming relevant [1].

One of these areas of research is the production of fuel hydrocarbons from vegetable oils [2].

This work shows the fundamental possibility of obtaining petroleum hydrocarbons by processing vegetable oils, such as sunflower (SO), corn (CO) and rapeseed (RO), on a hydrotreating catalyst at the following technological parameters: temperature

Since amine solutions are characterized by a higher cost compared to cooling water, for choosing the optimal capture temperature the absorbent consumption factor was taken into account.

It is also known that in case of high temperature, the rate of amine's degradation increases, which also leads to a decrease in energy efficiency.

Thus, it was established that the optimal CO₂ capture conditions, providing a sufficient degree of extraction with minimal power consumption and amine consumption, are T = 45 °C and P = 130 kPa (Abs.).

375 °C, pressure 7 MPa, volumetric feed rate raw materials 1 h⁻¹, hydrogen consumption 30 ml/min.

The possibility of obtaining fuel hydrocarbons from vegetable oils is confirmed by determining the composition of catalytic processing products using chromatography-mass spectrometry (table).

As can be seen, a large share in the composition of processed products is accounted by n-paraffins, as well as unreacted and partially reacted fatty acids, which are part of vegetable oils. In addition, a small content of iso-paraffins and olefins was found in the obtained products.

Table 1. Group hydrocarbon composition of the catalytic processing product

Group	Content in the product, % wt.		
	P _{RO}	P _{SO}	P _{CO}
N-paraffins	43.33	40.47	40.40
Iso-paraffins	3.18	5.47	4.08
Olefins	5.38	1.55	1.36
Organic acids	32.37	36.58	42.17

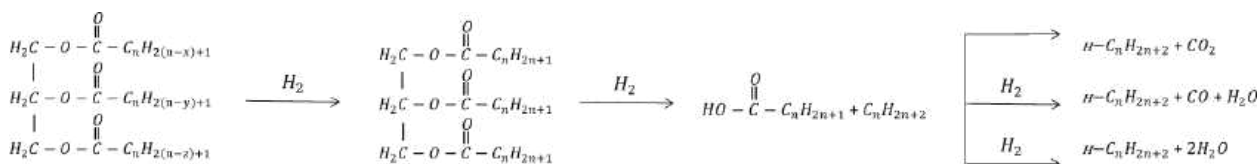


Fig. 1. Mechanism of vegetable oils conversion on a hydrotreating catalyst

The obtained results are consistent with the mechanism of vegetable oils conversion on hydrotreating catalysts (figure).

Fatty acids that make up vegetable oils are first hydrogenated during hydrotreating and then undergo thermal decomposition reactions to form predominantly monobasic fatty acids. The resulting monobasic acids, in turn, undergo decarbonization, decarboxylation, and hydrodeoxygenation reac-

tions, resulting in the formation of long-chain n-paraffins. Long-chain n-paraffins undergo cracking reactions, which result in the formation of n-paraffins with a shorter hydrocarbon chain length.

Thus, the work shows the possibility of obtaining fuel hydrocarbons from vegetable oils, in particular, long-chain n-paraffins, which can be used as raw materials for the production of commercial fuels.

References

1. Vertakova Yu.V. *Alternative energy. Development of a green economy in the energy sector // Energy security: collection of articles. scientific Articles II Int. youth Congr. (Kursk, November 28-29, 2017). – Kursk : University Book, 2017. – P. 24–26.*
2. Berenblum A.S., Podoplelova T.A., Shamsiev R.S., Katsman E.A., Danyushevsky V.Ya., Flid V.R. *Catalytic chemistry of producing hydrocarbon fuels from vegetable oils and fats // Catalysis in industry. – 2012. – № 3. – P. 84–91.*

RESEARCH OF YTTRIUM OXIDE POWDER SYNTHESIZED IN PLASMA FROM NITRIC ACID SOLUTION WITH ADDED ORGANIC COMPONENT

A. E. Tikhonov, I. Yu. Novoselov
 Supervisor – Assistant Professor I. Yu. Novoselov
 National Research Tomsk Polytechnic University
 Russia, Tomsk, Lenin Ave, 30, 634050
 aet13@tpu.ru

A key focus of materials science is the technologies producing different nanopowders. Such materials have unique properties. Yttria, commonly applied in different ways, offers high light transmission, melting temperature, thermal stability, and mechanical properties when incorporated into ceramics [1].

There are some methods for producing nano-sized oxides – laser, chemical, hydrothermal, and sol-gel. All these methods have drawbacks (e. g. multi-stage, time-consuming, non-uniform phase distribution).

Therefore, it is promising to apply gas-discharged plasma for synthesizing metal-oxide powders. It can help to eliminate drawbacks – reduce energy consumption, and boost productivity by in-

corporating an organic element (e. g. acetone) into the initial solutions.

The study determined the best ratios of acetone and yttrium nitrate $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ in water-organic nitrate solutions and identified optimal conditions to prevent the formation of unoxidized carbon in the final products, because of the acetone presence.

To carry out the experiments on plasmachemical synthesis some solutions were prepared. It was used the water yttrium nitrate solution of maximum concentration of salt. Then the organic component was added to create water-organic nitrate solution. Prepared solution was treated in gas-discharge plasma of air in accordance with calculated ratio. After solution dispersing, its heating, evaporation of water medium with salt crystallization the stage of thermolysis began. Desired component – yttria

is synthesized as the following stage. After plasma treatment the powder product was collected and prepared for the investigating.

The resulting oxide powder underwent various analyses for basic parameters assessment. All the analyses were done in the TPU Center for Nanotechnologies with the help of licensed and verified equipment (electronic microscopes, BET analyzer, etc.).

The results analysis reveals that the powder obtained is a cubic phase of yttrium oxide with no carbon impurities. It is composed of agglomerated particles with a rounded shape, ranging in size up to 70 nm with 30 % falling within the 40–49 nm range (Fig. 1).

The investigation showed:

- SSA of obtained material is 30 m²/g;
- particle size of 41 nm in average;

- organic component (acetone) increased 4-times of process productivity;
- acetone decreased 8-times of energy consumption for production of 1 kg of product.

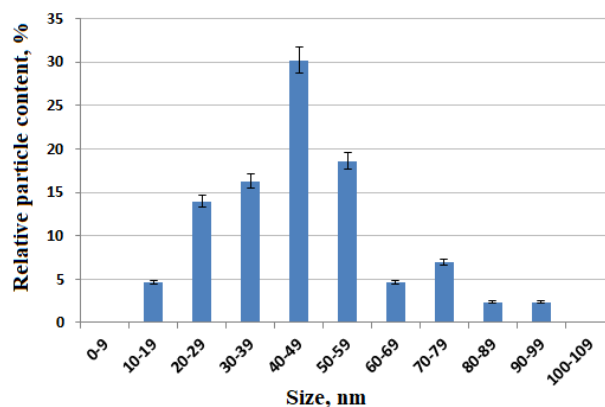


Fig. 1. Dependence of relative particle content on the powder size

References

1. Chen K., Peng J., Yin S., Guo S., Zhang L., Srinivasakannan C. Effect of temperature on the preparation of yttrium oxide in microwave field // *Journal of alloys and compounds*. – 2018. – Vol. 742. – P. 13–19.

INJECTION TEMPERATURE AS A FACTOR IN THE DEPRESSANT EFFECT OF PETROLEUM RESINS

A. M. Titaeva, K. M. Titaev

Scientific supervisor – Ph.D., Associate Professor of Division for Chemical Engineering M. V. Kirgina
Linguist – Ph.D. student A. M. Titaeva

National Research Tomsk Polytechnic University
kmt5@tpu.ru

The addition of petroleum resins to diesel fuel (DF) improves its low-temperature properties due to changes in the structure and chemical properties when mixed. The observed effect depends on the composition of the fuel, the composition and type of petroleum resins, as well as the temperature at which petroleum resins are introduced into the DF.

The object of study in this work is a sample of straight-run DF and benzene resins, as well as mixtures of a sample of straight-run DF and benzene resins in concentrations of 0.0025; 0.0050; 0.0100; 0.0250 and 0.0500 % wt., prepared at resin injection temperatures of 55 and 80 °C.

The DF sample was thermostated in a liquid thermostat for 30 minutes to a given temperature. Then petroleum resins were added to the sample

in the studied concentrations and the mixture was stirred. The resulting mixture was cooled to room temperature and left for 24 hours. Then the low-temperature properties were determined.

Cloud point (Cp), Cold Filter Plugging Point (CFPP) and Pour point (Pp) determined according to the method presented in [1–3].

Table 1 presents the results of the low-temperature properties of the studied DF sample.

According to the requirements of the standard [4], for low temperature properties of DF sample does not match any brand (sub standard fuel).

Table 2 shows the effect of the temperature at which benzene resins are introduced into DF on its low-temperature properties at different injection temperatures.

As can be seen from the data presented in Table 2, injection of benzene resin at a temperature of 55 °C negatively affects Cp, while the injection of benzene resins at a temperature of 80 °C improves Cp ($\Delta C_p = 1$ °C).

Injection of BR at temperatures 55 and 80 °C improves Pp ($\Delta P_p = 1-5$ °C). Introduction of BS at a temperature of 55 °C has no effect on the CFPP of the sample ($\Delta CFPP = 0$ °C), while at a temperature of 80 °C CFPP of the DF sample improves ($\Delta CFPP = 4$ °C).

The revealed effect can be explained as follows: with increasing injection temperature, the solubility of petroleum resins improves, which leads to the formation of a larger number of micelles that

surround and modify n-paraffin crystals. Micelles formed by petroleum resins act as stabilizers by dispersing n-paraffin crystals in the fuel. The injection temperature affects the size and stability of the micelles. Higher temperatures can result in formation of smaller and more stable micelles, improving dispersion. In addition, the injection temperature affects the rate and extent of adsorption. Higher temperatures promote faster and more complete adsorption of petroleum resins on n-paraffin crystals.

Table 1. Low temperature properties of DF sample

Sample	Cp, °C	CFPP, °C	Pp, °C
DF	0	0	-8

Table 2. Results of a study of low-temperature properties of mixtures of DF with benzene resins at an injection temperature of 55 and 80 °C

Property	DF + benzene resins injection at 55 °C					DF + benzene resins injection at 80 °C				
	Concentration, % wt.									
	0.0025	0.0050	0.0100	0.0250	0.0500	0.0025	0.0050	0.0100	0.0250	0.0500
Cp	2	1	0	1	2	−1	−1	−2	−1	−1
CFPP	0	0	0	0	0	−3	−4	−4	−4	−4
Pp	−9	−14	−13	−13	−9	−13	−13	−14	−13	−13

References

1. GOST 5066-2018. Motor fuels. Methods for determining cloud point, onset of crystallization and crystallization. – Moscow : Standartinform, 2006. – 14 p.
2. GOST 20287-91. Petroleum products. Methods for determining flow and solidification temperatures. – Moscow : Standartinform, 2006. – 9 p.
3. GOST 22254-92. Diesel fuel. Method for determining the maximum filterability temperature on a cold filter. – Moscow : Standartinform, 1992. – 16 p.
4. GOST 305-2013. Diesel fuel. Technical specifications: interstate standard. – Moscow : Standartinform, 2015. – 23 p.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE COMPOSITION OF THE PRODUCTS OBTAINED BY PROCESSING STABLE GAS CONDENSATE ON ZEOLITE MODIFIED WITH NICKEL SALTS

O. M. Torchakova, A. A. Altynov, I. A. Bogdanov
Scientific supervisor – PhD, associate professor M. V. Kirgina
Linguistic advisor – assistant I. A. Bogdanov

National Research Tomsk Polytechnic University
634050, Russia, Tomsk, 30 Lenin Avenue
torchakova05@gmail.com

The rapid expansion of the car fleet worldwide requires a proportional increase in the production of motor fuel. One of the ways to solve this problem is to use stable gas condensate (SGC) as a blended component of commercial gasoline. However, the use of SGC without catalytic processing is limited

due to its operational characteristics, so the use and improvement of existing catalysts for SGC processing is an urgent task.

The purpose of this work was to process SGC on a zeolite catalyst of the ZSM-5 type modified

with nickel salts under conditions of varying the process temperature.

For modification, an industrial catalyst of the ZSM-5 type, brand KN-30, was used. The starting catalyst is granules that have been crushed and sorted by particle size using two sieves with opening sizes of 0.5 mm and 1.0 mm. The modifying component was a solution of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ salt. The solution concentration was 1 % wt. The initial catalyst was impregnated with a salt solution with constant stirring. The exposure time of the catalyst in the solution was 5 hours. Afterwards, the catalyst was dried at a temperature of 80 °C for 2 hours. The final stage was calcination of the catalyst in a muffle furnace at a temperature of 350 °C for 4 hours.

For catalytic processing, SGC was used, obtained as a by-product of natural gas treatment at one of the fields in the Tomsk region. The technological parameters of the process are similar to the parameters under conditions of varying temperature given in [1].

The products of the processing of SGC and the initial SGC were analyzed by gas-liquid chromatography on a «Chromatec Crystal 5000» chromatograph with a built-in software product Chromatec Analyst, which is used to process chromatograms.

The results of determining the hydrocarbon group composition of feedstock and processed products under varying process temperatures are presented in Table.

The table results show that the composition of processed products has a non-linear dependence on the process temperature. By studying the effect

of process temperature on the composition of processed products, the researchers [1] found that an increase in temperature leads to a decrease in the content of n-paraffins and isoparaffins, and an increase in the proportion of arenes and olefins. In this work, it is observed that the addition of a nickel-containing component leads to the appearance of a maximum and minimum content of components. The lowest content of n-paraffins is achieved at a process temperature of 400 °C (by 18.468 % vol.), the smallest reduction in the content of isoparaffins is achieved at temperatures of 400 and 425 °C (by 6.686 and 6.662 % vol., respectively). Compared to the feedstock, the naphthenes content is reduced, but a further increase in temperature has little effect. The smallest increase in olefin content is observed at a temperature of 400 °C. Modification of the zeolite catalyst helps to increase the content of arenes. The highest content increase (by 35.490 % vol.) is observed at a process temperature of 400 °C. Thus, the composition of the processing products on a zeolite catalyst modified with nickel salts depends on the process temperature. The best results are achieved at a process temperature of 400 °C, since the most valuable components of gasoline are formed. These patterns can be explained by the fact that nickel-containing centers intensify the hydrogenation-dehydrogenation reactions, and an increase in temperature accelerates the reactions, but at higher temperatures the equilibrium is disturbed and deactivation of the catalyst occurs as a result of coking.

Table 1. Hydrocarbon composition of SGC and its processing products on a zeolite catalyst modified with nickel salts

Substances content	Feedstock	Process temperature, °C		
		375	400	425
	% vol.			
N-paraffins	40.960	28.818	22.492	24.293
Isoparaffins	37.736	22.639	31.050	31.074
Aromatic hydrocarbons	1.073	25.307	36.563	28.623
<i>including benzene</i>	<i>0.137</i>	<i>0.063</i>	<i>3.263</i>	<i>0.000</i>
Naphthenes	19.551	16.559	7.724	6.448
Olefins	0.681	6.679	2.170	9.563

References

1. Bogdanov I.A., Altynov A.A., Mardanov K.E., Kirgina M.V. // *Polzunovskiy vestnik*, 2020. – № 3. P. 60–65.

Секция 8

Химическая технология полимерных материалов

4D-ПЕЧАТЬ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ

Б. Ч. Холхоев¹, К. Н. Бардакова^{2,3}, З. А. Матвеев¹, А. Н. Никишина¹,
П. С. Тимашев^{2,3}, В. Ф. Бурдуковский¹

¹Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

²Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН
108840, Россия, Троицк, Москва, ул. Пионерская, 2

³Институт регенеративной медицины, Первый Московский государственный медицинский
университет
119991, Россия, Москва, ул. Трубецкая, 8-2

4D-печать – относительно новое направление развития аддитивных технологий формирования трехмерных структур на основе полимеров с эффектом памяти формы (ЭПФ). Однако большинство известных в настоящее время полимеров с ЭПФ для 4D-печати обладают недостаточными эксплуатационными характеристиками, что существенно ограничивает потенциальные области их применения (например, в авиакосмической отрасли).

В докладе будут представлены результаты работы нашего коллектива в области разработки новых фоточувствительных композиций на основе линейных ароматических гетероцепных полимеров (ароматические полиамиды, полибензимидазолы, полиимиды). В результа-

те УФ-инициированной фотополимеризации в процессе LCD 4D-печати происходит быстрое отверждение композиций с образованием материалов, которые характеризуются превосходной механической прочностью (до 140 МПа) и высокой термостойкостью ($> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$). Кроме того, структуры на основе полученных материалов демонстрируют ЭПФ при температуре $> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, а R_g и R_f составляют $> 99\%$.

Благодаря набору хороших эксплуатационных характеристик разработанные материалы с ЭПФ имеют большой потенциал практического применения в различных высокотехнологичных отраслях.

Работа выполнена при поддержке РНФ в рамках проекта № 22-73-10011.

ПАВ-ПОЛИМЕРНЫЙ СОСТАВ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОЙ ИЗОЛЯЦИИ ВОДОПРИТОКА В ДОБЫВАЮЩИХ СКВАЖИНАХ

С. В. Аксенова, Л. А. Магадова

Научный руководитель – д.х.н., профессор М. А. Силин

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина»
119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1
aksenova.s@gubkin.ru

В настоящее время значительная часть фонда эксплуатационных скважин имеет высокий процент обводненности – 90 % и выше. По этой причине с каждым годом возрастает потребность в разработке новых и совершенствовании

существующих технологий ограничения водопритока в скважинах. Существующие физико-химические методы водоизоляции основаны на применении реагентов различной химической природы и специальных составов, закупоч-

ривающих пути поступления воды в скважину. В зависимости от механизма и особенностей формирования изоляционного экрана методы ограничения водопритока делятся на селективные и неселективные [1].

В работе исследована возможность применения гидролизованного полиакрилонитрила (ГИПАНа) в качестве гелеобразующего и осадкообразующего реагента для технологий ограничения водопритока в добывающих скважинах. Изучена зависимость объема и структуры геля-осадка от типа и химической природы осадителя полимера [2]. Предложен ПАВ-полимерный состав для изоляции водопритока в добывающих скважинах, в частности, для объектов с высокой минерализацией пластовых вод, обладающий физической и химической селективностью и обеспечивающий снижение проницаемости только водонасыщенных интервалов. Композиция представляет собой обратную эмульсию, что позволяет проводить обработку на удалении от скважины и решить проблему возможного преждевременного гелеосадкообразования непосредственно в стволе скважины. При взаимодействии с нефтью коагуляции ГИПАНа не происходит.

Экспериментально определена наименьшая эффективная концентрация ГИПАНа в водном растворе для применения в качестве гелеобразующего и осадкообразующего реагента (не менее 4 %_{масс.}). Взаимодействие полимерного раствора с хромовым сшивателем позволяет получить структурированный гель во всем объеме системы [3]. Структура получаемых гелей оценивалась по классификатору Сиданска с присвоением буквенного кода от А до J. Экспериментально доказано, что структура получаемых гелей зависит от температуры и содержания сшивающего агента в составе системы – чем больше в составе системы сшивающего агента, тем прочнее структура образующегося геля. Получено оптимальное соотношение полимера и сшивающего агента для получения прочного геля, которое со-

ставляло 5 : 1 по массе сухого порошка полимера. При концентрации ГИПАНа 5 мас. % в соответствии с классификатором Сиданска структура геля имела код "Н" – малодеформируемый нетекучий гель. Изучена зависимость объема геля-осадка, получаемого в результате взаимодействия с минерализованной водой, от концентрации полимера. Доказано, что увеличение концентрации ГИПАНа в растворе, а также увеличение концентрации ионов кальция в минерализованной воде приводит к большему объему получаемого геля или осадка и упрочнению структуры гелей. Представлены результаты реологических исследований разработанной композиции, а также экспериментов по термостабильности эмульсий. Результаты фильтрационных испытаний, полученные на фильтрационной установке НР-CFS с использованием насыпных моделей пласта, продемонстрировали селективность разработанной композиции. Отношение полученных значений фактора остаточного сопротивления для нефтенасыщенной низкопроницаемой модели и для водонасыщенной высокопроницаемой модели составило значение меньше 1, что может характеризовать разработанный состав как селективный материал для ограничения водопритока в добывающих скважинах.

Существующие технологии водоизоляции на основе ГИПАНа не позволяют производить обработку на удалении от скважины и требуют применения специальных технологических решений для предотвращения преждевременного образования геля в скважине, что ограничивает использование полимера. Разработанный состав позволяет решить проблему преждевременного гелеобразования. Кроме того, композиция может образовывать блокирующий экран в высокопроницаемых водонасыщенных зонах. Разработка может быть полезна для месторождений со сложными условиями, например, высокая минерализация пластовых вод, скважины с горизонтальным окончанием ствола, повышенные пластовые температуры до 80 °С.

Список литературы

1. Демахин С.А., Демахин А.Г. *Химические методы ограничения водопритока в нефтяные скважины: Справочное пособие.* – М. : «Издательский дом Недра», 2011. – 213 с.
2. Коломиец А.М. *Исследование закономерностей, влияющих на коагулирующие свой-*

ства полимерных промывочных жидкостей // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Технические науки. – 2011. – № 3. – С. 98–101.

3. Круль Л.П., Шахно О.В., Гринюк Е.В., Скаковский Е.Д., Тычинская Л.Ю., Господарев Д.А., Макаревич А.В. Исследование механизма взаимодействия карбоксилированного

полиакриламида с ацетатом хрома (III) методом спектроскопии ЯМР ^{13}C // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83. – № 11. – С. 1829–1834.

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА АКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

К. Ю. Астапенко

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., доцент отделения химической инженерии О. В. Ротарь

Национальный исследовательский «Томский политехнический университет»
eak101@tpu.ru

При производстве полипропилена в большом количестве образуется атактический полипропилен (АПП), который является отходом [1].

Для полезного использования АПП на него проводят прививки виниловых мономеров. Это новая сфера синтеза, ориентированная на создание полимеров со специальными свойствами [2].

Целью работы является получение сополимера АПП с акриловой кислотой (АК).

Атактический полипропилен – некристаллическое вещество с хаотичным расположением CH_3 -групп, из-за этого не допускается создание стабилизированных структур. В связи с этим он легко растворяется, что позволяет его отделить от изотактического полипропилена.

Для проведения сополимеризации АПП с акриловой кислотой предварительно измельчили полипропилен и растворили его в п-ксилоле. Сополимеризацию проводили в весовом соотношении АПП:АК 1:1 в присутствии катализатора радикального типа – пероксида бензоила. В течение 90 минут реакционную смесь выдерживали при температуре 60 °С. Далее охлаждали её, высаживали в изопропиловый спирт, фильтрова-

ли. Получившееся вещество сушили, измеряли температуру размягчения и снимали ИК-спектр.

На инфракрасном спектре сополимера видны пики, характерные для атактического полипропилена, а именно полосы поглощения в области 3200–2800 см^{-1} , они указывают на валентные колебания С–Н в группах $-\text{CH}_3$, интенсивное поглощение в области несимметричного деформационного колебания (1470–1430 см^{-1}) указывает на большое количество алифатических структур CH_3 -группы.

Также на полученном спектре виден пик в области 1700–1710 см^{-1} , характерный для группы С=О в карбонильных соединениях, кислотах и их производных. Кроме того, присутствует пик 1161 см^{-1} , указывающий на простую эфирную связь.

Благодаря наличию характерных пиков АПП и АК, можно заключить, что сополимеризация прошла успешно.

Привитая сополимеризация позволила получить полипропилен с улучшенными свойствами. Увеличена стойкость АПП к фотохимической и термоокислительной деструкциям.

Таблица 1.

Инициатор	Растворитель	Выход, %	T (раз), °С	Мол. масса
Перекись бензоила	Ксилол	79,96	125–130	20000

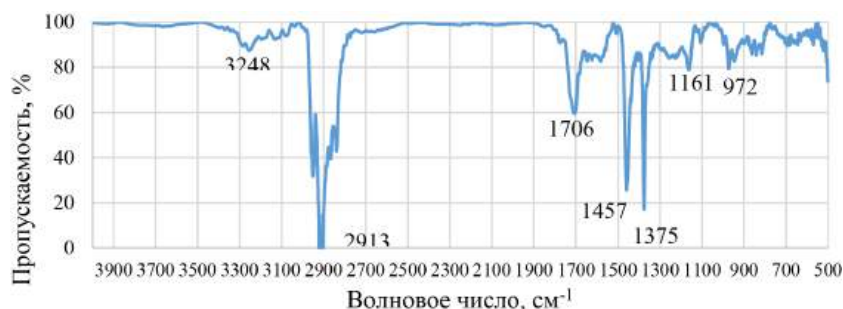


Рис. 1

В результате привитой сополимеризации АПП с акриловой кислотой получен сополимер, имеющий температуру размягчения 125–135 °С,

что значительно выше температуры размягчения АПП (80–90 °С).

Список литературы

1. Дегтярев Д.Н., Бесенбаев А.Р., Гесс Т.А. Привитая сополимеризация атактического полипропилена с виниловыми мономерами. Химическая модификация атактического полипропилена // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVI Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени профессора Л.П. Кулёва: в 2 т., Томск, 25–29 Мая 2015. – Томск : ТПУ, 2015. – Т. 2. – С. 269–270.*
2. Котомкин Р.А. Сравнительная оценка различных инициаторов для получения привитых сополимеров на основе атактического полипропилена *Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск, 25–28 апреля 2017 г.: в 7 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2017.*

РАЗРАБОТКА СХЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИИЗОБУТИЛЕНА

А. А. Базилева

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
aab151@tpu.ru*

Высокомолекулярный полиизобутилен (ПИБ) широко используется в различных отраслях промышленности в качестве внутреннего антикоррозионного покрытия для резервуаров и емкостей, хранящих щелочи, кислоты и другие агрессивные среды. Высокомолекулярный полиизобутилен, смешанный с полиэтиленом или полистиролом, широко используется в кабельной промышленности в качестве изоляционного материала. Резины на основе полиизобутилена обладают хорошими физико-механическими свойствами, повышенной озоностойкостью, термостойкостью, кислотостойкостью, газо- и водонепроницаемостью [1], поэтому могут быть использованы для изготовления кислотоупорных шлангов, водонепроницаемых тканей, палаток, рукавов, плащей, транспортерных лент.

На данный момент мировые мощности по производству полиизобутилена составляют более 1 миллиона тонн ежегодно [2]. Основными производственными центрами являются Европа и Северная Америка. Ведущим мировым производителем ПИБ является компания INEOS Oligomers (Великобритания). В пятерку лидеров также входят Lubrizol Corporation (США), Infineum International (Великобритания, США),

BASF (Германия) и Texas Petrochemicals (США). В последние годы в Индии и Китае значительно увеличились объемы производства. Здесь появилось много новых производителей, а старые увеличили свои производственные мощности, например, Zhejiang Shunda, Shandong Hongrui.

В России же полиизобутилен различной молекулярной массы производят всего 3 компании: ОАО «Ефремовский завод СК», ОАО «Воронежсинтезкаучук» и ПАО «Нижнекамскнефтехим». Высокомолекулярный ПИБ выпускается в РФ только на ОАО «Ефремовский завод СК», что не покрывает потребности внутреннего рынка, поэтому объем импорта полиизобутилена в Россию с каждым годом растет и, например, в 2023 году составил 4,8 тыс. тонн.

На основании приведенного анализа делаем вывод о необходимости совершенствования существующих производств и строительстве новых для удовлетворения потребностей российского рынка.

Существует два основных метода производства высокомолекулярного ПИБ, отличающиеся между собой не только природой растворителя и катализатора, но и аппаратным оформлением.

На рисунке 1 представлена блок-схема производства высокомолекулярного ПИБ.

Полимеризация осуществляется при температуре минус 80 °С и давлении 0,6 МПа. В качестве хладагента используется жидкий этилен. После полимеризации реакционная смесь подается в дегазатор, где из полимеризата удаляются все летучие компоненты реакционной

смеси. Мономер и растворитель из дегазатора поступают в конденсатор, где происходит их конденсация, а затем в сепаратор, где происходит их разделение. Для удаления остатков катализатора полимер промывают водой и раствором щелочи. Затем полимер сушат, охлаждают и упаковывают.

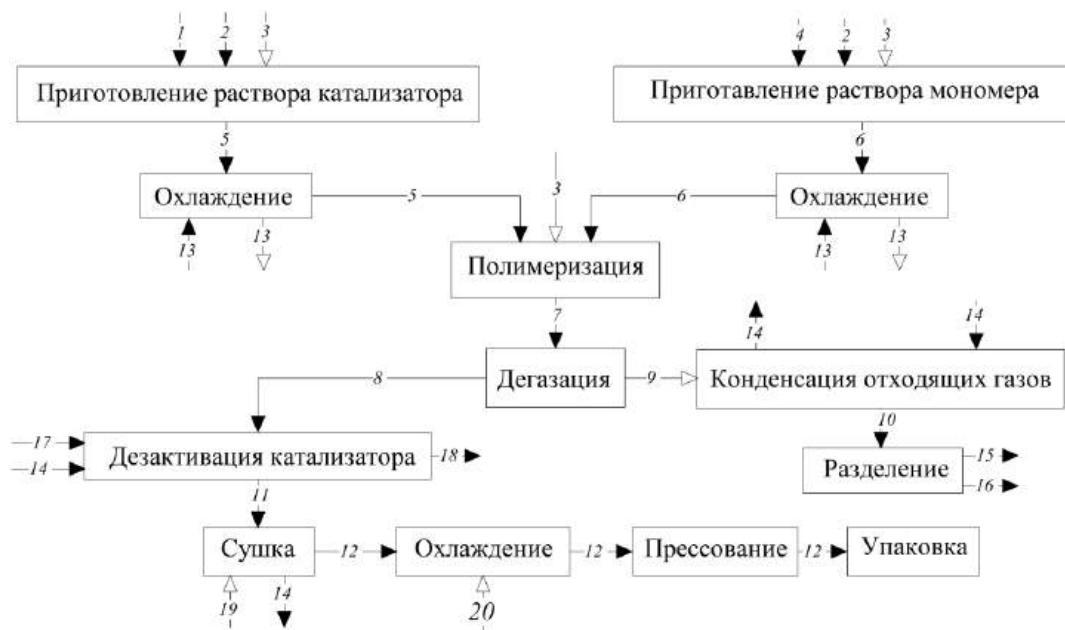


Рис. 1. Блок-схема производства высокомолекулярного полиизобутилена

1 – AlCl_3 , 2 – метилхлорид, 3 – азот, 4 – изобутилен, 5 – р-р катализатора, 6 – р-р мономера, 7 – полимеризат, 8 – полимеризат после дегазации, 9 – отходящие газы, 10 – сконденсированные изобутилен и метил хлорид, 11 – очищенный полимер, 12 – сухой полимер, 13 – этилен, 14 – вода, 15 – изобутилен, 16 – метил хлорид, 17 – р-р щелочи, 18 – катализатор после дезактивации, 19 – пар, 20 – воздух

Список литературы

1. Гармонов И.В. Синтетический каучук. – Ленинград, 1983. – 560 с.
2. Polyisobutylene Market [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://www.gminsights.com/industry-analysis/polyisobutylene-pib-market>.

ПОЛИМЕТАКРИЛАТНАЯ ПЛЕНКА КАК ПОРТАТИВНОЕ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЕ УСТРОЙСТВО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ЖЕЛЕЗА (II, III) В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

А. С. Гага, К. В. Серебряков

Научный руководитель – д.х.н., профессор ОХИ ИШПР ТПУ М. А. Гавриленко

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
nastya.gaga.1999@mail.ru

Железо (II, III) является важным микроэлементом в экологических и биологических системах по содержанию которого оценивают загрязнения окружающей среды и изменение климата,

отслеживают гидрогеологические связи, в том числе в арктических регионах России. Двухвалентное железо также вызывает образование гидроксильных радикалов, способствующих пе-

реаксному окислению липидов и повреждению ДНК, что приводит к нарушению продукционных процессов экосферы и уменьшение видового разнообразия. Недавно был разработан ряд хемосенсоров для обнаружения железа (II, III), чтобы преодолеть недостатки традиционных инструментальных методов, такие как громоздкое и дорогое оптическое оборудование, сложные операционные процедуры и утомительная предварительная обработка образцов. Благодаря своим пленкообразующим свойствам и другим преимуществам, которые включают низкую стоимость и широкую доступность, полиметилметакрилатная матрица (ПММ) использована при изготовлении прозрачных полимерных колориметрических сенсоров для различных применений.

В этой работе ПММ впервые использована для изготовления экологически чистых колориметрических сенсоров для обнаружения катионов железа (II, III). Реагент, селективный к железу (II, III), 1,10-фенантролин (phen), иммобилизован в пластинки полиметилметакрилата с полиэтиленгликолем ПЭГ 400 в качестве пластификатора. Затем пластинки использованы в сочетании с цифровым анализом изображений вместо обычных спектрофотометрических измерений, чтобы облегчить обнаружение на месте. Технология получения цифрового детектирования основана на анализе основных слоев красного/зеленого/синего (RGB) цветов в цифровом изображении колориметрического продукта все чаще используется для количественного определения анализируемых веществ. Данные RGB откалиброваны для количественного определения

анализируемых веществ. В этой работе для количественного определения катионов железа (II, III) на месте использовался обычный смартфон, который более удобен и экономичен, чем спектрофотометр.

Тонкие пластинки ПММ (Рис. 1) с колориметрическим индикатором фенантролина успешно разработаны для колориметрического определения катионов железа (II, III) в водной среде с помощью смартфона и соответствующего программного обеспечения. ПММ-phen изготовлена способом радикальной полимеризации с размерами каждой пластинки $6 \times 4 \times 0,5$ мм и помещена в небольшие пластиковые пробирки. Пробы воды или водные экстракты почвы помещали непосредственно в эти пробирки и перемешивали в течение 15 мин. Phen в матрице ПММ избирательно реагировал с катионами железа (II, III) с образованием комплексов красного цвета, состав которых является объектом дальнейших исследований. Тонкую колориметрическую пластинку тестировали в сочетании с цифровой обработкой полученного изображения сенсора для быстрого количественного определения.

Комплекс красного цвета получен при воздействии на пластинку раствора железа (II, III), в то время как при воздействии различных других ионов не было получено изменений цвета, что указывает на селективность аналитической процедуры. Установленное молекулярное поглощение красного комплекса показало широкий линейный диапазон от 0.2 до $50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ с линейностью $R^2 < 0$. Разработанный метод обеспечил воспроизводимость от 2–4 % RSD и относительную погрешность 0,023–0,046 с низким пре-

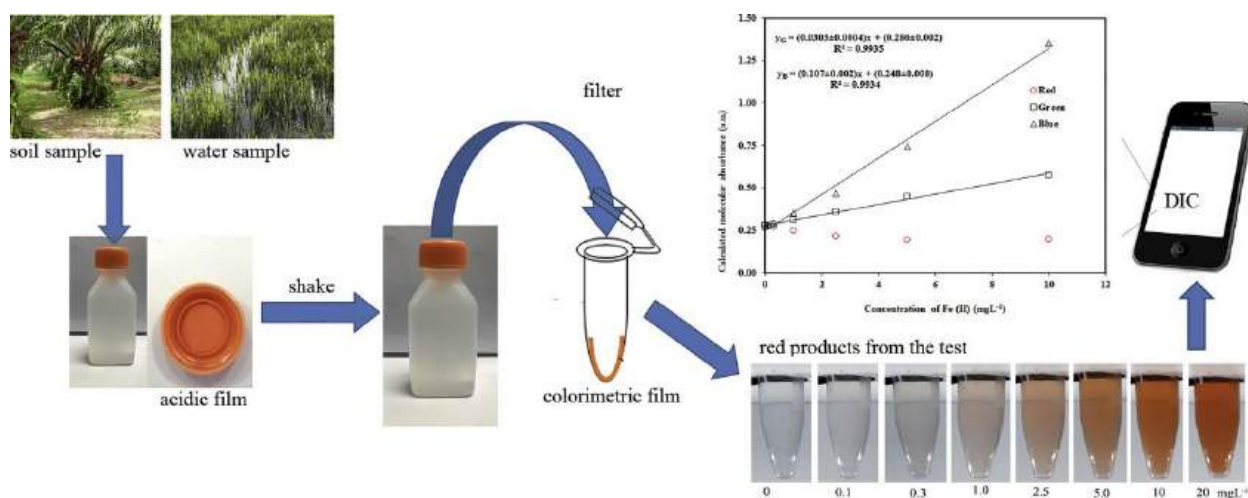


Рис. 1. Схема колориметрического определения железа на полимерном сенсоре ПММ-phen с цифровой обработкой изображения

делом обнаружения $0,1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Концентрации ионов железа в образцах почвы и воды, количественно определенные разработанным методом, существенно не отличались от результатов спектрофотометрии при уровне достоверности 95 %.

В качестве готовой аналитической формы пластинок стабильные не менее трех месяцев.

Работа поддержана Российским Научным Фондом по проекту 24-24-00160.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАКРИЛАМИДОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Л. Р. Газалеева

Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. Ф. Давлетшина

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

Россия, Москва

gazaleeva.liana@icloud.com

В качестве агентов для увеличения нефтеотдачи находят широкое применение водорастворимые синтетические полимеры. Долгое время при проведении полимерного, SP- и ASP-заводнения применялся гидролизированный полиакриламид (ПАА), однако высокая температура и повышенная минерализация пластовых вод являлись причиной деструкции полимера, что осложняло его использование [1]. С появлением модифицированных представителей ПАА границы его применимости значительно расширились. Flopaam 5205 VHM (FP 5205 VHM) относится к сополимерам акриламида-третбутиловой сульфокислоты (АТБС) и акриламида. Полимеры на их основе менее чувствительны к температуре и уровню минерализации. Superpusher SAV 37 (SP SAV 37) вдобавок содержит звенья N-винилпирролидона, что также повышает стойкость к осложненным условиям, может применяться до 140°C [2]. Лабораторные испытания и оценка стабильности полимера являются необходимым этапом при выборе реагента для проведения работ в конкретных условиях.

Исследовались следующие марки ПАА: FP 5205 VHM, SP SAV 37. Испытания полимеров проводят по следующим основным показателям, определяющим эффективность их применения: молекулярная масса (МКМ), время растворения, реологическое поведение при различных условиях.

В ходе проведения входного контроля полимеров выявлено, что образец FP 5205 VHM имеет МКМ, равную 12,2 млн. Да, а образец SP SAV 37 – 4,0 млн. Да. Время растворения в пресной воде составило 180 и 120 минут соответственно.

На рисунке 1 представлено исследование реологии указанных выше полимеров при разных температурах.

Выявлено, что при комнатной температуре (25°C), SP SAV 37 обладает меньшей вязкостью при той же концентрации по сравнению с FP 5205 VHM, что является следствием низкой МКМ. Так при скорости сдвига, равной 6 с^{-1} , вязкость раствора SP SAV 37 составляет $19 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, FP 5205 VHM – $26 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, однако при повышении температуры до 90°C вязкость растворов уменьшается и составляет для SP SAV 37 – $7 \text{ мПа} \cdot \text{с}$, а для FP 5205 VHM – $3 \text{ мПа} \cdot \text{с}$.

Для оценки их термостабильности при температуре 90°C , были подсчитаны потери значений эффективной вязкости при скорости сдвига, равной 6 с^{-1} . Для FP 5205 VHM составила 73 %, для SP SAV 37 – 33 %, что говорит о более лучшей термостойкости SP SAV 37. По итогу выявлено:

- FP 5205 VHM является высокомолекулярным полимером, с чем и связана его большая загущающая способность и продолжительное время растворения, в то время как SP SAV 37 обладает более низкой МКМ, соответственно, и вязкостью, и временем растворения;
- Большей стабильностью к высокой температуре обладает SP SAV 37, поскольку при повышении температуры потери его вязкости составляет 33%, в то время как FP 5205 VHM теряет вязкость на 73 %.

В дальнейшем планируется изучение реологии растворов полимеров, оценка их стойкости к механической, термоокислительной и химической деструкции в минерализованной воде.

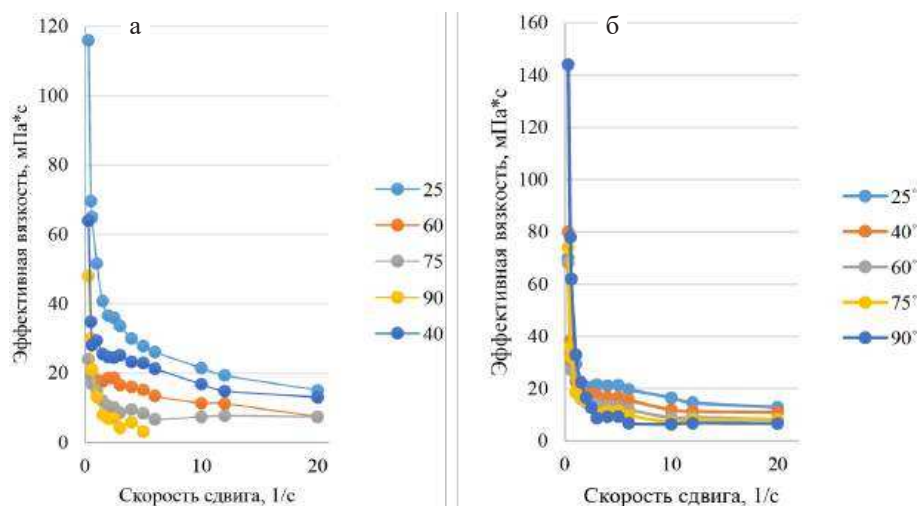


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига при различных температурах для 0,1 % растворов: а) FP 5205 VHM б) SP SAV 37

Список литературы

1. Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. – М. : Недра, 1985. – 308 с.
2. Тома А. Основы технологии полимерного заводнения. – СПб. : Профессия, 2020. – 240 с.

ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ В ЦЕННОЕ СЫРЬЕ

В. А. Галкин

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

Лингвист – старший преподаватель А. В. Макаровских

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
vag58@tpu.ru

В последние десятилетия в промышленности заметно возросло использование полимерных материалов, ввиду их относительно низкой стоимости и ряда уникальных свойств: стойкость ко многим кислотам и щелочам; устойчивость к органическим растворителям (спирты, кетоны); эластичность, позволяющая придать любую форму изделию; высокая прочность, несмотря на небольшую плотность, что гарантирует продолжительный срок службы. Кроме того: полимеры не подвергаются коррозии, обладают низкой теплопроводностью и малым весом готового товара по сравнению с аналогичным, но сделанным из древесины, стекла или металла; легко перерабатываются и могут повторно использоваться в производстве, что позволяет уменьшить издержки на покупку сырья и материалов.

Одним из таких полимеров является полилактид (ПЛА) – биоразлагаемый алифатический полиэфир, мономером которого является лактид

(циклический димер молочной кислоты) [1]. ПЛА получают путём полимеризации лактида, который в свою очередь является продуктом деполимеризации олигомера молочной кислоты, синтезируемой непосредственно из молочной кислоты (МК) источником которой являются возобновляемые ресурсы – сахарная свекла и сахарный тростник. ПЛА применяется при производстве плёнок, промышленной тары, а также хирургических нитей и нитей для 3D-печати. Однако сравнительно высокая стоимость полилактида выступает главным фактором, сдерживающим его крупнотоннажное производство и применение в товарах массового потребления, поэтому вопросы вторичного использования такого полимера и/или продуктов его переработки являются весьма актуальными [1].

Ввиду своих свойств, ПЛА может быть уничтожен, не принося вред экологии, путём компостирования, продуктами которого являются диоксид углерода и вода [2]. Однако, более

экономически выгодным, является не уничтожение, а утилизация методом рециклинга, то есть вторичная переработка, например, в исходный мономер лактид и/или молочную кислоту, с возможностью обратного получения полимера.

Целью данной работы является оценка возможности получения ценных вторичных ресурсов из некондиционных полимеров на основе ПЛА методом термохимической деструкции.

Каталитический синтез лактида из некондиционных полимеров проводят в несколько стадий: 1) деструкция полимерных отходов в присутствии оксида цинка в роли катализатора при температуре 180–250 °С и давлении 10–20 мБар; 2) очистка лактида-сырца (ЛС) методом перекристаллизации из одного растворителя – этилацетата (в соотношении 1 : 1) при нагревании в течении 10–15 минут; 3) выделение кристаллов лактида из маточного раствора при охлаждение; 4) отделение полученного мономера фильтрованием под вакуумом; 5) сушка очищенного лактида до постоянной массы при 40 °С.

Результаты, проведенных экспериментов, показывают (табл. 1), что при термохимиче-

ской деструкции отходов ПЛА выход ЛС (в виде твердой фазы) и МК (в виде газовой фазы) достигает 65 и 31 масс. % соответственно. При перекристаллизации, часть полученного продукта растворяется в этилацетате, поэтому выход чистого лактида на загруженное сырье не превышает 22 масс. %.

Значение температуры плавления очищенного лактида составляет 86 °С – это ниже справочных данных (95–96 °С) почти на 10 °С, что указывает на присутствие мезо-изомера лактида с температурой плавления 54 °С. Определение кислотного числа методом титрования показало, что, кроме изомеров, лактид также содержит примеси молочной кислоты.

Таким образом, переработка полимерных отходов на основе ПЛА, хотя и с небольшим выходом, но позволяет не только получать мономер для дальнейшего синтеза полимеров, но и снижать совокупные затраты на материальные и энергетические ресурсы при производстве полилактида.

Таблица 1. Материальный баланс 1-ой стадии процесса

Приход			Расход		
Сырье	Масса, г	%	Продукт	Масса, г	%
ПЛА	3,052	98,94	ЛС	1,973	64,65
			МК	0,962	30,51
ZnO	0,033	1,06	ZnO	0,033	1,05
			Пек	0,117	3,79
Итого	3,085	100	Итого	3,085	100

Список литературы

1. Волгина Т.Н., Кревсун В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т. 65. – Вып. 10. – С. 113–119.
2. Тадмор З., Гогос К. Теоретические основы переработки полимеров. – М. : Химия, 1984. – 628 с.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ЛАКТИДА ИЗ НЕКОНДИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

В. В. Гейнц

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

vvg31@tpu.ru

Полимерные материалы используются в различных отраслях промышленности от упаковки до машиностроения. С увеличением потребления полимеров людьми возникает острый вопрос их утилизации. В настоящее время существует несколько способов утилизации полимерных отходов, таких как захоронение, сжигание, компостирование, химическая и механическая переработка. Химическая переработка является одним из самых лучших способов борьбы с полимерными отходами. При использовании данного способа идет не только борьба с накопившимися отходами, но и имеется возможность получения вторичного сырья для производства полимеров, включая и биоразлагаемых.

Так, например, одним из самых популярных биоразлагаемых полимеров является полимолочная кислота, которая при компостировании разлагается на безопасные соединения. Однако стоимость таких полимеров на порядки выше, чем традиционных, поэтому вопросы переработки отходов на их основе являются весьма актуальными.

Полилактид (полимолочная кислота, ПЛА, ПМА) – это биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный алифатический полиэфир. ПЛА относится к частично кристаллическому материалу, поэтому продукты, полученные на основе полимолочной кислоты, могут быть прозрачными (аморфная форма) или непрозрачными (кристаллическая форма). Полилактид получают из молочной кислоты (МК) или лактида – циклического димера молочной кислоты, который является промежуточным продуктом при синтезе полимеров и сополимеров на основе молочной кислоты. Сама МК синтезируется из таких, ежегодно возобновляемых растительных ресурсов, как кукуруза и сахарный тростник.

Цель данного исследования – проведение синтеза лактида из некондиционных полимеров на основе ПЛА методом термохимической деструкции в присутствии оксида цинка в качестве катализатора.

В качестве объекта исследования выступает некондиционный (с истекшим сроком годности) ПЛА бисерного типа, предназначенный для изготовления одноразовой пластиковой посуды.

Каталитический синтез лактида из некондиционных полимеров проводят в две стадии: 1) Деполимеризация отходов ПЛА: выделение лактида-сырца осуществляется на лабораторной установке прямой перегонки под вакуумом в присутствии катализатора ZnO (0,5–10 масс. %), при температуре в реакционной массе полимера 180–230 °С, давлении 10 мБар и при температуре отгонки паров лактида-сырца 140–170 °С; 2) Очистка лактида-сырца: очистка продукта осуществляется методом перекристаллизации из этилацетата при массовом соотношении 1 : 1 при нагревании в течение 15 минут; после, полученную смесь охлаждают до комнатной температуры и охлаждают до выпадения кристаллов, затем отделяют маточный раствор от продукта при помощи фильтрации под вакуумом.

Идентификация структуры полученного продукта (наличие *L*-, *D*- и *L, D*-форм лактида) проводится с помощью метода ИК-спектроскопии, чистота оценивается сравнением температуры плавления экспериментальных образцов с литературными данными.

Результаты, проведенных исследований (табл. 1), показали, что при термохимической деполимеризации выход лактида-сырца и лактида выше всего на катализаторе ZnO с концентрацией от 5 до 10 % от массы полилактида, при этих же значениях катализатора наблюдается ми-

Таблица 1. Выход товарного лактида, % масс.

Катализатор	ZnO ($\approx 0,5$ %)	ZnO (≈ 1 %)	ZnO (≈ 5 %)	ZnO (≈ 10 %)
Лактид (после перекристаллизации из лактида-сырца)	39,69	25,15	39,24	40,75
Лактид (на превращенное сырье)	66,95	32,74	62,05	75,99

нимальное присутствие примесей в очищенном продукте.

По ИК-спектрам определили наличие одних и тех же функциональных групп в полученных образцах: валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}$, деформационные колебания CH_3 , $\text{H}-\text{C}-\text{H}$.

Таким образом, путем переработки некондиционных полимерных отходов ПЛА возможно получение мономера-лактида с выходом до 76 масс. %.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА И ПОЛИМЕРНОГО АНИЛИНА

И. Н. Гнеушев

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

ing9@tpu.ru

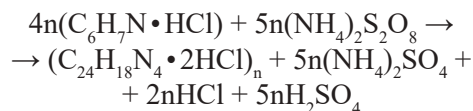
У электропроводящих полимерных покрытий большая область применения: в антистатических изделиях, высокоомных резисторах, токопроводящих лаках, для сенсоров [1]. Отличительной особенностью покрытий на основе полиуретана, определяющих их востребованность многими отраслями, являются высокие износостойкость, адгезия, прочность, химическая стойкость [2]. Полиуретан – диэлектрик. Введение в него электропроводящих наполнителей придаст ему свойство электропроводности и расширит сферы его применения.

Цель работы: разработка электропроводящей лакокрасочной композиции на основе полиуретана. Поставленная цель может быть до-

стигнута добавлением полимерного анилина в полиуретан. Сам полимерный анилин не является пленкообразующим материалом, поэтому его следует использовать в композиции.

Экспериментальная часть

Полимерный анилин получили методом окислительной полимеризации в солянокислом водном растворе под действием персульфата аммония. Общая схема реакции:



Три основные формы полимерного анилина [3] (схема 1).

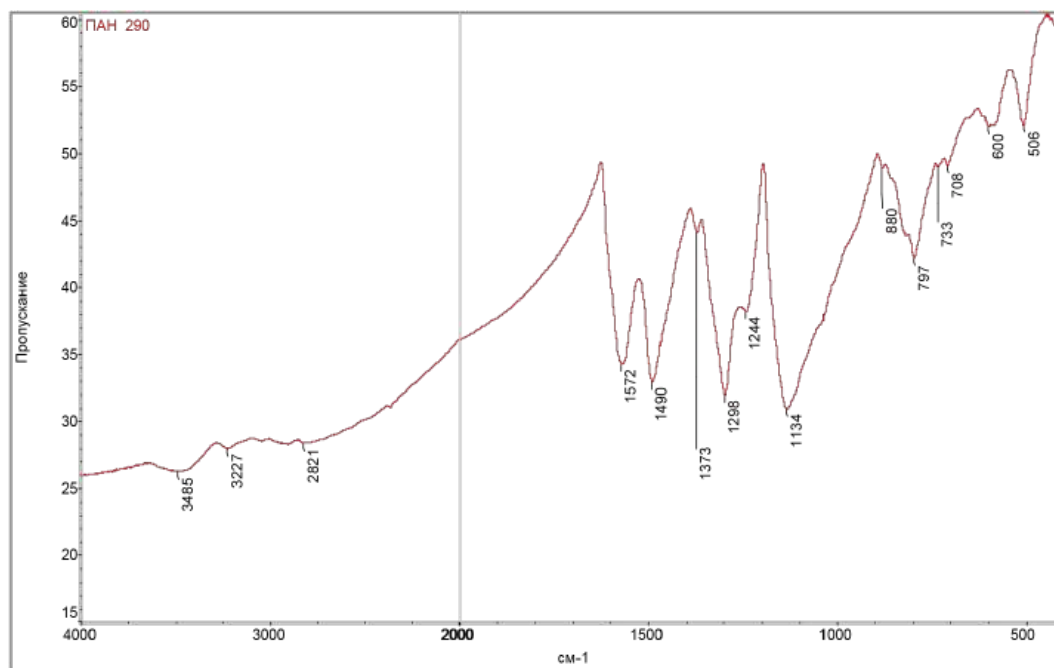


Рис. 1. ИК-спектр полимерного анилина

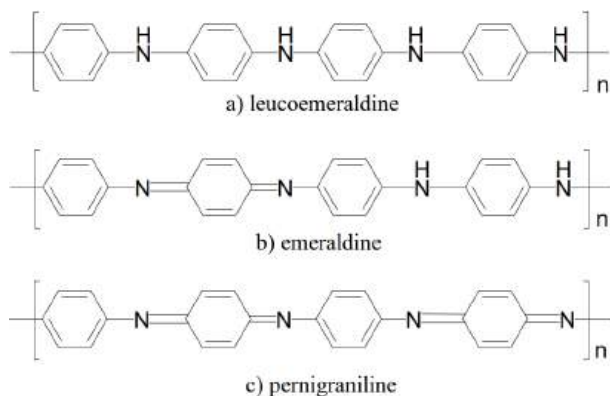


Схема 1

К 3 %-му раствору соляной кислоты прилили анилин в объемном соотношении 10:1, соответственно; далее к раствору анилина в течение 0,5 часа добавили 21 %-ый раствор персульфата аммония при мольном соотношении 4:5 и далее перемешивали при 20 °С в течение 6 часов. После окончания реакции выпавший осадок про-

мывали водой, 1 % раствором соляной кислоты и ацетоном до обесцвечивания фильтрата. Продукт сушили при 60 °С до постоянного веса и растирали в ступке. Выход продукта, определенный гравиметрическим методом, составил 89 %. ИК-спектр продукта, представленный на рис. 1, был измерен с помощью FT-IR Spectrometer Nicolet 8700 (Thermo Scientific) в таблетках KBr.

Результаты и их обсуждение

Полученное вещество представляет собой чёрный порошок с синеватым отливом, который обладает электропроводностью, измеренную с помощью мегаомметра ЭС0202/2-Г. ИК-спектр полученного вещества подобен спектру эмеральдиновой соли полианилина [4].

Далее были получены полиуретановые покрытия на стальных пластинах с 5 % полимерного анилина, обладающие электрической проводимостью.

Список литературы

1. Блайт Э.Р. Электрические свойства полимеров. – М.: Физматлит, 2008. – 375 с.
2. Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М. Структура и свойства полиуретанов. – К.: Наукова думка, 1970. – 280 с.
3. Е Тун Наинг. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва: Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 2007. – 105 с.
4. Acevedo D.F., Salavagione H.J., Miras M.C., Barbero C.A. // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2005. – Vol. 16. – № 2. – P. 259–269.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ И УГЛЕВОДОРОДНОЙ СРЕДЫ НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СООТНОШЕНИЯ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО И НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКОВ В РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ

Д. А. Дьяконова

Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. А. А. Дьяконов

Северо-Восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова
irsumei@mail.ru

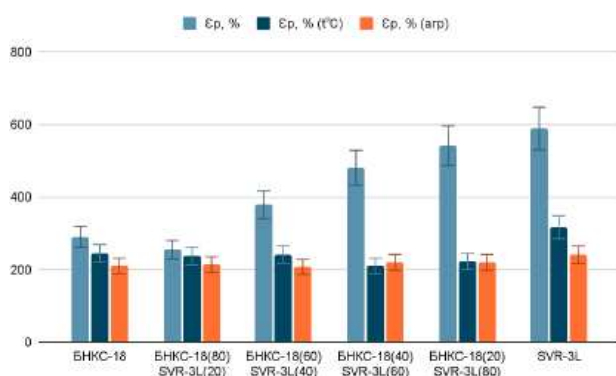
Эксплуатация резинотехнических изделий в технике может происходить в разных условиях: при контакте с углеводородными средами таких как гидравлические масла, бензин и т. д., а также при повышенных либо низких температурах в роли различных уплотнительных соединений, защитных подвижных кожухов и т. д. Для производства резиновых изделий, предназначенных для работы с углеводородными средами, применяются специальные виды каучуков, такие как

фторкаучуки, бутадиен-нитрильные и эпихлоргидрированные [1]. В случае необходимости изготовления резиновых изделий для использования при температурах ниже минус 50 °С, обычно используются изопреновые, бутадиеновые и силиконовые каучуки с высоким содержанием пластификаторов [2]. При разработке эластомеров на основе комбинации каучуков пытаются добиться определенного оптимума под заданные условия эксплуатации резинотехнических

изделий. Например, сочетание агрессивостойкости с морозостойкостью или прочности с износостойкостью.

В работе приводятся результаты исследования влияния соотношения агрессивостойкого нитрильного каучука с натуральным каучуком на упруго-прочностные свойства после термического воздействия и углеводородной среды.

Для проведения исследования были выбраны эластомеры на основе натурального каучука марки SVR-3L и бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-18 АМН в различных пропорциях в резиновой смеси. Для приготовления резиновой смеси сначала вводились каучуки, шаг замены каучуков в смеси составлял 20 масс. ч., также совместно добавляли 1,5 г стеариновой кислоты, на 2-ой минуте вводили 50,0 г малоактивного технического углерода П-803, на 5-й минуте 3,0 г оксида цинка, на 8-й минуте 0,9 г ускорителя вулканизации сульфенамида Ц, на 10-й минуте вводили 1,5 г серы. Общее время смешения составляло 20 мин.



На рисунке 1 приведены результаты упруго-прочностных свойств в зависимости от соотношения бутадиен-нитрильного и натурального каучуков.

В исходных образцах упруго-прочностные показатели повышались при увеличении содержания натурального каучука в резиновой смеси. После набухания образцов в углеводородной среде идет стремительное уменьшение показателей условной прочности при разрыве, а относительное удлинение, наоборот, увеличивается. У эластомеров после термической обработки условная прочность, как и относительное удлинение, уменьшается по мере увеличения соотношения SVR-3L в резиновой смеси. Но, следует отметить, у образца на основе натурального каучука наблюдается резкое увеличение обоих показателей.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ № FSRG-2021-0016.

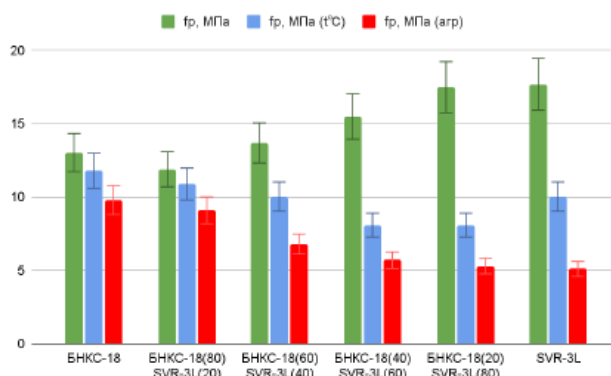


Рис. 1. Диаграмма зависимости условной прочности при разрыве и относительного удлинения эластомеров от содержания бутадиен-нитрильного и натурального каучуков в резиновой смеси

Er, % – относительное удлинение при разрыве; Er, % (t °C) – относительное удлинение при разрыве после термической обработки; Er, % (agr) – относительное удлинение при разрыве после испытания в масле АМГ-10; fp, МПа – условная прочность при разрыве; fp, МПа (t °C) – условная прочность при разрыве после термической обработки; fp, МПа (agr) – условная прочность при разрыве после испытания в масле АМГ-10.

Список литературы

1. Мухин В.В., Петрова Н.Н., Капитонов Е.А., Афанасьев А.В. // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2016. – Т. 56. – № 6. – С. 41–50.
2. Чайкун А.М., Елисеев О.А., Наумов И.С., Венедиктова М.А. // Авиационные материалы и технологии. – 2013. – Т. 28. – № 3. – С. 53–55.

СИНТЕЗ ЛАКТИДА ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ОЛИГОМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ И ЕГО ОЧИСТКА

Ю. С. Ерохина, Г. Ш. Алиев, Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р. В. Томс

МИРЭА – Российский Технологический Университет
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева
Россия, Москва
erokhina.y.s@edu.mirea.ru

Лактид является одним из перспективных мономеров для синтеза биосовместимых и биоразлагаемых полимеров и сополимеров на его основе. Полилактид (ПЛА) нашел свое применение в медицине, например, из него изготавливают тканеинженерные каркасы, системы доставки лекарств, биорассасывающиеся медицинские имплантаты [1].

Стоит отметить, что для дальнейшего применения ПЛА в медицинских целях, используют L-изомеры лактида. Это обусловлено тем, что ферменты в организме, участвующие в метаболизме, обычно лучше распознают L-изомеры поступающих веществ, в то время как D-форма подвержена усвоению в меньшей степени. В некоторых случаях накопление продуктов разложения этой конфигурации может привести к развитию метаболического ацидоза и ряду других заболеваний [2].

Существуют различные способы получения лактида, однако наиболее перспективным считается двухстадийный метод получения лактида, заключающийся в олигомеризации молочной кислоты, с последующей деполимеризацией с образованием лактида.

На первом этапе было проведено концентрирование водного раствора молочной кислоты с 80 % до 92 %. Процесс проводили в роторном пленочном испарителе при температуре 90 °С и вакууме 50 мбар.

Далее проводили олигомеризацию молочной кислоты в присутствии катализатора октоата олова. Концентрация катализатора составляла 0,25 %, 0,5 % и 1 % от массы молочной кислоты. Олигомеризацию вели в атмосфере азота при температуре от 140 °С до 200 °С. Последующий процесс поликонденсации проводили при постепенно снижающемся давлении в интервале от 510 до 10 мбар в течение 3 часов.

Было показано, что увеличение количества катализатора не оказывает существенного влияния на выход лактида, поэтому в дальнейшем октоат олова использовали в концентрации 0,5 % масс.

Последний этап заключался в синтезе лактида из олигомеров молочной кислоты. После прекращения выделения воды температуру повышали до 210 °С, а давление поддерживали на уровне 5–10 мбар в течение 90 минут. Выход лактида-сырца на молочную кислоту составил 62 %.

Очистку лактида-сырца от остаточных олигомеров, молочной кислоты и воды проводили методом перекристаллизации из изопропанола и бутилацетата в соотношении лактид-растворитель 1 : 2 и 1 : 3, соответственно. Выход продукта оказался выше в случае использования спирта в качестве растворителя, поэтому его использование было целесообразно только на первых итерациях перекристаллизации, в последующих же применяли эфир для получения лактида требуемой чистоты. После первого этапа перекристаллизации в маточном растворе остается большая часть молочной кислоты, олигомеров, воды и мезо-лактида, загрязняющих L-форму. Выход чистого лактида после пяти итераций составил 45,2 %.

Чистоту лактида определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Температура плавления лактида составила 96,9 °С, что схоже с коммерческим образцом лактида высокой чистоты.

Таким образом, в лабораторных условиях была разработана методика получения лактида высокой чистоты, из которого в дальнейшем можно получить полилактид для его применения в биомедицинских изделиях.

Список литературы

1. Balla E., Daniilidis V., Karlioti G. [et al.] *Poly(lactic Acid): A Versatile Biobased Polymer for the Future with Multifunctional Properties – From Monomer Synthesis, Polymerization Techniques and Molecular Weight Increase to PLA Applications* // *Polymers*. – 2021. – № 13. – P. 1822–1872.
2. Vella A., Farrugia G. *D-lactic acidosis: pathologic consequence of saprophytism* // *Mayo Clinic Proceedings*. – Elsevier, 1998. – V. 73. – № 5. – P. 451–456.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АГЕНТА АЦИДОЛИЗА НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ЭЛАСТИЧНОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

Д. А. Исмаилов¹, В. Н. Жабина², Р. В. Томс¹, А. Гервальд¹
Научный руководитель – к.х.н., доцент Р. В. Томс

¹МИРЭА – Российский Технологический Университет
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева
Россия, Москва

²Компания «ФомЛайн»
ismaylov.d.a@edu.mirea.ru

Эластичный пенополиуретан (ЭППУ) – газонаполненный полимерный материал, продукт взаимодействия полифункциональных соединений, которыми являются изоцианаты и полиолы. Такие пеноматериалы в зависимости от их плотности используют в автомобильной, мебельной промышленности, в товарах для сна, а также в тепло- и звукоизоляции и упаковке. Темпы роста объема производства ЭППУ по оценкам экспертов вырастет на 6,84 млн тонн в период с 2022 по 2027 год, со среднегодовым темпом роста в 7,64 %.

С экологической точки зрения большим недостатком пенополиуретана является его продолжительный период естественного разложения. Следствием больших темпов роста производства будет являться большой объем отходов ЭППУ, что пагубно повлияет на окружающую природу. Также с увеличением объемов производства будет возрастать объем потребления исходных компонентов, что может вызвать дефицит сырья.

Отсюда возникает необходимость в решении экологической проблемы и проблемы дефицита сырья. Решением является переработка отходов. Существует две группы способов переработки отходов ЭППУ: физические и химические способы. Наибольший интерес вызывают химические, поскольку в результате химической

реакции происходит образование продуктов, которые возможно вновь использовать для производства ЭППУ.

Среди прочих способов химической переработки, интересным и перспективным является процесс ацидолиза – расщепление структурных звеньев ЭППУ под действием агента ацидолиза (АА). Чаще всего в роли такого агента выступают дикарбоновые кислоты. В результате реакции происходит образование вторичного полиола (ВП), аминопроизводного изоцианата, продуктов неполного расщепления ЭППУ.

ЭППУ получали в лабораторных условиях. Далее его подвергали криогенному измельчению до состояния порошка с размером частиц около 400 мкм. Процесс ацидолиза порошка ЭППУ проводили в стеклянном реакторе при температуре 200 °С в атмосфере азота, в качестве реакционной среды использовали первичный полиол марки ПП-4003-2-16. В работе использовали несколько агентов ацидолиза – янтарную, адипиновую, фталевую и итаконовую кислоты. Также в исследованиях меняли соотношение ЭППУ к АА. Полученные продукты исследовали титриметрическим методом на количественное содержание остаточной кислоты (кислотное число) и количество реакционноспособных гидроксильных групп (гидроксильное число). Для первичного полиола значения кислотного и

Таблица 1. Влияния природы и концентрации АА на свойства ВП

№ п/п	Наименование кислоты	Избыток ЭППУ к АА	Гидроксильное число, мгКОН/г	Кислотное чис- ло, мгКОН/г
1	Адипиновая кислота	5,0 / 3,4 / 2,9	53,5 / 49,8 / 48,5	2,4 / 2,7 / 2,8
2	Итаконовая кислота	5,0 / 3,8 / 2,9	54,8 / 50,8 / 49,3	3,2 / 3,5 / 3,8
3	Фталевая кислота	4,0 / 3,0 / 2,5	51,2 / 48,9 / 47,7	2,6 / 2,8 / 2,9
4	Янтарная кислота	6,7 / 4,2 / 3,3	57,3 / 51,7 / 49,6	2,1 / 2,6 / 2,7

гидроксильного числа, соответственно, составляли 0,04 мгКОН/г и 39 мгКОН/г. В таблице 1 представлены результаты исследования влияния природы агентов ацидолиза на продукты переработки отходов ЭППУ.

В процессе ацидолиза происходит образование гетерофазной системы. Первая фаза состоит из чистого вторичного полиола, а вторая – смесь аминопроизводных и непрореагировавших фрагментов ЭППУ. С увеличением концентрации кислоты (уменьшением соотношения ЭППУ/АА) происходит увеличение фазы, содержащей ВП. Однако, в случае с фталевой кислотой, содержащей бензольное кольцо, даже

при высоком содержании кислоты, расслоение системы на две фазы не происходило. В этом случае процесс ацидолиза желательно проводить с использованием линейных дикарбоновых кислот.

В случае итаконовой кислоты значение КЧ было наибольшим. Поэтому процесс ацидолиза желательно проводить на предельных кислотах, таких как янтарная, адипиновая.

Таким образом, природа агентов ацидолиза оказывает влияние на содержание аминопроизводных и непрореагировавших фрагментов ЭППУ во вторичном полиоле, на значения кислотного и гидроксильного чисел.

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Е. А. Канке, Р. Р. Яблонский

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., доцент О. В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

г. Томск, проспект Ленина, 43

eak101@tpu.ru

Независимо от способа получения полипропилена, образуется в качестве отхода атактический полипропилен (АПП) [1].

В настоящее время разрабатываются технологии получения материалов со специально заданными свойствами. Одним из таких методов является процесс, называемый привитой полимеризацией. Для расширения ассортимента полимерных материалов и утилизации АПП проводят прививки на АПП виниловых мономеров [2].

Цель работы: получение графт-полимера АПП с малеиновым ангидридом, обладающим специальными свойствами.

Атактический полипропилен – это аморфный вид полимера, не обладающий кристаллической структурой, который легко растворяется при умеренных температурах. Его можно отделить от изотактического полипропилена с помощью экстракции. При комнатной температуре

он становится липким и резиноподобным, что также является отличительной особенностью данного вида полипропилена.

Прививку проводили в растворе гептана. Соотношение АПП к малеиновому ангидриду выбрано 1:1. Раствор АПП в ксилоле смешали с раствором малеинового ангидрида в изопропиловом спирте с инициатором – перекисью бензоила, облучили в течение часа. Сополимеризацию проводили в течение 1,5 часов при температуре 60 °С. После завершения реакции полимер осаждали в изопропиловом спирте, отфильтровали, а осадок высушили на воздухе.

На ИК-спектре сополимера имеются пики, характерные для АПП: полосы поглощения в областях 3200–2800 см⁻¹ (валентные колебания С–Н в группах –CH₃) и 1470–1430 см⁻¹ (деформационные колебания CH₃-группы).

Также на полученном спектре заметны пики, указывающие на присутствие МА: пик в

области 1750–1720 см^{-1} (группа C=O), поглощение в области 1000–900 см^{-1} (валентные колебания O–C–O), а также пики в области 1650–1550 см^{-1} (группа C=C).

Таким образом доказано, что сополимеризация АПП с малеиновым ангидридом прошла успешно.

В результате привитой полимеризации полипропилена, его отрицательные свойства,

такие как низкая стойкость к окислительным процессам и воздействию света, а также низкая гидрофильность, становятся менее выраженными или полностью устраняются.

Привитая сополимеризация с использованием малеинового ангидрида позволила получить сополимер с температурой размягчения 140–150 $^{\circ}\text{C}$, что значительно выше температуры размягчения АПП (80–90 $^{\circ}\text{C}$).

Таблица 1

Инициатор	Растворитель	Выход, %	T (раз), $^{\circ}\text{C}$	T (пл), $^{\circ}\text{C}$	Мол. масса	X
Перекись бензоила	Ксилол	78,16	93	97	20000	0,68

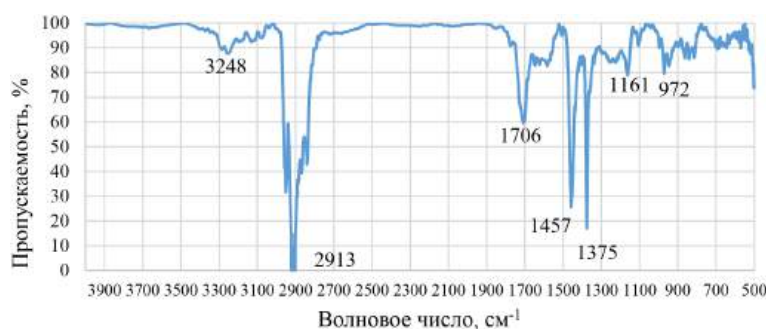


Рис. 1

Список литературы

1. Суханова А.Н., Ерёмкин С.М., Мубаракшин Р.Р., Барнягина О.В. Полимеризация пропилена в присутствии каталитических систем Циглера–Натта с различными внешними донорами // Шестая всероссийская конференция «Полимеры – 2014». – 2014.
2. Котомкин Р.А. Сравнительная оценка различных инициаторов для получения привитых сополимеров на основе атактического полипропилена // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – 2017. – Т. 2. – С. 259–261.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПИРАЛЕОБРАЗНОЙ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНА, СОДЕРЖАЩЕГО КОМПЛЕКСЫ Ni (II)

И. В. Ключев, Г. И. Макаров, Е. В. Барташевич
Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры Теоретической и прикладной химии Е. В. Барташевич

НИЛ МММФМ, Южно-Уральский государственный университет
454080, Россия, Челябинск
iliya-klyuev@yandex.ru

Разработка новых изоляционных материалов требует изучения структуры составляющих их многокомпонентных соединений для того,

чтобы установить взаимосвязи между структурой, физико-химическими характеристиками соединений и функциональными свойствами

материалов. Особое внимание в настоящее время привлекают полимерные соединения полидиметилсилоксана, содержащие комплексы Ni(II)-2,6-пиридиндикарбоксида между полимерными цепями [1], которые могут оказывать существенное влияние на способность материала на его основе к самозаживлению [2]. Исследование взаимосвязей «структура – свойство» для полимерных и сополимерных материалов может быть выполнено методами классической молекулярной механики и молекулярной динамики. Целью нашего теоретического исследования было изучение структурных особенностей полидиметилсилоксановых сополимеров с комплексами Ni(II)-2,6-пиридиндикарбоксида на основе молекулярно-механических моделей.

Для разработки структурной модели Ni(II)-2,6-пиридиндикарбоксид-полидиметилсилоксана нами использовалось модифицированное силовое поле PCFF (Polymer Consistent Force Field) [3] с подобранными недостающими параметрами для связей Ni(II)...N и Ni(II)...O и соответствующих торсионных углов. Изначально для каждой моделируемой структуры макромолекулы закладывался принцип спиралеобразного строения. Оптимизация геометрии производилась с помощью модуля Forcite в программном пакете Materials Studio [4].

Результаты сравнения структурных фрагментов смоделированных цепей сополимера, содержащих монолигандные и билигандные координационные комплексы, показали следующее. Во-первых, структуры с меньшим числом диметилсилоксановых звеньев лучше сохраняют свою спиралеобразность.

Во-вторых, в случае билигандного комплекса изменение частоты встречаемости ковалентно связанных комплексов Ni(II)-2,6-пиридиндикарбоксида между полидиметилсилоксановыми цепочками, как правило, влияет на форму витков и способствует более плотному расположению цепей в пространстве при уменьшении этой частоты. В-третьих, было установлено, что регулярные структуры обладают более низкой энергией по сравнению с нерегулярными.

Характерная спиралеобразность, за которую, в большей степени, отвечает алкильный фрагмент, связывающий пиридиндикарбоксид и полидиметилсилоксановую цепь, хорошо проявляется на структурах с коротким звеном полидиметилсилоксана и регулярным расположением никелевых комплексов.

Работа выполнена по проекту FENU-2024-0003.

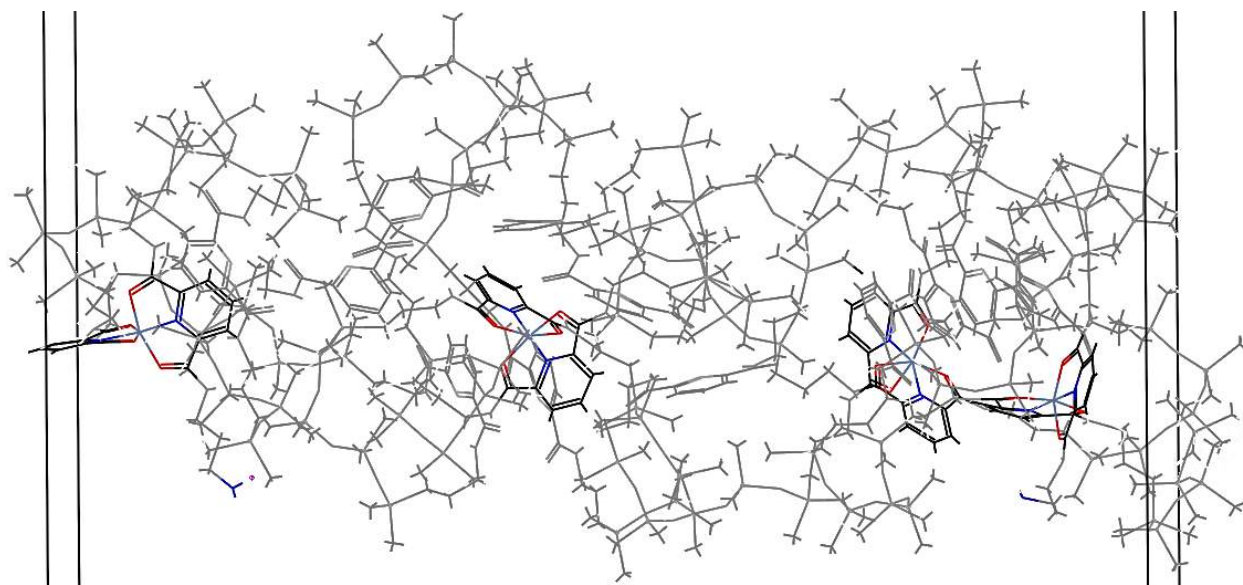


Рис. 1. Модель полидиметилсилоксана с билигандными комплексами Ni(II)-2,6-пиридиндикарбоксида

Список литературы

1. Zhang J. et al. Nickel(II) complexes chelated by 2,6-pyridinedicarboxamide: Syntheses, characterization, and ethylene oligomerization // *New Journal of Chemistry*. – Royal Society of Chemistry, 2016. – Vol. 40. – № 8. – P. 7027–7033.
2. Дерябин К.В. Дисс. Получение и свойства силиконовых материалов с электроактивными центрами на основе соединений триады жезлаканд. хим. наук. – СПб. : СПбГУ, 2022. – 349 с.
3. Sun H. et al. An ab Initio CFF93 All-Atom Force Field for Polycarbonates // *J. Am. Chem. SOC.* – 1994. – Vol. 116. – 2918–2981 p.
4. Biovia D.S. Materials studio. – San Diego: Dassault System, 2017.

КОНТРОЛИРУЕМАЯ РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА В ПРИСУТСТВИИ 10-(1-НАФТИЛ) ФЕНОТИАЗИНА В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРА

Н. А. Князева, В. И. Рычкова

Научный руководитель – д.х.н., профессор кафедры химии
нефти (нефтехимического синтеза) И. Д. Гришин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н. И. Лобачевского»
603022, Россия, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, 23
knyaseva2012@yandex.ru

Актуальным направлением синтетической химии высокомолекулярных соединений является фотоконтролируемая радикальная полимеризация с переносом атома, катализируемая органическими соединениями, не содержащими в своем составе металлов, известная в англоязычных источниках как Organocatalyzed Atom Transfer Radical Polymerization (O-ATRP). Использование указанной методологии направлено на решение проблемы загрязнения образцов остатками металлсодержащего катализатора, традиционно используемого при проведении процессов контролируемого синтеза полимеров. Это позволяет использовать полученные образцы в областях, чувствительных к присутствию следовых количеств металлов, например, микроэлектронике и биомедицине.

Среди большого многообразия катализаторов данного процесса, синтезированных к настоящему времени, выделяются арильные производные фенойтиазина благодаря высокой эффективности в условиях фотокатализа [1]. Представленная работа посвящена изучению каталитической активности 10-(1-нафтил)фенойтиазина (Naph_PTZ) в условиях гомо- и сополимеризации мономеров метакрилового ряда по механизму O-ATRP.

Полимеризацию метилметакрилата (ММА) и глицидилметакрилата (ГМА) проводили при

использовании бифункционального инициатора этилен-бис(2-бромизообутирата) (2F-BiB). Молярное соотношение реагентов [мономер]:[2F-BiB]:[Naph_PTZ] = 100:1:0,1. Процесс протекал в среде N,N-диметилформамида при облучении УФ-светом с $\lambda_{\max} = 365$ нм. Полимеризация ГМА и ММА протекает с постоянным числом активных центров, о чем свидетельствует линейный характер кинетической зависимости (рис. 1А). Наблюдается рост молекулярной массы (ММ) с увеличением конверсии мономера. Значения ММ хорошо согласуются с теоретически рассчитанными, что говорит о протекании процесса в контролируемом режиме (рис. 1Б). В работе показано, что образцы полученных полимеров способны выступать в качестве макроинициаторов для пост-полимеризации и блок-сополимеризации. Этот факт подтверждает протекание полимеризации ММА и ГМА по механизму с переносом атома.

Сополимеризация ММА и ГМА в аналогичных условиях также протекает в контролируемом режиме (рис. 2). Синтезированные образцы характеризуются низкими значениями дисперсности, а ММ совпадают с теоретически рассчитанными.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00087).

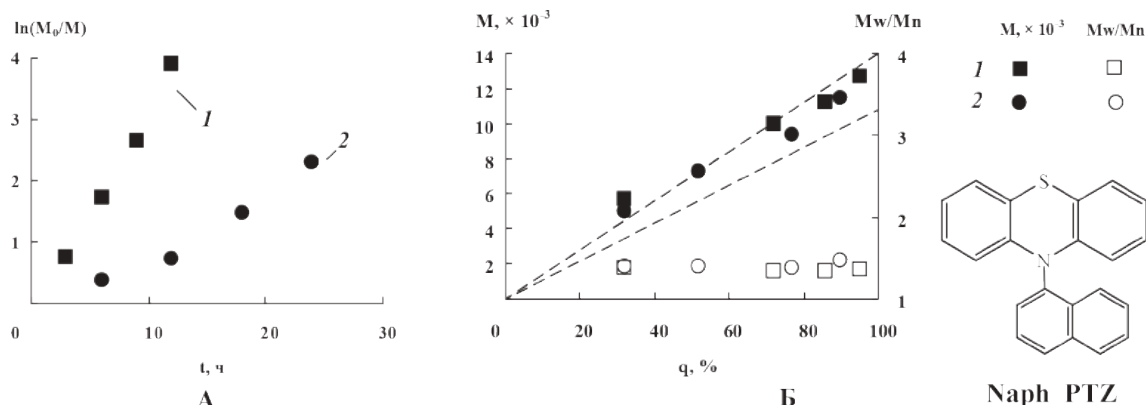


Рис. 1. Кинетические зависимости (А) и зависимости ММ и дисперсности от конверсии (Б) при полимеризации ГМА (1) и ММА (2) в присутствии Naph_PTZ и 2F-BiB. Пунктирные линии – теоретически рассчитанные значения ММ

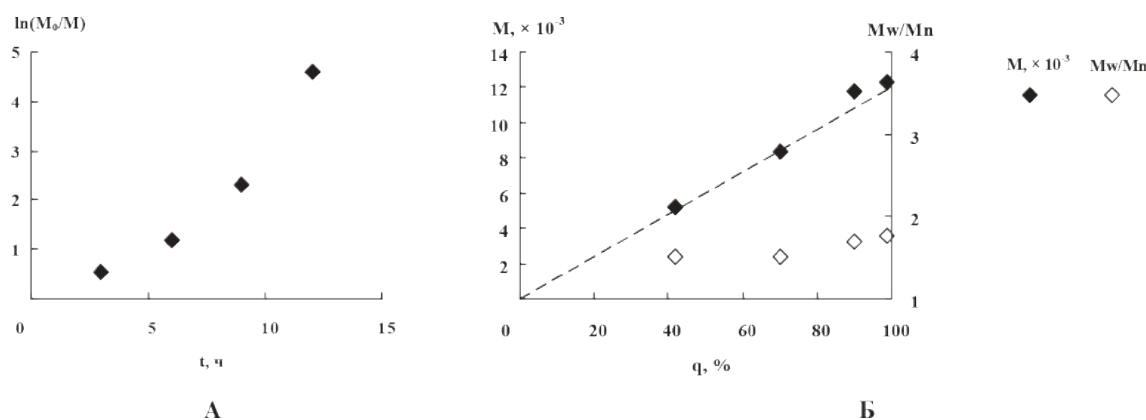


Рис. 2. Кинетические зависимости (А) и зависимости ММ и дисперсности от конверсии (Б) при сополимеризации ГМА с ММА в присутствии Naph_PTZ и 2F-BiB. ММА:ГМА = 1:1 (мол.), [ММА + ГМА]:[2F-BiB]:[Naph_PTZ] = 100:1:0,1. Пунктирная линия – теоретически рассчитанное значение ММ

Список литературы

1. Князева Н.А., Гришин И.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2022. – Т. 64. – № 5. – С. 313–321.

СИНТЕЗ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРСУЛЬФОНОВ МЕТОДОМ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ

Н. А. Кожемякин

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
nak60@tpu.ru

В настоящее время нет такой области, где бы полимерные материалы не нашли своего применения. Они активно исследуются, но все еще сталкиваются с проблемами, актуальными и сейчас. Так, при переработке, материалы, созданные из полимеров, часто утрачивают часть своих характеристик. В частности, в области

аддитивных технологий важно, чтобы используемые полимерные материалы могли сохранять свои физико-механические, химические и эксплуатационные характеристики после переработки с применением 3D-печати. Поэтому важной задачей в этой области является разработка таких полимеров, свойства которых позво-

ляют их использовать в аддитивных технологиях. Полиэфирсульфон представляет собой один из полимеров, к которому продолжает сохраняться высокий интерес благодаря его обширным возможностям и многообразию областей применения [1].

Ароматические полиэфирсульфоны отличаются от других полимеров благодаря своим уникальным характеристикам, которые и определяют их применение. Такие свойства, как высокая устойчивость к разрыву, эластичность, термостойкость и устойчивость к воздействию агрессивных химических сред, делают их пригодными для широкого спектра использования [2]. Эти материалы находят применение в сфере здравоохранения для создания медицинских имплантов, поскольку они не токсичны. Их превосходные изоляционные свойства также обеспечили им популярность в разнообразных секторах электротехники. К тому же, благодаря устойчивости к экстремально высоким и низким температурам, полиэфирсульфоновые полимеры находят применение в условиях, где присутствуют критические температурные режимы.

Свойства полиэфирсульфонов определяют множеством аспектов, включая этапы их производства. Влияние на итоговые характеристики оказывают такие факторы, как выбор растворителя, структура и соотношение используемых мономеров, а также параметры самого синтеза. Эти аспекты напрямую влияют на функциональные качества конечного продукта.

Метод ароматической нуклеофильной поликонденсации является самым широко используемым способом для синтеза ароматических полисульфонов. Для получения щелочных солей

бисфенолов применяют карбонат калия или гидроксид натрия. Температурный режим реакции составляет от 160 до 320 °С, в зависимости от активности мономера и типа растворителя. Процесс описывается следующей схемой 1.

Используемыми начальными мономерами были 4,4-дихлордифенилсульфон и бисфенол А, в соотношении 1,0156 к 1. В качестве азеотропобразователя использовался толуол, а карбонат калия служил щелочным агентом. Начальным этапом процесса была дистилляция воды при температуре от 120 до 140 °С. Затем последовал этап, на котором происходило увеличение вязкости при температуре 175 °С на протяжении шести часов. Сформированный таким образом полимер осаждали методом распыления в дистиллированную воду и оставляли его сохнуть.

В процессе проведения ИК-спектроскопии для изучения и верификации структуры синтезированного полимера были получены и проанализированы ИК-спектры. Подтверждено наличие скелетных колебаний ароматических углерод-углеродных связей, а также асимметричных и симметричных колебаний группы SO₂. Обнаружены асимметричные колебания растяжения группы C–O, что демонстрируется ярко выраженной полосой на 1235 см⁻¹.

Будущие исследования будут сосредоточены на анализе процессов синтеза для определения влияния типа растворителя и пропорций мономеров на характеристики полимера, а также на применении полимера в области аддитивных технологий. Также планируется разработка методов включения кардовых элементов в структуру полимера для улучшения его эксплуатационных свойств.

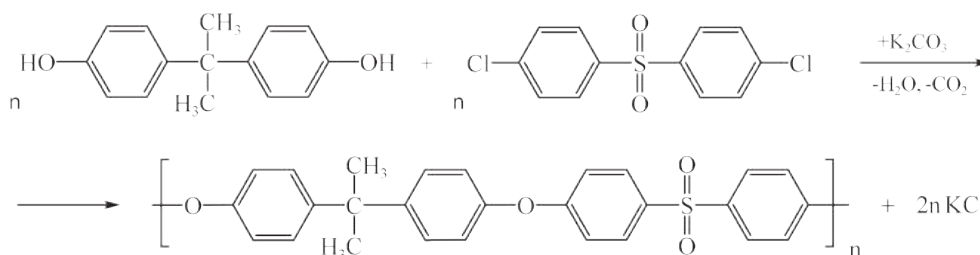


Схема 1

Список литературы

1. https://newchemistry.ru/letter.php?n_id=5194&cat_id=8&page_id=1.
2. Коршак В.В., Виноградова С.В. Гетероцепные полиэфирсы. – Москва : Издательство академии наук СССР, 1958. – 407 с.
3. Штейнберг Е.М., Зенитова Л.А. // Международный химический журнал. – 2012. – № 6. – DOI: 10.18454/IRJ.2227-6017.

РЕАЛИЗАЦИЯ БЕЗОПАСНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДДИТИВНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

В. А. Корабельникова, Ю. В. Гырдымова, Е. Г. Гордеев,
А. Н. Потороченко, К. С. Родыгин, В. П. Анаников
Научный руководитель – д.х.н., академик В. П. Анаников

ФГБУН Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН
119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47

Санкт-Петербургский государственный университет
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9
korabelnikova@ioc.ac.ru

Работа с газами под давлением в химических лабораториях является принципиально важной, но в то же время небезопасной операцией, в основном, из-за взрывоопасности стеклянного лабораторного оборудования. Чтобы снизить риски работы с газами, исследователи часто прибегают к использованию специализированной лабораторной посуды из высокопрочного стекла или металла. Однако такое оборудование, в случае неправильной эксплуатации или разрушения, может привести к значительному ущербу. В данной работе изучено применение аддитивных технологий для повышения безопасности тонкого органического синтеза под давлением в лабораторных условиях.

Данная работа демонстрирует возможность применения метода наплавления термопластичных материалов (FFF – Fused Filament Fabrication) для изготовления химических реакторов различной конструкции (I-tube, Y-tube, H-tube) (Рисунок 1) из доступных термопластичных материалов, пригодных для проведения тонкого органического синтеза под давлением [1–3]. Преимуществом таких FFF-реакторов является их повышенная безопасность в случае превышения критического давления газа внутри

реактора. Анизотропия механических свойств, обусловленная слоистой структурой FFF изделий, приводит к расслоению стенок реактора в случае превышения рекомендуемого внутреннего давления. Расслоение стенок реактора приводит к образованию отверстия, через которое осуществляется выход газа, что препятствует взрыву реактора с образованием осколков.

Процесс аддитивного производства также позволяет интегрировать в реакторы разнообразные элементы безопасности, такие как разрывные мембраны. В данной работе разрывные мембраны показали высокую эффективность в предотвращении разрушения реактора при повышенных давлениях, в ходе испытаний с различными газами, включая ацетилен и углекислый газ, генерируемые *in situ*, а также с чистыми газами, такими как аргон, водород и гелий.

В органическом синтезе компактные реакторы, изготовленные с помощью метода FFF, показали высокую эффективность в процессах винилирования и азид-алкинового циклоприсоединения. Хотя выход продуктов был несколько ниже, чем в стеклянных реакторах, они были эффективны при температурах до 100 °С. Наполненный стекловолокном полипропилен оказался



Рис. 1. Реакторы для проведения реакций под давлением с резьбовой крышкой и боковым элементом безопасности для сброса давления: (а) однокамерный реактор I-tube; (б) двухкамерный реактор Y-tube; (в) двухкамерный реактор H-tube

универсальным материалом несмотря на то, что реакции при температурах выше 150 °С способствовали образованию неидентифицированных побочных продуктов.

Принимая во внимание многочисленный ассортимент термопластичных полимеров, включающий материалы, устойчивые к совместно-

му действию органических растворителей и высокой температуры, можно заключить, что FFF-технология является вполне практичным и удобным инструментом для производства компактных лабораторных реакторов разнообразной конструкции.

Список литературы

1. Korabelnikova V.A., Gordeev E.G., Ananikov V.P. // *React. Chem. Eng.* – 2023. – 8. – 1613.
2. Erokhin K.S., Gordeev E.G., Samoylenko D.E., Rodygin K.S., Ananikov V.P. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2021. – 22. – 9919.
3. Erokhin K.S., Ananikov V.P. // *Org. Proc. Res. & Dev.* – 2023. – 27. – 6. – 1144–1153.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В ТРУБЧАТОМ РЕАКТОРЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

А. Котельников

Научный руководитель – к.т.н, доцент ОХИ И. М. Долганов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
kotelnikovalexandr220@gmail.com

Производство полиэтилена является актуальной темой для исследования и проведения НИОКР. Согласно данным агентства PrecedenceResearch объем мирового рынка полимеров достиг в 2022 году 716 млрд долларов, к концу 2032 года объем может достигнуть 1,2 трлн долларов. Годовой темп роста составит 5,4 % в период с 2023 по 2032 год.

Основной частью производства полиэтилена низкой плотности является реакторный блок. В работе анализируется и моделируется трубчатый реактор полимеризации этилена, состоящий из 3-х зон. Химические реакции представлены в таблице 1. Скорость реакции была рассчитана исходя из показателей режима (температура, давление) и кинетических постоянных (энергия активации, объем активации и предэкспоненциальный множитель) с помощью модифицированного уравнения Аррениуса.

$$k = k_{ref} \exp \left(\frac{-(E_a + \Delta V P)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right) \right); \quad (1)$$

где k – скорость реакции, моль/(л•сек); k_{ref} – предэкспоненциальный множитель, 1/сек; E_a – энергия активации, Дж/кмоль; ΔV – объем активации, м³/кмоль; P – давление процесса, Па;

R – газовая постоянная; T – температура процесса, К; T_{ref} – температура референса, К (используется при имеющемся значении объема активации).

В рассматриваемом процессе используется 5 различных инициаторов. Основным сырьем является этилен, пропилен является сополимером, который также подается в реактор. Скорость потока сырья в реакторе в среднем равна 20 м/с, длина одной зоны 500 метров. Конверсия для данного типа реактора составляет 30 % для всего реактора и 10 % для первой зоны.

Задача исследования – создание модели для описания изменения концентрации веществ по длине реактора. На данном этапе выполнения работ разработана математическая модель для расчета концентрации веществ. Ниже на рисунке 1 и 2 представлен результат моделирования.

Таблица 1. Химические реакции, протекающие в трубчатом реакторе

№	Описание реакции	Реакция
1	Разложение инициаторов	$I \rightarrow 2R^*$
2	Инициация цепи	$R^* + M \rightarrow P_1$
3	Рост цепи	$P_n + M \rightarrow P_{(n+1)}$

Согласно графикам выше, можно сделать вывод, что на данном этапе модель показывает изменение концентраций веществ в верном направлении. При увеличении времени до 75 секунд (1500 метров), конверсия составит 27 %.

Для более точного расчета изменения концентрации требуется дополнить модель расчетом температурного профиля и профиля перепада давления. На данном этапе разработана модель для расчета предварительного профиля температур, однако, модель требует калибровки.

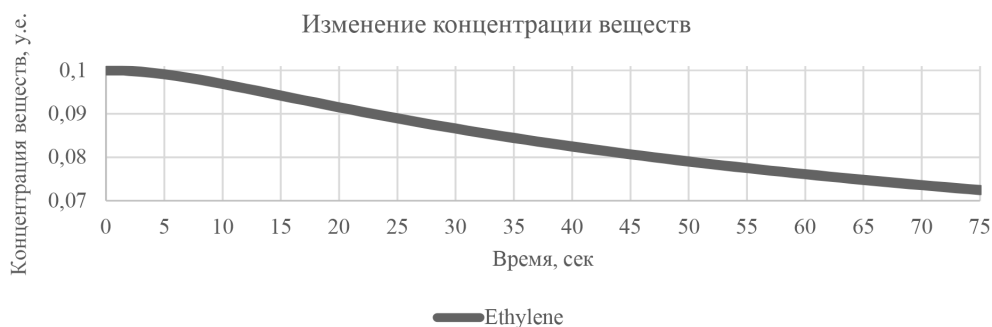


Рис. 1. Изменение концентрации этилена во времени (1-я зона реактора)

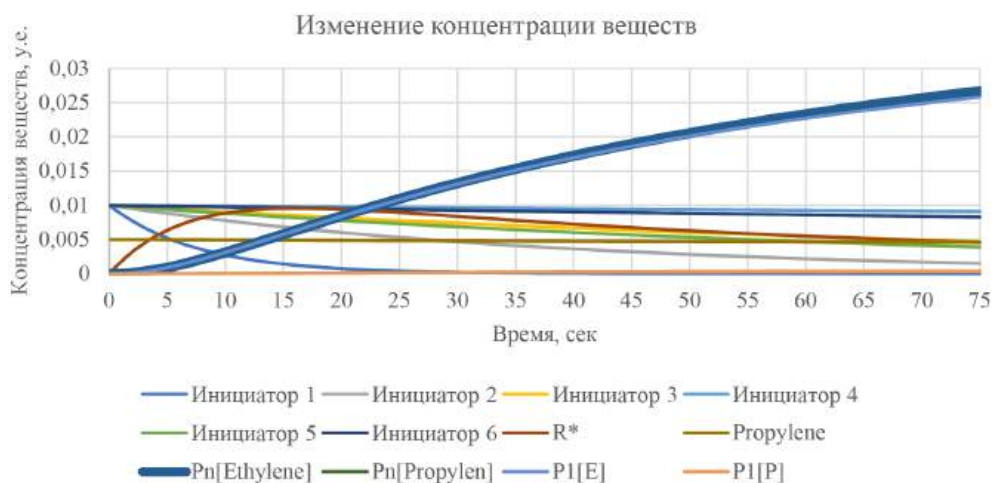


Рис. 2. Изменение концентрации инициаторов, радикалов и частиц полимеров во времени (1-я зона реактора)

Список литературы

1. Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Э. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. – Л. : Химия, 1985. – 560 с.
2. Сидорова Ю.С., Вацагина Е.К., Плотников В.В., Кантюков Р.Р., Тахавиев М.С. По-

строение математической модели процесса гетерофазной полимеризации этилена в трубчатом реакторе // Журнал «Вестник технологического университета». – 2015. – Т. 18. – № 4.

РЕТ-RAFT ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА ТИТАНА

В. В. Краснова, А. О. Власова, С. Д. Зайцев
Научный руководитель – д.х.н., доцент С. Д. Зайцев

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского
krasnoovavera.q@mail.ru

Одной из основных задач современной полимерной химии является управляемый синтез полимеров с заданными свойствами. Благодаря псевдоживой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (RAFT полимеризации) удастся достичь получения узкодисперсных полимеров и добиться контроля над их молекулярной массой.

Большой интерес вызывает возможность альтернативных способов инициирования, а именно фотоиндуцированная полимеризация с переносом электрона/энергии (PET-RAFT полимеризация). PET-RAFT полимеризация дает несколько преимуществ по сравнению с обычным механизмом RAFT-полимеризации. Использование света в качестве источника энергии позволяет регулировать процесс по интенсивности и длине волны, «включать» и «выключать» полимеризацию, проводить процесс в более мягких условиях и уменьшать воздействие на окружающую среду. В данной работе в качестве фотокатализатора был выбран диоксид титана (TiO_2) в полиморфной модификации анатаза.

Целью данной работы являлось исследование PET-RAFT полимеризации метилметакрилата в присутствии диоксида титана. В качестве RAFT-агента использовалась 4-циано-4-(до-

децилкарбонотиоилтио)-пентановой кислота (ЦДТПА).

На первом этапе была изучена устойчивость ЦДТПА в растворе диметилформамида (ДМФА) и диоксана под действием ультрафиолета (Рис. 1). На расстоянии 15 см до источника света с использованием в растворе диоксида титана с концентрацией 1 мг/мл оптимальным оказалось проведение процессов в инертной атмосфере.

Далее была исследована полимеризация метилметакрилата (ММА) в ДМФА в объемном соотношении $V(\text{ММА}):V(\text{ДМФА}) = 3:1$, в присутствии $[\text{ЦДТПА}] = 0,01$ моль/л и содержанием TiO_2 1 мг/мл. Мономерную смесь помещали в кварцевые ампулы и дегазировали путем трехкратного перемораживания в вакууме. Затем ампулы помещали под УФ-лампу (300W OSRAM ULTRA-VITALUX) на расстоянии 15 см от источника. Через определенные промежутки времени из реакционной смеси отбирали порцию смеси, выделяли полимеры трехкратным переосаждением в системе «осадитель – растворитель»: петролейный эфир – хлороформ. Образцы высушивали в вакуумном шкафу при температуре 40°C до постоянной массы. Конверсию полимеров определяли гравиметрически.

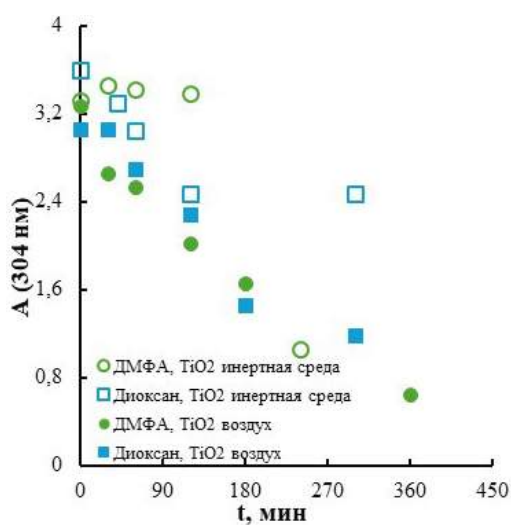


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от времени облучения

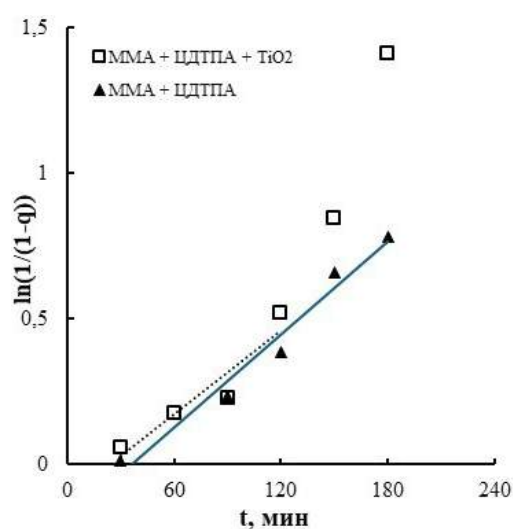


Рис. 2. Зависимость конверсии от времени в полулогарифмических координатах

Конверсионная зависимость процесса полимеризации в полулогарифмических координатах является линейной, следовательно, процесс полимеризации протекает в контролируемом режиме. Однако, начиная с конверсии 57 % (2,5 часа), зависимость отклоняется от линейной, наблюдается потеря контроля. Вероятно, это связано с фотолизом тритиокарбонатных групп. На Рис. 1 видно, что после 150 минут начинает происходить разложение.

Исследование молекулярно-массовых характеристик полимеров методом гель-проникающей хроматографии показало, что образцы, полученные в присутствии TiO_2 и ЦДТПА отличаются более узким молекулярно-массовым распределением ($\bar{M} = 1.47$) и линейной зависимостью среднечисловой молекулярной массы от конверсии.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОСТОЯННОЙ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЯ НА ИЗМЕНЕНИЕ ЗАВИСИМОСТЕЙ МОДУЛЕЙ УПРУГОСТИ И ВЯЗКОСТИ ОТ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА РАСТВОРОВ ПОЛИАКРИЛАМИДА РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

П. К. Крисанова, Е. Ю. Сидорова

Научный руководитель – к.т.н., доцент, заместитель заведующего кафедрой К. А. Потешкина

*Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
sidorova2002@mail.ru*

Известно, что полимерные растворы применяются в различных процессах и технологиях нефтегазодобычи [1]. В работе с ними необходимо тщательное изучение реологических свойств. Зачастую, с помощью ротационной вискозиметрии исследуется только вязкостная характеристика растворов. Однако стоит сказать, что полимерные растворы являются вязкоупругими жидкостями, поэтому упругая составляющая может играть ключевую роль в их поведении [2]. Осцилляционный режим исследований дает полную информацию о реологических характеристиках образца. Модуль упругости демонстрирует способность материала упруго деформироваться при приложении к нему силы и отражает его поведение как твердого тела. Величина модуля вязкости определяет рассеяние энергии и характеризует поведение исследуемого образца как вязкой жидкости [3]. Главной проблемой таких исследований является отсутствие их стандартной общепринятой методики проведения.

Измерения проводились на приборе Anton Paar MCR72 в осцилляционном режиме с использованием измерительной системы коаксиальных цилиндров. В качестве объекта исследования использовались растворы гидролизованного полиакриламида с молекулярной массой 15 000 000 Да с концентрациями 0,3 % и 0,5 %.

При исследовании образца первоначальным тестом являлась амплитудная развертка, поскольку она позволяет определить диапазон линейных вязкоупругих свойств, а также предел текучести и точку течения образца. Затем проводилась частотная развертка, которая необходима для описания поведения образца в ранее определенном диапазоне неразрушающих деформаций.

Согласно полученным данным диапазон линейной вязкоупругости для раствора ГПАА с концентрацией 0,5 % для всех частот наблюдается при значениях амплитуды от 5 % до 100 %. Для раствора полиакриламида с концентрацией 0,3 % при высоких (8 Гц) и низких (0,05 Гц) частотах наблюдается превосходство модуля вязкости над модулем упругости, что соответствует разрушению структуры и переходу раствора в текучее состояние.

Таким образом можно выявить, что наибольшая величина области линейных вязкоупругих свойств растворов полиакриламида молекулярной массой 15 млн Да для концентраций 0,3 % и 0,5 % наблюдается в диапазоне частот от 0,5 Гц до 3 Гц.

При проведении частотной развертки растворов полиакриламида было обнаружено, что с увеличением амплитуды процесса наблюдается снижение значений модулей упругости и вязкости. Также можно заметить, что с уменьшением

концентрации полимера в растворе модуль вязкости превалирует над модулем упругости, что соответствует переходу раствора в текучее состояние.

В дальнейшем исследования будут направлены на проведение тестов с несколькими ви-

дами растворов полиакриламида. По окончании исследований будет возможно разработать универсальную методику проведения осцилляционных исследований для растворов полиакриламида различных видов в широком диапазоне концентраций.

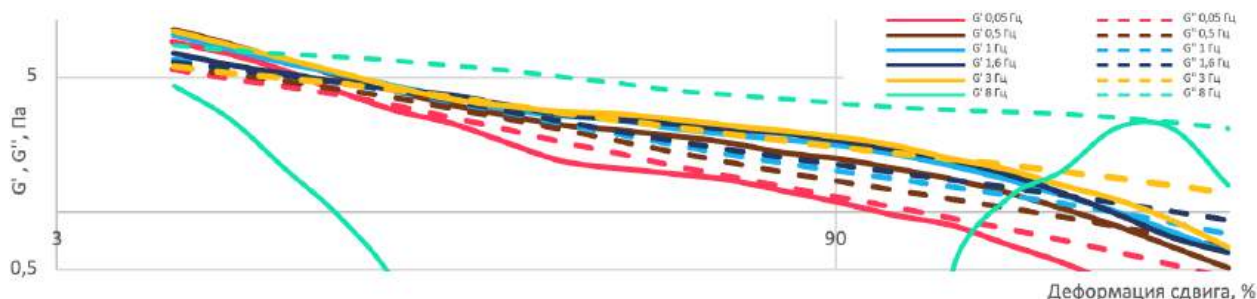


Рис. 1. Зависимость модуля упругости (G') и модуля вязкости (G'') жидкости на основе ГПАА с концентрацией 0,3 % от деформации сдвига (%) при различной постоянной частоте колебаний ($f_{Гц}$)

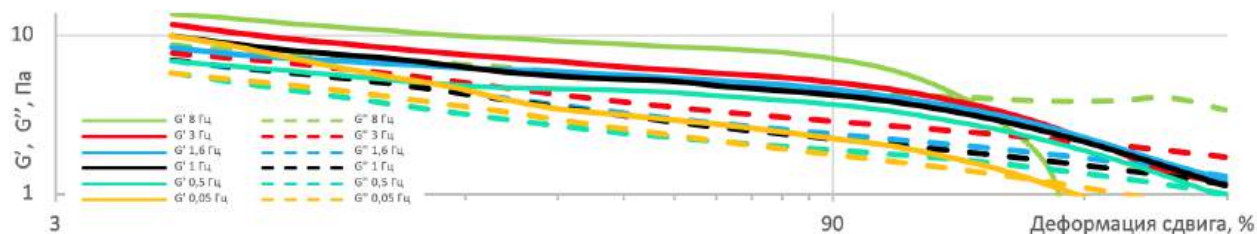


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (G') и модуля вязкости (G'') жидкости на основе ГПАА с концентрацией 0,5 % от деформации сдвига (%) при различной постоянной частоте колебаний ($f_{Гц}$)

Список литературы

1. Толстых Л.И. Полиакриламид в процессах нефтегазодобычи: учебное пособие. – М. : РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2023. – 136 с.
2. Силин М.А. Промысловая химия: Учебное пособие. – М. : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. – 350 с.
3. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб. : Профессия, 2007. – 560 с.

ГЛИКОЛИЗ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

К. А. Лебедев, К. А. Киршанов, Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Ю. Гервальд

МИРЭА – Российский Технологический Университет
Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова
Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева
Россия, Москва
kirill.lebedev.0101@mail.ru

Способы химического рециклинга применимы к поликонденсационным полимерам, в частности, к полиэфирам. Такая химическая переработка позволяет провести полную депо-

лимеризацию полиэфира до мономеров или в частичную до олигомеров [1].

На практике вторичной переработке подвергают, в первую очередь, полиэтилентерефталат (ПЭТ), так как он может быть легко извлечен из

смеси твердых бытовых отходов. Химическая переработка ПЭТ позволяет также удалить различные посторонние включения, в том числе, связанные с макромолекулами [1].

Одним из наиболее простых и экономичных методов химической переработки является гликолиз. Наиболее распространенными агентами гликолиза являются этиленгликоль и диэтиленгликоль. Гликолиз под действием этиленгликоля позволяет получать бис(2-гидроксиэтил) терефталат – мономер для получения ПЭТ, аналогичного по свойствам первичному.

Целью работы было исследование гликолиза этиленгликолем наиболее распространенной товарной формы полиэтилентерефталата – хлопьев (ПЭТ-флекса) размером от 5 до 20 мм.

Использовали 250 м.ч. этиленгликоля и 1 м. ч. катализатора ацетата цинка на 100 массовых частей (м. ч.) отходов ПЭТ. Реакцию проводили в течение 3 часов при температуре 190 °С. Конверсия по полиэтилентерефталату состави-

ла 51,7 %, селективность образования БГЭТ – 83,7 %.

Полученный гликолизат очищали перекристаллизацией в воде при температуре 40 °С. Чистоту мономера определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Температура плавления БГЭТ составила 111,3 °С.

Эффективность предложенного способа получения БГЭТ сравнивали с реакцией прямого синтеза БГЭТ из диметилтерефталата и этиленгликоля в массовом соотношении 100:80 (м. ч.) в присутствии 1 м. ч. ацетата цинка при 190 °С в течение 3 часов. Селективность образования БГЭТ составила 37,9 %.

Коэффициент корреляции ИК-спектров образцов БГЭТ, полученных гликолизом и прямым синтезом, составил 97 %.

Таким образом, показано, что гликолиз ПЭТ является эффективным способом переработки. Гликолизом хлопьев ПЭТ можно получить чистый бис(2-гидроксиэтил) терефталат, подходящий для использования в синтезе полимера.

Список литературы

1. Урманцев У.Р., Грудников И.Б., Табаев Б.В., Лакеев С.Н., Ишалина О.В. Основы химии и технологии производства полиэтилентерефталата. – 2015. –130 с.

ТАМПОНАЖНЫЙ СОСТАВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ ДЛЯ РЕМОНТНО-ИЗОЛЯЦИОННЫХ РАБОТ В СКВАЖИНАХ

Л. А. Магадова, С. В. Аксенова, А. В. Геворкян, Д. Д. Поляков

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина»

119991, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 65, корп. 1

Gevorkyan2001@bk.ru

Фенолформальдегидные смолы – это продукты взаимодействия фенола с формальдегидом, полученные по механизму поликонденсации.

Данный процесс включает в себя три основные стадии:

- 1) присоединение формальдегида к фенолу;
- 2) рост цепи (образование форполимера);
- 3) отверждение.

В результате реакции могут образовываться резолю или новолаки. Это зависит от значения pH реакции.

На свойства продуктов реакции влияет также соотношение исходных реагентов-фенола и формальдегида. Если количество формальдегида меньше, чем фенола, в процессе поликонденсации образуются линейные новолачные смолы. Если формальдегид взят в избытке, образуются резолю.

Известно, что для эффективной эксплуатации нефтегазодобывающих скважин необходимо обеспечить герметичность обсадных колонн. Проблемы, связанные с различного рода нарушениями обсадной колонны, приводят к целому ряду осложнений, таких как обводнение продуктивных пластов, прорыв газа, межпластовые

перетоки и другие проблемы. Все это влечет за собой временные, трудовые и экономические затраты, которые препятствуют эффективному режиму работы скважины и, следовательно, более полной добыче целевого флюида.

В настоящее время можно отметить, что с каждым годом возрастает потребность в проведении ремонтно-изоляционных работ (РИР), особенно в скважинах тех месторождений, которые находятся на поздней стадии разработки. Основными целями РИР являются: изоляция водопритока, ликвидация негерметичности эксплуатационной колонны, ликвидация негерметичности заколонного пространства.

В качестве тампонажных материалов для РИР возможно применение синтетических смол, которые относятся к твердеющим тампонажным материалам. Как правило, тампонажный состав для РИР на основе синтетических смол содержит непосредственно смолу и отвердитель, а также различные модифицирующие добавки для регулирования эксплуатационных свойств. Отвердителями часто служат композиции на основе уротропина и пластификаторов, смеси кислот и ангидридов, производные аминов или резорцин.

В данном исследовании представлена разработка экономически доступного и эффективного тампонажного состава для РИР на основе модифицированной фенолформальдегидной смолы с отвердителем на основе неорганических кислот.

Определены оптимальные соотношения смолы и отвердителя для регулирования сроков загустевания и схватывания состава. По результатам исследований предложен график для расчета и прогнозирования времени отверждения смолы.

Разработанный отвердитель позволяет использовать тампонажный состав в широком диапазоне времени загустевания от 30 минут до 72 часов. Тампонажный раствор имеет высокую проникающую способность, так как представляет собой истинный раствор и не содержит твердых взвешенных частиц. Данный критерий является одним из важнейших при выборе тампонажных составов для проведения РИР. Отвержденный состав имеет ярко-выраженные упруго-прочностные свойства, что выгодно отличает его от других твердеющих тампонажных составов.

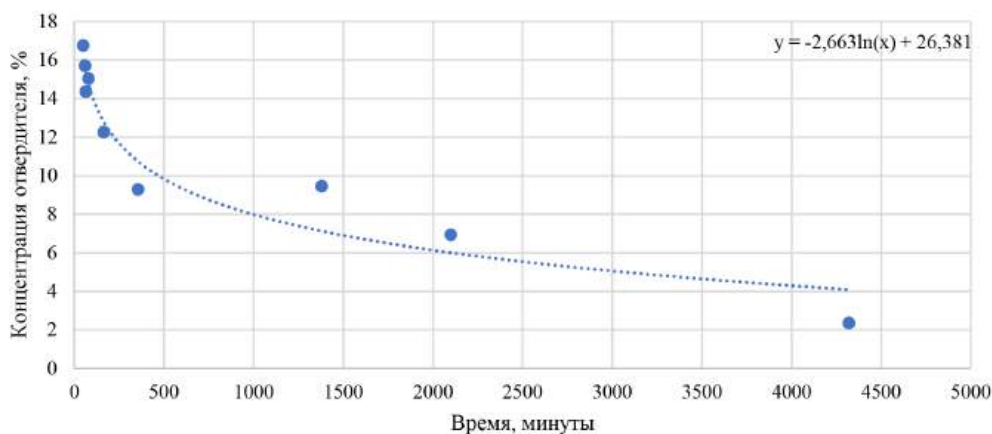


Рис. 1. Зависимость концентрации отвердителя от времени отверждения

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. А.А. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства технология: учеб. пособие. – СПб. : 2008. – 560 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСА СШИВАЮЩИХ АГЕНТОВ ЭМУЛЬСИОННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Л. А. Магадова, В. В. Соколова, Д. Д. Поляков, А. В. Геворкян

ФГАОУ ВО «Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина»
Denispolyakov916@gmail.com

Сшитые полимерные системы в нефтегазодобыче применяют во множестве процессов, начиная ремонтно-изоляционными работами, закачивая процессами интенсификации. Наиболее часто сшитые полимерные системы применяют для выравнивания профиля приёмистости нагнетательных скважин с целью увеличения охвата залежи.

В качестве полимерной основы был выбран эмульсионный полиакриламид (ЭПАА), способный образовывать высоковязкий полимерный раствор в модели пластовой воды с высокой минерализацией (200–300 г/л). Данный выбор обоснован технологичностью его товарной формы и приготовления рабочего раствора, а также возможностью применять его на месторождениях с низкой пластовой температурой.

В ходе данной работы были исследованы следующие сшивающие агенты ЭПАА: соли, содержащие ионы Cr^{+3} , Al^{+3} , Cu^{+3} , в различных концентрациях.

В таблице 1 представлены результаты влияния выбранных сшивающих агентов на формирование структуры полимерного раствора. Структуру получаемых гелей оценивали по классификатору Сиданска [1].

Основываясь на данных, представленных в таблице 1, в качестве ускоренного сшивающего агента, позволяющего получить вязкоупругую структуру, рекомендуется использовать соли Al^{+3} , а также Cu^{+3} . Сшивающие агенты, содержащие Cr^{+3} , лишь значительно повышают вязкость исходного раствора полимера, но не позволяют получить вязкоупругих свойств.

Таблица 1. Результаты сшивки 1 % масс. раствора ЭПАА, приготовленного на основе модели воды высокой минерализации (плотность 1160 кг/м³)

Сшивающий агент	Соотношение ЭПАА : сшивающий агент	Время набора вязкости	Код по классификатору Сиданска
Cr^{+3}	1 : 10	5 мин	C
Cr^{+3}	2,5 : 10	5 мин	D
Cr^{+3}	5 : 10	5 мин	D
Al^{+3}	1 : 10	1 мин	E
Al^{+3}	2,5 : 10	1 мин	F
Al^{+3}	5 : 10	1 мин	F
Cu^{+3}	1 : 10	1 мин	E
Cu^{+3}	2,5 : 10	1 мин	F
Cu^{+3}	5 : 10	1 мин	F

Список литературы

1. Patent US4683949. Sydansk et al. Conformance improvement in a subterranean hydrocarbon-bearing formation using a polymer gel.

ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ КОРОТКОЦЕПЧЕЧНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН

С. М. Морозова¹, А. А. Бельмесов², С. С. Голубков^{1,3}, Т. Г. Стаценко¹, Г. М. Дон²,
В. С. Лихоманов¹, Е. А. Сангинов², А. М. Кашин¹, А. В. Левченко²

¹Московский Физико-технический институт
Национальный Исследовательский Институт
141701, Долгопрудный, Институтский переулок, 9

²Федеральный Исследовательский Центр Проблем Химической Физики и Медицинской Химии РАН
142432, Черноголовка, пр-кт Академика Семёнова, 1

³Институт Элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН
119334, Москва, ул. Вавилова, 28
sofiionova@yandex.ru

Водородная энергетика является перспективной альтернативой энергии, получаемой на основе ископаемого топлива, за счет своей экологичности и теоретической мощности [1]. Для низкотемпературных топливных элементов (ТЭ) одним из важнейших конструктивных элементов является полимерная ион-проводящая мембрана, которая обеспечивает транспорт ионов водорода для протекания электрохимической реакции в ТЭ (Рис. 1а) [2].

Протонообменные мембраны на основе перфторированных полимеров являются наиболее востребованными для ТЭ ввиду их уникальных химических, термических и механических свойств, а также структурными особенностями, обуславливающими высокую протонную проводимость. Цель работы заключалась в исследовании влияния жидкой фазы при приготовлении дисперсии полимера и условий отжига мембран на их механические свойства, протонную проводимость и электрохимические свойства. В качестве полимера использовали перфторированный полимер со структурой Aquivion®.

Образцы плёнок, полученные из дисперсий полимера в N,N-диметилацетамиде (ДМАА) или в водно-спиртовой смеси, подвергались отжигу в вакууме при температурах от 140 до 160 °С и на протяжении 3–8 часов. Образцы, полученные из дисперсии в ДМАА демонстрировали более низкую протонную проводимость (31–38 мСм/см) по сравнению с образцами, полученными из водно-спиртовой дисперсии (70–103 мСм/см). Наилучшие результаты по протонной проводимости и проницаемости по водороду были получены для мембран, подвергнутых отжигу при 150 °С в течение 3 и 8 часов (образцы 1, 2).

На основе полученных плёнок были созданы мембрано-электродные блоки (МЭБ). Показано, что МЭБ с мембраной 1 имеет близкие мощностные характеристики к МЭБ с коммерческой мембраной NAFION 211 (Рис. 1б), но имеет низкий потенциал разомкнутой цепи (800 мВ), что говорит о высокой газопроницаемости данной мембраны после удаления органических примесей. Образец МЭБ с мембраной 2 показал в три раза меньшие мощностные характеристики, чем

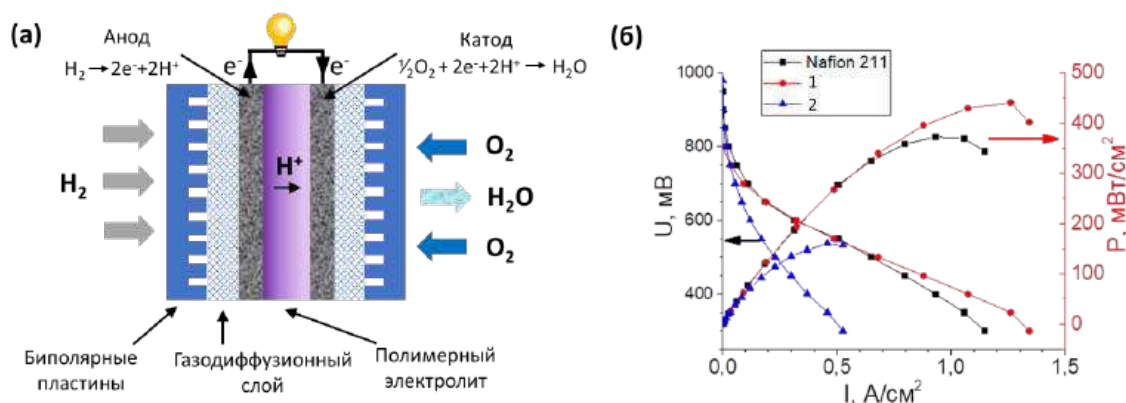


Рис. 1. а – строение топливного элемента с полимерной мембраной; б – вольт-амперные характеристики топливного элемента с перфторированной мембраной, полученной в данной работе, в сравнении с коммерческой мембраной Nafion 211

МЭБ с коммерческой мембраной NAFION 211, однако имеет больший потенциал разомкнутой цепи 980 мВ vs 950 мВ.

Дальнейшие исследования будут направлены на стабилизацию полимерной мембраны для улучшения характеристик МЭБ.

Список литературы

1. Primachenko O.N., Marinenko E.A., Odinokov A.S., Kononova S.V., Kulvelis Y.V., Lebedev V.T. // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2021. – V. 32. – № 4. – P. 1386–1408.
2. Golubkov S.S., Morozova S.M. // *Polymers*. – 2023. – V. 15. – P. 4553.

Благодарность

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (госзадание) 075-03-2023-106, № FSMG-2022-0012.

ПОЛУЧЕНИЕ ПРИРОДНОГО ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО ПОЛИМЕРА МОДИФИКАЦИЕЙ ЛИГНИНА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ

Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. В. Ротарь

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

yin1@tpu.ru, mdy5@tpu.ru

Основным объектом изучения стал полимер природного происхождения - лигнин, входящий в число отходов производств бумаги и гидролизных фабрик. В литейном производстве активно применяются термостойкие материалы, вследствие чего можно выдвинуть гипотезу о внедрении природного биополимера в качестве термостойкого реагента. Дешевизна, не токсичность и легкодоступность лигнина делают его перспективным материалом. Поэтому утилизация лигнина - разработка безотходного и малоотходных производства является актуальной задачей на сегодняшний день.

Цель работы поставлена следующим образом: получение термоустойчивого полимера модификацией лигнина серой.

Основой эксперимента стали 2 способа выделения лигнина:

1) Выделение лигнина проводилось щелочным способом в присутствии 8 % гидроксида калия.

2) Выделение лигнина проводилось кислотным способом в присутствии 20 % серной кислоты.

Выбор данных способов обусловлен простотой в исполнении, а также экономически выгодной [2].

Для модификации лигнина были выбраны соотношения: лигнин:сера 1:2, 1:1 и 1:0,5. Модификация лигнина проводилась в течении

3 часов при температуре 280 °С. После продукт синтеза промывали водой для удаления несшитой серы. Установлено идеальное соотношение лигнина:сера-1:1, так как это соотношение является экономически выгодным, и при этом полимер будет иметь высокие показатели термостабильности.

В таблице 1 представлены выходы продукта в зависимости от типа выделения лигнина. Полученный полимер подтвердил термостабильные свойства, температура размягчения составляет 450–500 °С.

Таблица 1. Зависимость выхода лигнина от способа выделения

Метод	Выход, г	Температура размягчения, °С
Щелочной	0,572	450
Кислотный	0,963	500

Итак, в данном исследовании проведена химическая модификация лигнина элементарной серой, из чего можно сделать вывод о получении термостабильного полимера. Мы предполагаем, что технология может стать платформой для изучения сорбционных свойств полимера для решения проблем с нефтерозливами на водных объектах.

Список литературы

1. Thomas Q.Hu. *Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin*. – 2022. – 34 p.
2. Рыженков А.В. *Химическая технология лигнина и перспективные материалы на его основе* // Интернет-журнал «Науковедение». – 2015. – 100 с.
3. Грушников О.П., Елкин В.В. *Достижения и проблемы химии лигнина*. – 1999. – 65 с.

ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ LCD 3D-ПЕЧАТИ

А. Н. Никишина^{1,2}, Б. Ч. Холхоев², З. А. Матвеев²

Научный руководитель – д.х.н., доцент В. Ф. Бурдуковский²

¹Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова
670000, Россия, Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

²Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
alenanikishina@yandex.ru

В настоящее время промышленность переработки высокомолекулярных соединений обладает большим парком оборудования и способов. Одним из перспективных методов являются аддитивные технологии, известные также как 3D-печать. На сегодняшний день, существует большое количество методов 3D-печати, среди которых одним из наиболее распространённых, наряду с FDM, является LCD, суть которого заключается в отверждении целого слоя фотополимерной смолы с помощью светодиодов, проходящих через жидкокристаллический дисплей. Фоточувствительные композиции, главным образом, получают из производных акриловых и метакриловых кислот, что ограничивает применение LCD 3D-печати в высокотехнологических отраслях промышленности, поскольку такие изделия обладают низкими эксплуатационными характеристиками. Ранее в работах [1, 2] была показана возможность улучшения эксплуатационных свойств путем добавления в фоточувствительную композицию различных высокотехнологичных полимеров.

Продолжая исследования в этом направлении, в докладе продемонстрированы результаты по использованию в качестве полимерной матрицы представителей классов ароматических полиамидов (МПА) и полиимидов (ПИ). В состав получаемой фоточувствительной композиции кроме полимерной матрицы входили: кросс-линкер – триэтилакрилат изоцианурат или диакрилат этоксилированного бис-фенола А, которые способны полимеризоваться под действием УФ-излучения, фотоинициатор Irgacure 819 и в качестве растворителя N,N-диметилакриламид, который проявляет хорошую растворяю-

щую способность по отношению к используемым полимерам.

Был установлен состав, который обеспечивает долговременную устойчивость и оптимальную вязкость полученной фоточувствительной композиции. Для определения условий печати использовался коммерческий LCD 3D-принтер Anycubic Photon Mono (Китай). Время экспонирования первых трех слоев составляло 15–25 с, а последующих 10–15 с. По данным термогравиметрического анализа материалы демонстрируют термостойкость в пределах 382–389 °С. Согласно данным динамического механического анализа температура стеклования составляет 121–180 °С. Модуль упругости полученных материалов составляет 2,8–3,9 ГПа, а предел прочности при растяжении 54,7–104,4 МПа.

Изделия также обладают эффектом памяти форм (рис. 1), основными показателями которого являются коэффициент фиксации формы и коэффициент восстановления формы, их значения достигают 99,67 % и 99,99 %, соответственно. Анализ стойкости материалов к γ -облучению дозой эквивалентной 30 годам нахождения на околоземной орбите показал, что прочность при растяжении увеличивается на 6,5 %, тепло- и термостойкость практически не изменяется, а модуль упругости незначительно уменьшается.

Таким образом, разработанные фоточувствительные композиции на основе МПА и ПИ позволяют изготавливать изделия с эффектом памяти формы, обладающие хорошими эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 22-73-10011.



Рис. 1. Эффекта памяти формы 3D-печатного объекта на основе МПА

Список литературы

1. Bardakova K.N. et al. // *Advanced Materials Technologies*. – 2021. – V. 7. – I. 1. – P. 2100790.
2. Kholkhoev B.Ch. et al. // *Applied Materials Today*. – 2024. – V. 36. – P. 102022.

ПОЛУЧЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ СЫРЬЕВЫХ РЕСУРСОВ ИЗ ОТХОДОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА

Е. П. Никулина

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
epn4@tpu.ru

Один из способов борьбы с загрязнением окружающей среды отходами пластика – замена неразлагающихся в естественных условиях полимеров на биоразлагаемые, к которым относятся полилактид (ПЛА) – полиэфир молочной кислоты, способный к разложению до простых и безвредных соединений (диоксида углерода и воды).

Длительность разложения полимера зависит от различных факторов. В природных условиях этот процесс может занимать более двух лет, поэтому для его ускорения необходимы условия компостирования [1]. Однако эффективнее будет химически перерабатывать отходы из полилактида и извлекать из них ценные вещества, например, лактид, который впоследствии можно повторно использовать для синтеза полимера.

Целью данной работы является оценка выхода и характеристик лактида-сырца и очищенного лактида, полученного деполимеризацией отходов 3D-печати на основе ПЛА.

Исходным сырьем для эксперимента является филамент из ПЛА (ПЛА_{фил}) и сделанное из него изделие при помощи 3D-печати (ПЛА_{изд}). Термическую деструкцию проводили при температуре 180–200 °С, давлении 20 мбар, как катализатор использовали оксид цинка ZnO (1 масс. %). Полученный лактид-сырец очищается методом перекристаллизации в изопропиловом спирте.

На основе экспериментальных данных, выход лактида-сырца после проведения деполимеризации ПЛА_{фил} и ПЛА_{изд} равен 46–54 и 44–49 масс. % соответственно. Снижение выхода лактида-сырца из ПЛА_{изд} связано с воздействием механических нагрузок и высоких температур на полимер при создании изделия методом 3D-печати. Потери мономера после перекристаллизации изопропиловым спиртом составляют 21–32 %.

Представленный ИК-спектр подтверждает образование лактида в результате проведения процесса термической деструкции ПЛА, так как присутствуют следующие характеристические полосы поглощения (рис. 1) [2]:

- валентные колебания карбонильной группы – 1753 см⁻¹,
- валентные колебания связей С–О–С сложноэфирной группы асимметричные – 1250 см⁻¹ и симметричные – 1125–1050 см⁻¹,
- скелетные колебания шестичленного цикла – 932 см⁻¹,
- деформационные колебания связей С–Н метильной группы асимметричные – 1450 см⁻¹ и симметричные – 1380 см⁻¹,
- маятниковые колебания СН₂ – 756 см⁻¹,
- СН₃ симметричные и СН деформационные колебания – 1350 см⁻¹.

Температура плавления полученного лактида отличается от литературных данных

($T_{пл}$ (ПЛА_{фил}) = 60–69 °С, $T_{пл}$ (ПЛА_{изд}) = 74–85 °С), что говорит о наличии примесей в исследуемом веществе. Также, вероятно преобладание мезо-лактида в ряде образцов, подвергнутых исследованию, выделяющегося пониженной температурой плавления (53 °С) относительно *D*- и *L*-изомеров лактида, температура плавления которых составляет 96–97 °С [2].

Содержание молочной кислоты в исследуемых образцах не превышает 10 масс. %. Лактид, полученный из ПЛА_{изд} содержит большее количество кислотных групп ($KЧ = 59,8$ мг/г, $w_{МК} = 9,6$ масс. %), чем лактид, полученный из ПЛА_{фил} ($KЧ = 38,4$ мг/г, $w_{МК} = 6,2$ масс. %).

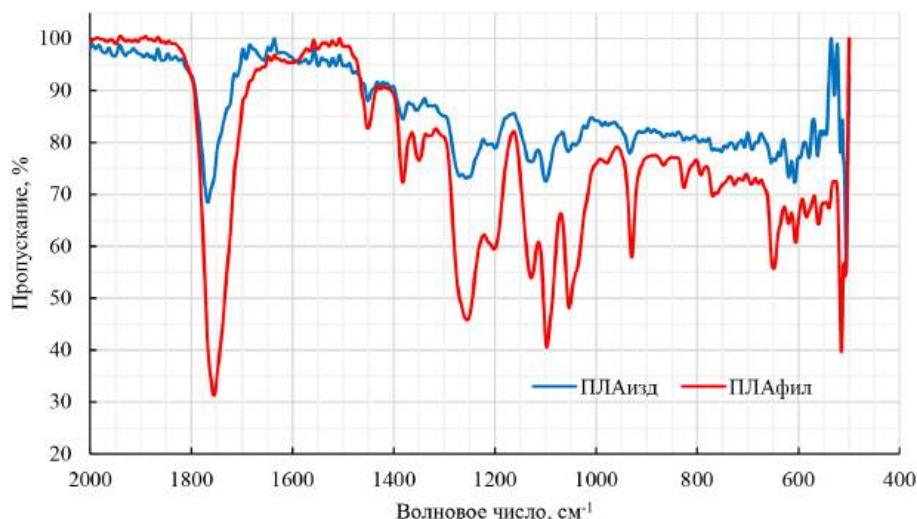


Рис. 1. ИК-спектр образцов очищенного лактида

Список литературы

1. Роговина С.З. Биоразлагаемые полимерные композиции на основе синтетических и природных полимеров различных классов // *Высокомолекулярные соединения*. – 2016. – Т. 58. – № 1. – С. 68–80.
2. Zou H. Thermal degradation of poly (lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy // *Journal of thermal analysis and calorimetry*. – 2009. – V. 97. – P. 929–935.

ИССЛЕДОВАНИЕ МАСЛОСТОЙКОСТИ ГИБКИХ КАБЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА

Д. С. Новикова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР О. В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
dsn12@tpu.ru

Изучение влияния механизма, способствующего ухудшению эксплуатационных характеристик гибких кабелей, на повышение надежности их использования в различных отраслях промышленности имеет ключевое значение.

При подборе полимерных материалов для определенных условий эксплуатации необходимо уделять особое внимание их механической прочности, эластичности, а также устойчивости к воздействию масел и низких температур.

Цель работы: изучить прочностные характеристики материалов на основе сополимеров этилена и пропилена с целью улучшения свойств гибких кабелей, а также необходимо провести анализ физико-химические процессов, влияющие на старение резины под воздействием дизельного топлива и трансформаторного масла.

Свойства этиленпропиленовых каучуков зависят от содержания этилена и пропилена: каучуки с содержанием от 30 % до 50 % пропилена

являются аморфными и не обладают кристаллической структурой, а их температура стеклования находится в диапазоне от -58 до -65 °С.

На рисунке 1 представлены результаты исследования изменения толщины оболочек (%) при воздействии дизельного топлива и трансформаторного масла.

Важным показателем является степень набухания, определяемая как количество поглощенной жидкости в граммах на грамм полимера к моменту времени t при определенной температуре. Процесс набухания происходит за счет диффузии молекул низкомолекулярных жидкостей, состав которых представлен в таблице 1, которые проникают в промежутки между макромолекулами каучуков [1].

Однако, насыщенность основной цепи придает сополимерам этилена и пропилена повышенную устойчивость, изменение толщины оболочки составило 10%. Кроме того, наличие в каучуках микроблоков объясняется большим

различием в константах сополимеризации этилена и пропилена.

Этиленпропиленовые каучуки также обладают свойством воспринимать большие количества наполнителей и мягчителей без ухудшения технологических свойств смесей и физико-механических характеристик вулканизатов, что позволяет снижать стоимость резины, а также разрабатывать резины, с высокими электроизоляционными характеристиками не распространяющие горение и не содержащие галогенов.

Таблица 1. Состав дизельного топлива и моторного масла

Состав	Дизельное топливо	Трансформаторное масло
Парафиновые углеводороды	До 40 %	10–15 %
Нафтеновые углеводороды	До 55 %	60–70 %
Ароматические углеводороды	До 5 %	15–20 %

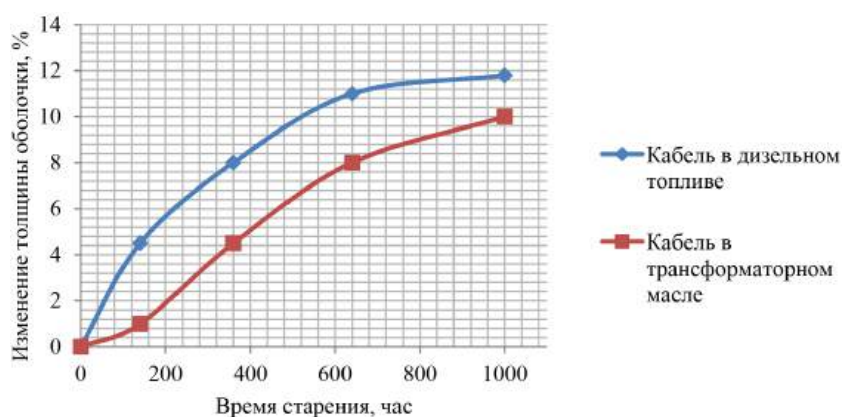


Рис. 1. Зависимость изменения толщины оболочки в зависимости от времени старения в дизельном топливе и трансформаторном масле в процентах от исходного значения

Список литературы

1. Леонов А.П. Исследование влияния внешних факторов на полимерные материалы оболочек гибких кабелей, применяемых в системах питания транспортного и горного электротехнического оборудования // Интернет-журнал «Наукоедение». – 2017. – Т. 9, № 2. – Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/19TVN217.pdf>.

тротехнического оборудования // Интернет-журнал «Наукоедение». – 2017. – Т. 9, № 2. – Режим доступа: <http://naukovedenie.ru/PDF/19TVN217.pdf>.

СИНТЕЗ И ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 5-НОРБОРНЕН-2,3-ДИКАРБОНОВОГО ИМИДА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Д. А. Петров

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ТПУ А. А. Троян

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

dar65@tpu.ru

Для синтеза большого количества термостойких полимеров, в качестве исходных соединений используются ангидриды карбоновых кислот. Использование этих мономеров в реакциях с аминами позволяет получать перерабатываемые химически и радиационностойкие полимеры [1].

Целью работы является синтез полимера из 5-норборнен-2,3-дикарбсимида уксусной кислоты.

Основной метод получения имидов заключается в двухэтапном процессе, начинающемся с взаимодействия эквимольных количеств первичного амина и ангидрида, что приводит к образованию соответствующего моноамида. Далее следует этап циклизации моноамида при использовании разнообразных дегидратирующих средств для получения нужного имида [2]. Полимеризацию с раскрытием цикла проводят в массе или растворением в хлороформе с массовым отношением мономера к катализатору 5000:1.

Для синтеза 5-норборнен-2,3-дикарбсимида уксусной кислоты в круглодонную колбу с обратным холодильником поместили 2,1 г эндиового ангидрида и 0,94 г глицина. При темпера-

туре 160 °С полученный расплав перемешивали в течение 5 минут. Очистку полученного 5-норборнен-2,3-дикарбсимида уксусной кислоты осуществляли перекристаллизацией из этанола. Выход составил 94,2 % от теоретического. Температура плавления полученного – 152 °С (лит. 150–152 °С).

Для синтеза полимера в колбу загрузили 1 г 5-норборнен-2,3-дикарбсимида уксусной кислоты и 0,0002 г катализатора. Затем смесь термостатировали при температуре равной 155 °С в течение 1,5 ч. В процессе полимеризации образовалась вязкая масса, которая при охлаждении затвердевала. После охлаждения полученный полимер отмыли от остаточного содержания мономера и катализатора. Температура плавления полученного полимера составляет 148 °С.

ИК-спектры полученных соединений имеют характеристические полосы поглощения в области 1662 см⁻¹ – соответствующие валентному колебанию связи C=O, 1420 см⁻¹ – валентным колебаниям связи C–N.

Дальнейшие исследования будут направлены на определение термических и прочностных характеристик полученного полимера.

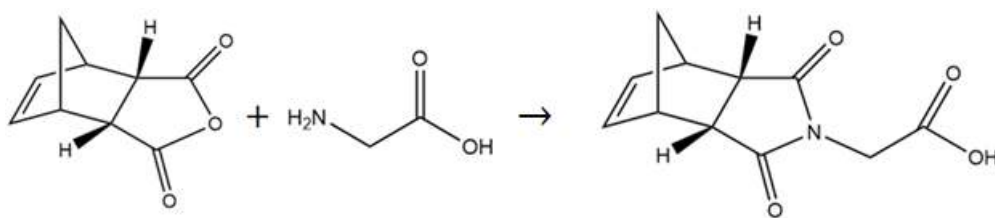


Рис. 1. Схема реакции получения 5-норборнен-2,3-дикарбонового имида уксусной кислоты

Список литературы

1. Архипова И.А., Жубанов Б.А., Рафигов С.Р. // Успехи химии. – 1978. – Т. 47. – № 4. – С. 705–738.
2. Tarabara I.N., Kas'yan A.O., Krishchik O.V., Shishkina S.V., Shishkin O.V. and Kas'yan L.I. // Russian Journal of Organic Chemistry. – 2002. – Vol. 38. – № 9. – P. 1299–1308.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФЕНОЛЬНОГО СТАБИЛИЗАТОРА ПОЛИМЕРОВ

Е. А. Подхомутников, М. В. Власов

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. И. Бондалетова

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет»

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

ear58@tpu.ru

Основной проблемой для полимерного производства является увеличение срока службы органических материалов – полимеров, каучуков, топлива, технических масел, пищевых продуктов и многих других [1]. Полимеры со временем начинают терять свои свойства под действием света, воды, температуры, агрессивных сред и т. д. Основной способ борьбы с этим – применение стабилизаторов. Ранее нами был проведён синтез стабилизатора из фенола путём его алкилирования пиненами, выделенными из скипидара. Предметом нашего исследования является физико-химический анализ полученной многокомпонентной системы, в которой допустимо содержание целевого продукта – дизамещённого фенола. Процесс синтеза стабилизатора представляет собой реакции алкилирования фенола α -пиненом и β -пиненом.

Чтобы удостовериться в получении целевого компонента необходимо провести анализ – тонкослойная хроматография [2] и инфракрасная спектроскопия [3]. Проявленная хроматографическая пластинка представлена на Рисунке 1.

Говоря об анализе можно сказать, что в кубовом остатке содержатся 4 компонента, среди которых возможен дизамещённый фенол. Однако это не даёт полного представления о веществе, поэтому необходимы дополнительные методы анализа – ИК спектроскопия. На рисунке 2 представлен ИК спектр кубового остатка.

В области 2000–1600 см^{-1} волнового числа наблюдаются группы слабых полос, число и положение которых определяются типом замещения бензольного кольца. Рисунок 2 свидетельствует ди- орто- замещению, что говорит нам о наличии целевого продукта – дизамещённого фенола.

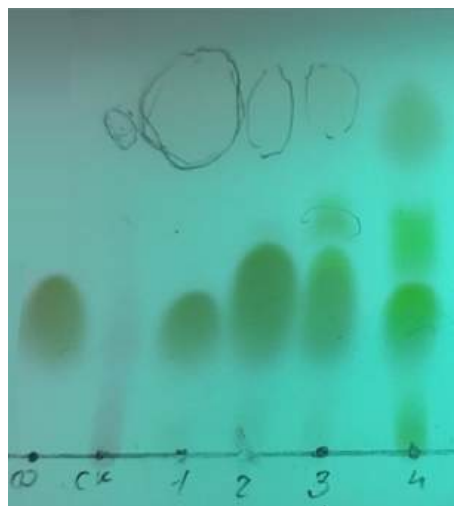


Рис. 1. Проявленная хроматографическая пластинка (в свете УФ-лампы)

Ф – фенол, СК – фракция скипидара ($t_{\text{кип}} = 161\text{--}175\text{ }^{\circ}\text{C}$), 1 – первая фракция отгонки ($t_{\text{кип}} = 160\text{--}167\text{ }^{\circ}\text{C}$), 2 – вторая фракция отгонки ($t_{\text{кип}} = 168\text{--}169\text{ }^{\circ}\text{C}$), 3 – третья фракция отгонки ($t_{\text{кип}} = 170\text{--}172\text{ }^{\circ}\text{C}$), 4 – кубовый остаток ($t_{\text{кип}} > 172\text{ }^{\circ}\text{C}$)

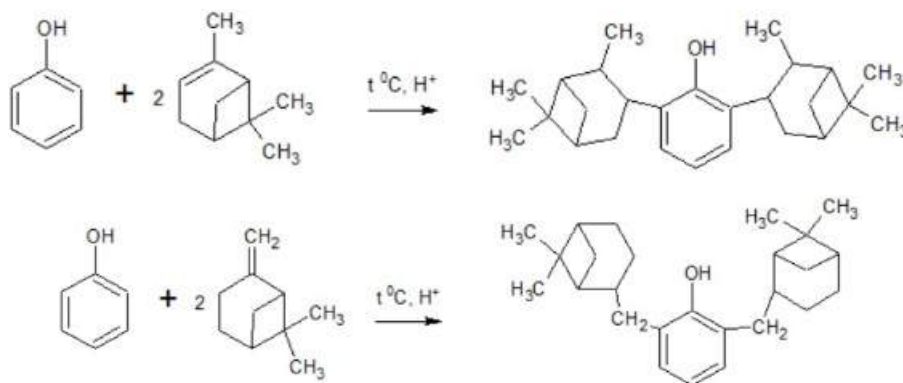


Схема 1

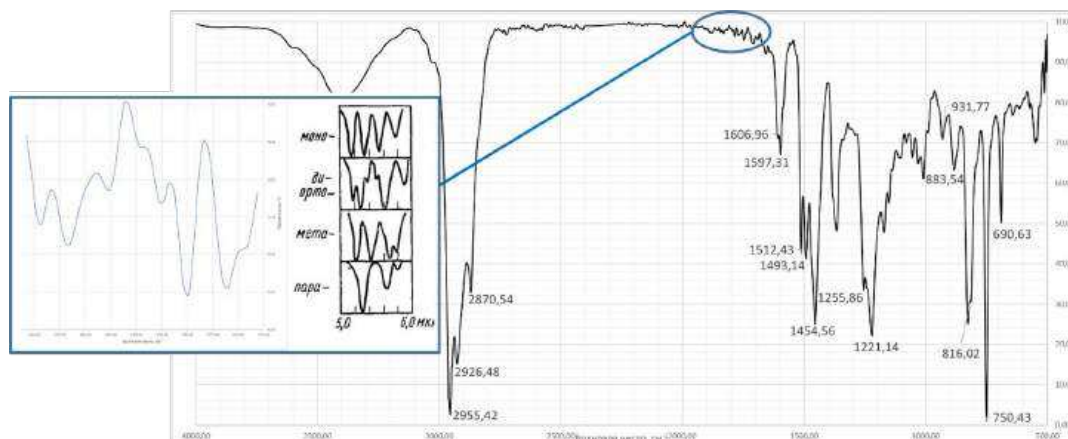


Рис. 2. ИК спектр кубового остатка

Список литературы

1. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. – М. : Наука, 1988. – 247 с.
2. Соколовский А.Е. Хроматографические методы анализа. – Минск : БГТУ, 2002. – 35 с.
3. Казыцына Л.А. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И 5-НОНБОРНЕН- 2,3-ДИКАРБОКСИМИД-N-ЭТИЛАЦЕТАТА

А. А. Редикульцев, М. С. Кузнецов

Научные руководители – к.х.н., доцент Л. С. Сорока; к.х.н., доцент А. А. Ляпков

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

г. Томск, пр. Ленина, 30

aar66@tpu.ru

Полидициклопентадиен – термореактивный полимер, обладающий исключительными свойствами:

- Устойчивость к УФ-излучению, воде и химическим веществам
- Низкая плотность и высокая ударопрочность при различных температурах

Полидициклопентадиен получают путем метатезисной полимеризацией дициклопентадиена, при этом для изменения свойств полученного полимера можно проводить модификацию процесса или проводить сополимеризацию для создания материалов с уникальными характеристиками.

Исследования сополимеризации дициклопентадиена с нонборненовыми структурами направлены на улучшение свойств полидициклопентадиена и устранение его недостатков. Ожидается, что сополимеризация по-

высит устойчивость к окислению, агрессивным средам и УФ-излучению, устраним резкий запах и увеличит температуру стеклования [2].

В рамках данной работы проведен ряд физико-механических испытаний полученных сополимеров с разным соотношением исходных мономеров, при варьирующейся концентрации катализатора. Для этого были выполнены следующие задачи:

- Очистка мономеров – 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата и дициклопентадиена.
- Проведение реакции сополимеризации
- Физико-механические исследования полученных образцов.

Мономер 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетат синтезирован согласно методике, описанной в литературе. Очистка мономера осуществлялась перекристаллизацией из сме-

си н-гексана и этилацетата. Дициклопентадиен очищен по методике, описанной в литературе [3].

Реакция сополимеризации проводилась в керамической форме для получения образцов в виде пластин. Образцы такой формы подходят для различных физико-механических испытаний [4].

Проведение реакции сополимеризации: дициклопентадиен доводился до жидкого состояния, добавлялся 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетат и катализатор Ховейды-Граббса второго поколения. Реакционную массу перемешивали, нагревали до 60 °С и выдерживали при этой температуре в течение 30 минут. Затем реакционную массу переливали в

форму и помещали в печь, нагретую до 60 °С. В течение 90 минут температуру постепенно повышали до 120 °С и выдерживали при этой температуре в течение 60 минут. Затем температуру повышали до 140 °С и выдерживали в течение 60 минут. После этого печь выключали и оставляли образцы в течении 24 часов до полного охлаждения. Полученные образцы подвергались физико-механическим испытаниям [5].

Физико-механические свойства сополимеров исследовались на универсальной испытательной машине GOTECH AI-7000M. Для всех образцов сополимеров измерялись модуль упругости и относительное удлинение при растяжении.

Список литературы

1. Аширов Р.В., Земляков Д.И., Ляпков А.А., Киселев С.А. // *Кинетика и катализ*. – 2013. – Т. 54. – № 4. – С. 494–499.
2. Le Gac P.Y., Choqueuse D., Paris M., Recher M., Zimmer C., Melot D. // *Polymer degradation and stability*. – 2013. – Vol. 98. – № 3. – P. 809–817.
3. Кузнецов М.С. // *Химия и химическая технология в XXI веке : материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125-летию со дня основания Томского политехнического университета, Томск, 17–20 мая 2021 г.: в 2 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2021. – Т. 2. – С. 252–253.*
4. Щеглова Н.М. Дисс. ... канд. хим. наук. – Томск : Томский политехнический университет, 2016. – 133 с.
5. Кузнецов М.С. Получение сополимера на основе дициклопентадиена и 5-нонборнен-2,3-дикарбоксимида-N-этилацетата // *Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, Томск, 16–19 мая 2022 г.: в 2 т. – Томск : Изд-во ТПУ, 2022. – Т. 2. – С. 278–279.*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА И ПЕРФТОРПЕЛАРГОНОВОЙ КИСЛОТЫ

В. И. Рожкова

Научный руководитель – к.х.н., доцент ОХИ ИШПР А. А. Мананкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
vir16@tpu.ru

Особое значение для химической промышленности представляют высокомолекулярные соединения, содержащие фтор. Наибольший интерес представляют перфторированные соединения, поскольку они отличаются химической стойкостью, термической стабильностью и низкими коэффициентами трения [1].

Еще одним актуальным направлением синтетической химии является получение полимеров на основе дициклопентадиена (ДЦПД) и циклопентадиена (ЦПД). Данные химические соединения в больших количествах образуются в ходе пиролиза нефти и содержат реакционные центры, благодаря которым возможно введение

в молекулы радикалов различной структуры. Изготовление из них полимеров характеризуется относительно низкими затратами, а получаемые материалы обладают высокими значениями температуры стеклования, механической прочности и электроизоляционных свойств [2].

Предполагается, что высокомолекулярные соединения, синтезированные из ЦПД и фторированных кислот, будут сочетать в себе все вышеперечисленные свойства, что позволит использовать их во многих отраслях человеческой деятельности: строительстве, электротехнике, машиностроении и т. д.

Целью данной работы является получение фторированных мономеров из цикlopentadiена и перфторпеларгоновой кислоты (ПФПК). Процесс проводится в два этапа: мономеризация ДЦПД и синтез эфиров.

На первом этапе путем дистилляции дициклопентадиена при температуре 38–41 °С был получен ЦПД (рисунок 1). Приемник устанавливали в емкость со льдом с целью предотвращения димеризации цикlopentadiена.

Вторая стадия – реакция ЦПД и ПФПК (рисунок 2). Синтез проводили в колбе, снабженной мешалкой, в течение 2-х часов при пониженной температуре (около 0 °С), так как реакция экзотермическая и цикlopentadiен склонен к смолообразованию. После завершения синтеза реакционную смесь нейтрализовали 5 %-ным раствором бикарбоната натрия до pH = 7. В результате получили мутную жидкость белого цвета, которую исследовали с помощью ИК-спектроскопии.

В полученном спектре присутствуют полосы поглощения, характерные для ожидаемых функциональных групп. Поскольку в базах данных отсутствуют спектры аналогичных соединений, для установления точной структуры полученного вещества требуется проведение дополнительных анализов.

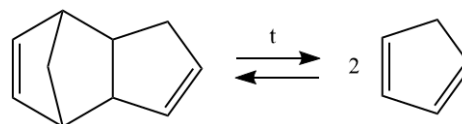


Рис. 1. Реакция мономеризации ДЦПД в ЦПД

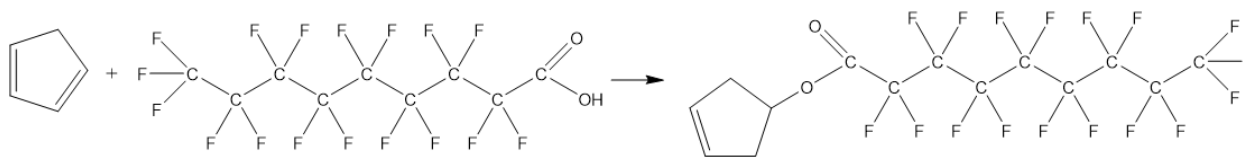


Рис. 2. Реакция получения фторированного эфира на основе ЦПД и ПФПК

Список литературы

1. Cardoso V.F., Correia D.M., Ribeiro C., Fernandes M.M., Lanceros-Méndez S. // *Polymers*. – 2018. – № 161. – P. 1–26.
2. Michael A., Tallon Y., Rogan B., Marie R. Clark, Osama M. Musa, E. Khosravi // *Polymer Chemistry*. – 2014. – № 52. – P. 2477–2501.

СОВМЕСТНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ЭПОКСИДА ЦИКЛОГЕКСАНА, ЦИКЛОГЕКСАНОЛА И ЦИКЛОГЕКСАНОНА

А. А. Смурова, В. С. Кабанова, А. И. Шестакова

Научные руководители – д.х.н., профессор Е. А. Курганова; к.х.н., доцент А. С. Фролов

Ярославский государственный технический университет

smurovaaa@mail.ru

Эпоксид циклогексана является ценным продуктом органического синтеза и может применяться в различных отраслях химической промышленности. Так, он используется в синтезе полимеров, резиновых добавок и эпоксидных

смолов. Стоит отметить, что эпоксид циклогексана представляет интерес для синтеза высокофункциональных хиральных строительных блоков, используемых в фармацевтической и агрохимической отраслях [1].

В настоящее время эпексид циклогексана не производится в промышленных масштабах, а известные лабораторные методы его получения не нашли широкого применения из-за низкого выхода целевого продукта.

Циклогексанон и циклогексанол являются востребованными соединениями в химической промышленности и используются, главным образом, в производстве полиамидов – найлона-6 и найлона-6,6.

Реализованные в промышленности технологии получения циклогексанола и циклогексанона заключаются в жидкофазном окислении циклогексана кислородом воздуха с использованием в качестве катализатора солей кобальта, и автокаталитическом жидкофазном окислении циклогексана до гидропероксида циклогексила и его последующем разложении до целевых продуктов в щелочной среде в присутствии солей кобальта [2]. Существенными недостатками этих процессов являются низкий выход целевых продуктов и образование большого количества щелочных стоков.

Предлагаемая технология направлена на устранение указанных недостатков, а также на использование нового направления промышленного получения циклогексанола и циклогексанона, позволяющего наряду с данными соединениями получать эпексид циклогексана реакцией эпексидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила (схема 1).

Используемый для реакции эпексидирования циклогексен был синтезирован дегидра-

тацией циклогексанола в присутствии концентрированной серной кислоты с выходом 80 %. Структура полученного соединения была подтверждена методами ГЖХ и ИК-спектроскопией.

В ходе выполнения работы было изучено влияние таких технологических параметров, как температура и продолжительность реакции на процесс образования гидропероксида циклогексила, используемого в качестве эпексидирующего агента. Оптимальными условиями проведения реакции окисления являются температура 160 °С, давление воздуха 25 атм. и продолжительность реакции 20 минут. При этом удалось накопить 1,5 % масс. гидропероксида при минимальном содержании карбоновых кислот. Полученный гидропероксид циклогексила был сконцентрирован методом вакуумной ректификации до 5 % масс. при температуре 65–70 °С и остаточном давлении 0,15–0,2 атм.

В результате исследования закономерностей реакции эпексидирования циклогексена гидропероксидом циклогексила было изучено влияние мольного соотношения реагентов, концентрации парамолибдата аммония, используемого в качестве катализатора, и температуры на выход целевых продуктов. При температуре 90 °С, продолжительности реакции 90 мин, содержании парамолибдата аммония 0,00013 г/атом Мо на 1 г гидропероксида удалось получить эпексид циклогексана с выходом 82 %, циклогексанол и циклогексанон с выходом 99,5 %.

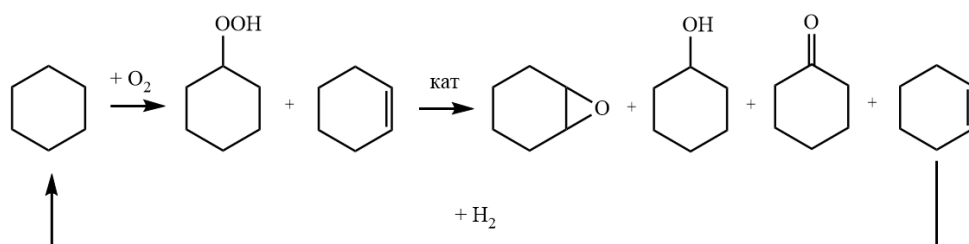


Схема 1

Список литературы

1. Kotani S., Nakajima M. // *Comprehensive Chirality*. – 2012. – V. 6. – P. 506–517.
2. Фурман М.С., Лунес В.В., Гольтяева Н.А. // *Химия и технология продуктов органического синтеза*. – 1966. – Т. 17. – № 1. – С. 21–30.

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КОСТНОГО ЦЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

А. Ю. Сухошкина, Е. А. Липушкина, А. О. Власова, С. Д. Зайцев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой ВМС и коллоидной химии С. Д. Зайцев

ФГБОУ ВО Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет

им. Н. И. Лобачевского (ННГУ)

Sukoshkinanastya@gmail.com

Полимерный костный цемент (КЦ) – это биомедицинский материал, который представляет собой перспективное средство для фиксации искусственных суставов, восстановления костей и укрепления костных фрагментов при различных видах травм. Однако в настоящее время производство этого материала в нашей стране не реализовано. Целью данной работы является разработка рецептуры костного цемента на основе полиметилметакрилата (ПММА), который бы соответствовал ГОСТ ISO 5833-2011, а именно $T_{\max} < 90$ °С, трасочее от 3 до 15 мин, $\sigma_{\max} > 70$ МПа.

Ключевыми составляющими КЦ являются порошок и жидкий компонент (ЖК), которые после смешивания образуют пластичную пасту, способную к затвердеванию. Процесс полимеризации при смешивании компонентов запускается за счет протекания окислительно-восстановительной реакции между ПБ и ДМА.

Для использования полимера в качестве основы порошкового компонента, формируемые в процессе синтеза частицы должны иметь размер менее 45 мкм. Поэтому ПММА получали методом эмульсионной полимеризации. Синтез проводили в присутствии инициатора персульфата аммония (АПС) при $T = 75$ °С, $t = 3$ ч на водяной бане при магнитном перемешивании в атмосфере аргона (Таблица 1).

При понижении концентрации АПС количество активных центров уменьшается, что увеличивает молекулярную массу (ММ) ПММА. Одновременно с этим уменьшение полидисперсности ПММА достигается за счет повышения содержания ацетона в дисперсионной среде. Для дальнейшего синтеза КЦ использовали ПММА состава № 1, т. к. меньшая ММ приводит к слишком низкой вязкости, что затрудняет нанесение КЦ на имплант.

Далее произвели подбор оптимального соотношения компонентов иницирующей системы ПБ – ДМА в порошковом и жидком компонентах соответственно, чтобы добиться выполнения критериев ГОСТ. Скорость и максимальная температура полимеризации оказались тем выше, чем больше ДМА в ЖК (Таблица 2).

Для дальнейшего исследования был выбран состав № 3, т. к. этот образец соответствует требованиям ГОСТ по температуре и имеет достаточное время для проведения эндопротезирования с возможностью корректировки ошибок.

На деформационной кривой (Рис. 1) наблюдается плато, что указывает на пластичность материала, что необходимо для нормального функционирования имплантата внутри организма. Максимальное значение напряжения удовлетворяет ГОСТ.

Таблица 1. Соотношение компонентов мономерной смеси при синтезе ПММА

№	[ММА], М	[АПС], М	$V_{\text{(вода)}} : V_{\text{(ацетон)}}$	$M_n \cdot 10^{-3}$	Д
1	0,81	0,00109	1 : 9	84,8	2,2
2	1,05	0,0109	4 : 6	20,3	3,0
3	0,81	0,0219	4 : 6	10,0	2,8

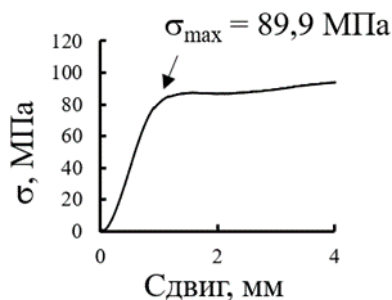


Рис. 1. Деформационная кривая КЦ состава №3

Таблица 2. Состав иницирующей системы КЦ и характеристики полимеризации при $T = 23$ °С, $w(\text{BaSO}_4 \text{ в ПК}) = 10$ %, $[\text{ГХ}] = 50$ ppm

№	$n(\text{ПБ}) : n(\text{ДМА})$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{трасочее}}, \text{мин}$
1	1 : 2,5	92,4	2,5
2	1 : 2	79	5,5
3	1 : 1,5	75,5	10
4	1 : 1	54	30

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АСТРАЛЕНАМИ, ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

В. Е. Тарасов, Ю. Э. Бурункова

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Ю. Э. Бурункова

Национальный исследовательский Университет ИТМО
vetarasov@itmo.ru

Полимеры и композиты на их основе получили широкое распространение, в том числе в качестве оптических материалов, что обусловлено большей технологичностью по сравнению с неорганическими материалами, благодаря возможности получения гибких матриц, а также возможность создания различных оптических элементов [1]. Прозрачность в видимой части спектра, химическая стабильность и устойчивость к ультрафиолетовому излучению, позволили акрилатам стать одной из самых распространенных основ для получения оптических композитов. Также, достоинством акрилатов является возможность фотополимеризации, и придание материалу различных эксплуатационных свойств, путем допирования функциональными добавками. В том числе возможно повышение термических и механических свойств матрицы, при введении углеродных наночастиц – астраленов [2].

Актуальным является вопрос влияния астраленов на процесс фотополимеризации и свойства получаемых материалов.

Целью данного исследования является изучение фотополимеризации смесей акрилатных мономеров и фотоинициатора Irgacure 784, допированных частицами астраленов, под действием источника ультрафиолетового, зеленого и красного излучения, а также их комбинаций. Исследованы свойства полученных композитов, в том числе после последующей термообработки.

В ходе исследования была использована смесь трех акрилатных мономеров, в том чис-

ле способного образовывать сетчатые структуры, фотоинициатор Irgacure 784 и астралены в различных концентрациях (0,01; 0,05; 0,1 % от массы мономеров). В качестве источников излучения были использованы: диод ($\lambda = 370\text{--}400\text{ нм}$), лазер ($\lambda = 532\text{ нм}$), лазерный диод ($\lambda = 635\text{--}800\text{ нм}$).

Влияние различных источников излучения на процесс полимеризации исследовано при помощи ИК-спектроскопии (Bruker TENSOR 37) по уменьшению интенсивности полосы поглощения 1640 см^{-1} , характерной для связи $\text{C}=\text{C}$. Термические свойства полимерных композитов исследованы методом термогравиметрии (Netzsch TG 209 F1) при нагреве до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ в токе азота, тепловые эффекты исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии (Netzsch DSC 204 F1), механические свойства на приборе Netzsch TMA 402 F1.

Термическая обработка осуществлялась путем нагрева полимерных образцов в токе азота до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$.

В ходе исследования установлено, что в зависимости от длины волны источника облучения наблюдаются изменения параметров фотополимеризации, термических и механических свойств. Влияние концентрации астраленов на свойства композитов нелинейно. Последующая термическая обработка образцов приводит к дополнительной сшивке сетчатой структуры, и, как следствие, повышению температуры стеклования и механических свойств образца.

Список литературы

1. Burunkova J.A. Influence of gold nanoparticles in polymer nanocomposite on space-temporal-irradiation dependent diffraction grating recording // *Polymer*. – 2021. – Vol. 214. – P. 123240.
2. Бурункова Ю.Э. Разработка нанокомпозитов с целью повышения устойчивости оптиче-

ских систем роботизированных установок контроля пожарного состояния объектов в условиях высокого теплового излучения // *Научные аспекты техносферной безопасности-2023*. – Санкт-Петербург : СПбГУ ГПС МЧС России, 2023. – С. 106–109. – EDN RJPMOS.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ХИТОЗАНА АГЕНТАМИ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ

М. И. Титеева, А. О. Власова, С. Д. Зайцев
Научный руководитель – д.х.н., доцент С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
milana.t.2002@yandex.ru

Среди биополимеров выделяют несколько основных и важных в производстве полимеров, одним из них является хитозан-природный биоразлагаемый и биосовместимый полимер, обладающий биологической активностью. Однако, хитозан имеет ряд недостатков, ограничивающих возможности его переработки и использование при изготовлении полимерных материалов: низкая растворимость в воде и органических растворителях, невысокая пластичность, низкая прочность. Чтобы улучшить эти характеристики проводят его модификацию синтетическими полимерами, используя метод RAFT-полимеризации.

Целью данной работы являлась модификация хитозана агентом обратимой передачи цепи 4-циано-((додецилтио)карбонотиоил)тиопентановая кислота (ЦДТПА).

На первом этапе исследования осуществлялся подбор органического растворителя, в котором хитозан будет растворяться. В работе был использован промышленный образец хитозан с зарекомендованной степенью деацетилирования 80 %. Для увеличения степени деацелирования хитозана, навеску кипятили при температуре в концентрированном растворе щелочи на протяжении 8 часов в инертной среде. По истечении

времени продукт отмывали дистиллированной водой до достижения нейтральной среды. Степень деацелирования определяли потенциометрическим титрованием и подтверждали элементным CHNS-анализом. Было выяснено, что исходная степень деацелирования составляла 70 %, и в ходе обработки степень деацетилирования увеличилась на 25 % (до 95 %). Увеличение степени деацетилирования необходимо для увеличения выхода продукта на следующей стадии – фталоирования с участием амино-группы хитозана.

Фталоирование проводили двумя путями, в первом случае использовали в качестве растворителя диметилформамид (ДМФ), во втором диметилсульфоксид (ДМСО). Реакцию проводили при нагревании 120° в инертной среде на протяжении 8 часов, далее последовательно отмывали ледяной дистиллированной водой и метанолом. Степень фталоирования для определяли при помощи элементного CHNS-анализа (Таблица 1).

Видно, что в случае фталоирования в ДМФ степень деацетилирования составила 60 %, при этом степень деацелирования в ДМСО составила 68 %. Полученные образцы были проверены на растворимость в ДМФ и ДМСО. Оказалось,

Таблица 1. Результаты CHNS-анализа продуктов фталоирования

Образец	W (фтл. звеньев)	ω (C)	ω (N)	ω (H)	ω (S)
Хитозан исходный	0	0,454915	0,08155	0,06703	0
Хитозан в ДМФ	0,6	0,532984	0,05825	0,05284	0
Хитозан в ДМСО	0,68	0,540697	0,05466	0,05217	0,00410

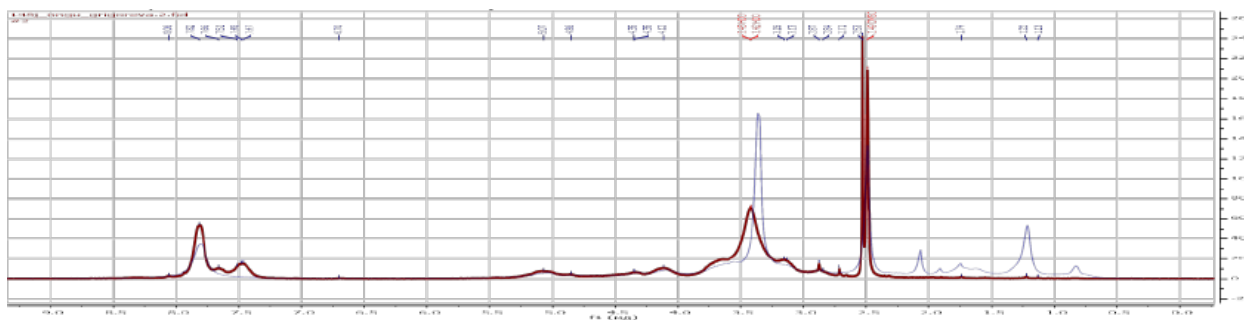


Рис. 1. ЯМР-спектр (а) фталоированного в ДМСО хитозана (красный);
(б) хитозана после модификации с использованием агента (синий)

хитозан, который подвергался фталоированию в ДМСО, растворим как в ДМСО, так и в ДМФ.

Данный образец далее использовали для модификации хитозана с использованием агента ЦДТПА. Для этого навеску фталоированного хитозана, растворяли в свежеперегнанном ДМФ, добавляли в смесь ЦДТПА, DCC и 4-DMAP. Синтез проводили в инертной атмосфере в течение 10 дней при постоянном перемешивании.

По истечению времени полученную смесь выливали в ледяную воду, отфильтровывали осадок, промывали экстракцией в сокслете ацетоном и высушивали в вакууме до постоянной массы. Полученный желтый порошок анализировали методом ЯМР-спектроскопии (Рис. 1.). Видно, что на спектре (б) появились сигналы δ м. д 1,8–1,9 (–CH₃) и 1,0–1,1 (–C₁₂H₂₅), что свидетельствует введении в хитозан ЦДТПА.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ВНЕДРЕНИЯ И ПРОЕКТИРОВАНИЯ УЗЛА СИНТЕЗА ДИФЕНИЛАМИНА КОНДЕНСАЦИЕЙ АНИЛИНА

А. И. Усов

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян, Л. С. Сорока

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

aiu5@tpu.ru

Дифениламин (ДФА) является ценным веществом, нашедшем применение в различных отраслях промышленности. Его применяют в качестве стабилизатора каучуков, эластомеров, пироксилиновых порохов, а также как антиокислитель смазочных материалов. Кроме того, стадия получения дифениламина необходима к реализации для синтеза других стабилизаторов, антиозонатов (Диафены), N-нитрозодифениламина (замедлитель вулканизации резины), ряда красителей и активных фармацевтических субстанций. Основное потребление дифениламина приходится на машиностроение (производство шин). Поскольку данная отрасль активно развивается, прогнозируется рост спроса на ДФА на 4–5 % ежегодно [1].

При этом, на 2023 год в России существует дефицит предприятий, производящих дифениламин. Объем импорта дифениламина и его производных ежегодно увеличивается, существует серьезная зависимость от импорта дифениламина и его производных в сфере получения шин и других резинотехнических изделий.

Известны три промышленных способа получения дифениламина [1]:

1) непрерывная конденсация анилина в жидкой фазе с использованием катализаторов кислотного типа;

2) непрерывная конденсация анилина в газовой фазе с использованием Al₂O₃ модифицированного кислотами в качестве катализатора;

3) каталитическая жидкофазная реакция анилина с хлорбензолом (катализатор – окись меди и хлорид калия).

Существенными недостатками 1-го метода является повышенная коррозионная активность используемых катализаторов, оседание солей катализатора на стенках аппаратов, большие объемы сточных вод. При этом наблюдается высокая селективность по ДФА (98 %).

Использование 2-го метода снижает коррозионную нагрузку на аппараты и уменьшает объемы сточных вод, кроме того газофазный процесс проще для автоматизации. Однако он не нашел широкого применения главным образом из-за быстрого закоксовывания катализатора, так как при температурах ведения процесса 400–440 °С происходит образование смолоподобных соединений в значительных количествах [3]. Регенерацию катализатора необходимо проводить примерно каждые 2–4 часа.

Недостатками 3-го метода является необходимость фильтрации реакционной смеси для отделения твердых частиц катализатора, относительно высокая стоимость окисно-медного катализатора, большие объемы сточных вод, загрязненные хлоридами натрия и калия, низкая селективность по ДФА. В связи с этим, данный метод имеет единичные случаи использования.

Таким образом, все используемые методы имеют серьезные недостатки, ограничивающие развитие новых предприятий по получению дифениламина.

Перспективным для внедрения в промышленность является гетерофазный метод получения дифениламина конденсацией анилина, предложенный [4]. Процесс проводят в гетерофазных условиях при более низких температурах 185–250 °С, чем при газофазном методе.

Реализацией данного метода можно исключить закоксовывания катализатора, образования больших объемов сточных вод; достичь высокого выхода дифениламина, степени конверсии анилина и селективности процесса по дифениламину (98–99 %).

Экспериментальная часть

Проведен термодинамический анализ жидкофазного, газофазного и гетерофазного методов получения дифениламина конденсацией анилина. Показано, что гетерофазный процесс наиболее предпочтителен с термодинамической точки зрения.

Список литературы

1. *Business Research Insights / Diphenylamine Market Size, Share, Growth, and Industry Analysis by Type (Molten Diphenylamine, Diphenylamine Chip), by Application (Rubber Antioxidant, Lubricant Antioxidant, Dyes, Pharmaceutical, Gunpowder Stabilizer, Others), and Regional Insights and Forecast to 2031 / [Электронный ресурс] / Код доступа: URL: <https://www.businessresearchinsights.com/market-reports/diphenylamine-market-109651> (дата обращения 10.02.24).*
2. *Rapport Z. The Chemistry of Anilines. – USA: John Wiley & Sons, p.1., 2007. – 1180 p.*
3. Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. *Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов.* – М.: Химия, 1981. – 368 с.
4. Пат. RU 2274636 C1. Бочкарев В.В., Сорока Л.С. *Способ гетерофазного получения дифениламина.* – 2006.

СИНТЕЗ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ТИОЛ-ТЕРМИНАЛЬНОЙ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А. А. Чичаров, А. О. Власова, С. Д. Зайцев

Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой ВМС и КХ ННГУ им. Н. И. Лобачевского С. Д. Зайцев

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23
aleksandr.tchicharov@yandex.ru

Разработка систем доставки лекарственных средств на основе полианионов являются перспективным направлением в современной противоопухолевой терапии. Для достижения пролонгированного высвобождения таких лекарственных средства как 5-фторурацил, цис-платин и доксорубицин может быть использована

Установлено, что при гетерофазной конденсации анилина в дифениламин ($P = 1$ атм; $T = 185\text{--}250$ °С) можно достичь большего выхода продукта по сравнению с жидкофазным ($P = 20$ атм; $T = 300\text{--}340$ °С) или газофазным ($P = 1$ атм; $T = 400\text{--}440$ °С) процессом.

Найдены оптимальные условия гетерофазного процесса: температура 225–250 °С, давление 1 атм. При данных условиях наблюдается высокое содержание ДФА в жидкой фазе 79–86 % мольн., тогда как при оптимальных условиях жидкофазного процесса ($P = 20$ атм; $T = 320$ °С) содержание ДФА в жидкой фазе 17–18 %.

Установлено влияние инертных веществ с температурой кипения ниже, чем у анилина, на содержание ДФА в жидкой фазе. Присутствие таких веществ в системе способствуют повышению содержания ДФА в жидкой фазе.

низкомолекулярная полиметакриловая кислота. Являясь pH-чувствительным полимером, она повышает селективность препарата, высвобождая его в кислой среде опухолевых клеток. Однако, полиметакриловая кислота с молекулярной массой более 100 кДа является токсичной [1]. Проводить полимеризацию метакриловой кислоты в

контролируемом режиме позволяет метод полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации. Особенностью использования ОПЦ-агентов, содержащих дитиобензоатный фрагмент, является возможность их дальнейшей модификации в полимере – например, восстановление до тиола с последующим окислением до дисульфида. Таким образом возможно объединение двух макромолекул дисульфидной связью, разрушающейся при попадании в опухолевые клетки с повышенной концентрацией глутатиона [2].

Целью данной работы являлся синтез полиметакриловой кислоты методом ОПЦ-полимеризации с терминальной тиольной группой.

Нами был использован агент обратимой передачи цепи кумилдитиобензоат, эффективный в полимеризации метакриловой кислоты. Полимер получали по следующей методике: кумилдитиобензоат (0,04 М) и азобисизобутиронитрил (0,002 М). Растворяли в смеси метакриловой кислоты с диметилформамидом (2:1). Смесь

трехкратно перемораживалась в ампуле с вакуумированием, после чего выдерживалась при температуре 80 °С. Полученный полимер был очищен переосаждением диэтиловым эфиром из этанола и высушен при пониженном давлении при 40 °С до постоянной массы. Полученный полимер имел розовую окраску, характерную для используемого ОПЦ-агента. Модификацию группы агента проводили, добавив гидроксид натрия в водный раствор полимера до pH = 12. После обесцвечивания раствора провели гидролиз эквимольным количеством соляной кислоты. Схема синтеза представлена на Рис. 1:

Модификация дитиобензоатной группы была подтверждена обесцвечиванием полимера и методом УФ-спектроскопии – наблюдалось исчезновение пика поглощения при 220–360, характерной для дитиобензоатной группы агента (Рис. 2). Молекулярно-массовые характеристики были определены методом гель-проникающей хроматографии – M_n составила $30,9 \cdot 10^3$ при $D = 1,15$.

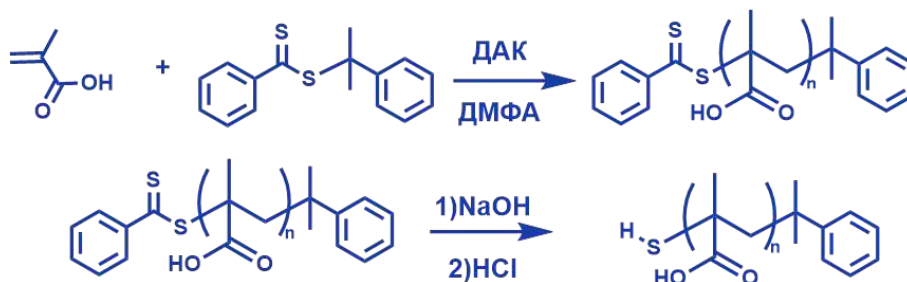


Рис. 1. Схема синтеза тиол-терминальной полиметакриловой кислоты

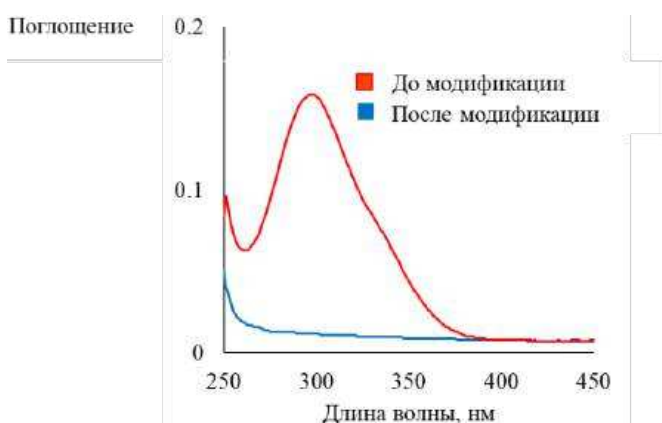


Рис. 2. Изменение УФ-спектра и обесцвечивание полимера при модификации дитиобензоатной группы в тиольную

Список литературы

1. Zhukova O.V., Dubovskaya N.A., Zykova D.A., Arkhipova E.V., Vorobeva O.A., Zaborskaya O.G., Zaitsev S.D., Grigoreva A.O., Chicharov A.A., Ryabov S.A. // *Molecules*. – 2023. – 15. – 18. – 2020. – 9. – P. 16.
2. Bej A., Ghosh S. Canal, Wolf F., Koynov K., Frey H., Zentel R., Vicent M.J. // *Bioconjug Chem.* – 2019. – 30. – 1. – P. 101–110.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И РЕЦЕПТУРЫ ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВЫ КОСМЕТИЧЕСКОГО ВОСКА ДЛЯ ДЕПИЛЯЦИИ

В. О. Чулаева

Научный руководитель – к.т.н., старший преподаватель С. А. Юдаев

ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В. Ф. Уткина»
390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1
rgtu@rsreu.ru

На сегодняшний день депиляция является одним из наиболее распространенных способов косметологического ухода за телом. Одной из разновидностей депиляции является процедура ваксинга, при которой волосы удаляются путем нанесения массы расплавленного воска на обрабатываемый участок кожи и устранения его в застывшем виде вместе с нежелательными волосами [1]. Косметические воска имеют широкий круг применения: их используют специалисты в салонах красоты, спа-салонах, медицинских учреждениях и косметологических центрах. Простые обыватели также используют косметические воска для домашнего самостоятельного применения. В настоящее время в нашей стране отсутствуют отечественные технологии и рецептуры производства косметического воска для депиляции. Получаемые в промышленном масштабе продукты изготавливаются на основе зарубежных технологий и рецептов [2] и имеют довольно высокую цену. В связи с этим, разработка технологии производства основы косметического воска для депиляции является актуальной и перспективной темой исследования.

Разработанная рецептура и технология производства основы косметического воска для депиляции позволяет получить качественный продукт с минимальными затратами на сырье и энергоресурсы.

Основой разработанного воска для депиляции являются три ингредиента: полимерное сырье, сосновая канифоль и косметический парафин в соотношении (5–10 % масс.): (85–

90 % масс.): (5–7 % масс.) соответственно. Также в состав основы косметического воска для депиляции в качестве пластификатора входит окисленный биодизель [3] в количестве 10 % от массы полимерного сырья. Его наличие обеспечивает лучшее смешение основных компонентов.

Для определения процентного соотношения компонентов в составе основы косметического воска была использована система уравнений (1):

$$\begin{cases} t_{пл} = \left(\frac{X_1}{t_{пл1}} + \frac{X_2}{t_{пл2}} + \frac{X_3}{t_{пл3}} \right)^{-1} \\ X_1 = 1 - X_2 - X_3 \end{cases} \quad (1)$$

где X_1 – содержание канифоли в основе косметического воска в долях; X_2 – содержание косметического парафина в основе косметического воска в долях; X_3 – содержание полимерного сырья в основе косметического воска в долях; $t_{пл1}$ – температура плавления канифоли; $t_{пл2}$ – темпе-

Таблица 1. Температуры размягчения и плавления

	t размягчения, °C	t плавления, °C
Фиолетовый воск	50	55
Зеленый воск	55	60
Серебряный воск	60	65
1й полученный образец	45	60
2й полученный образец	48	63
3й полученный образец	50	65

ратура плавления косметического парафина;
 $t_{плз}$ – температура полимерного сырья.

Образцы, полученные на основе разработанной технологии и рецептуры, имеют оптимальные свойства, схожие со свойствами существующих аналогов. В таблице 1 представлены температуры размягчения и плавления существующих косметических восков и разработанных образцов:

Список литературы

1. Pearce K., Pearce J., Pearce S. *The Handbook of Cosmetic Science and Technology*. – Oxford: Elsevier Science Publishers, 1993. – P. 15.
2. Umbach W. *Cosmetics and Toiletries Development, Production, and Use*. – New York: Ellis Horwood, 1991.
3. Ma F., Hanna M.A. // *Bioresour. Technol.* – 1999. – V. 70. – P. 1.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АНТИОКСИДАНТОВ

В. А. Шведов

Научный руководитель - к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет
 г. Томск, пр. Ленина, 30
 vas109@tpu.ru

N-(1,3-диметилбутил)-N'-фенил-р-фенилендиамин (**6PPD**) представляет собой антиоксидант, широко используемый в производстве шин и резинотехнических изделий. Он обладает превосходными антиоксидантными и противоозонными свойствами, что делает его незаменимым компонентом в резиновой промышленности. Масштабы использования 6PPD огромны. Глобальный рынок 6PPD оценивается в несколько миллиардов долларов США. Основными потребителями 6PPD являются производители шин и резинотехнических изделий, такие как Michelin, Bridgestone и Goodyear. Основным методом получения 6PPD является реакция восстановительного аминирования метилизобутилкетона с N-фенил-р-фенилендиамином. Реакция проводится в присутствии различных катализаторов в достаточно мягких условиях.

В настоящее время существующий рынок антиоксидантов ограничен как ассортиментом, так и качеством реализуемых продуктов. При этом потребители антиоксидантов постоянно сталкиваются с нестабильностью цен, изменением марочного ассортимента и порой, нехваткой необходимых добавок. Поэтому разработка современных технологий получения антиокси-

Все разработанные образцы имеют хорошие адгезионные свойства и быстро застывают при комнатной температуре. Они легко наносятся на кожный покров и не вызывают аллергических реакций. Они являются хорошей основой для разработки отечественной рецептуры приготовления косметического воска для депиляции.

дантов различного ассортимента позволит минимизировать риски, с которыми приходится сталкиваться, в том числе и с рисками отсутствия и доступности необходимых добавок.

На сегодняшний день существуют различные технологии по получению антиоксиданта 6PPD. Основной проблемой внедрения данных технологий является отсутствие на рынке промежуточных продуктов, в частности N-фенил-р-фенилендиамина. Существовавшие ранее технологии его получения в России устарели и были законсервированы. Ориентируясь на сегодняшние вызовы, связанные с принципами «зеленой химии» и устойчивого развития, необходимостью импортозамещения в связи с нестабильной ситуацией в мире, задача по разработке современной технологии получения N-фенил-р-фенилендиамина является актуальной задачей.

Целью данной работы является изучение способов получения 6PPD включая стадию получения N-фенил-р-фенилендиамина. При этом, необходимо подобрать и/или разработать катализаторы, позволяющие проводить процесс в мягких условиях с достаточными скоростями и выходами продуктов на всех стадиях получения.

Анализ литературных данных о методах синтеза N-фенил-п-фенилендиаминa указывает на то, что наиболее подходящими для промышленного использования являются методы с применением гетерогенных катализаторов в процессе конденсации анилина и нитробензола. Например, использование цеолита ZSM-5 с гидроксидом тетраметиламмония, или высокоактивных анионитов значительно упрощает процесс производства, делает его более управляемым, снижает затраты и соответствует строгим экологическим стандартам.

Высокоактивные аниониты, такие как Dowex Marathon MSA, с их четвертичной аммониевой группой, не сильно уступают по своей эффективности в реакции анилина с нитробензолом хорошо известной каталитической паре хлорид тетраметиламмония и гидроксид натрия. Тем не менее, при выборе конкретных параметров процесса и оборудования необходимо учесть, что скорость реакции конденсации

анилина с использованием гетерогенного катализатора определяется как кинетическими, так и диффузионными процессами.

Взаимодействие анилина с нитробензолом при участии сильных оснований и конденсационных катализаторов имеет большую коммерческую значимость, поскольку позволяет избежать применения ароматических галогенидов, создающих проблемы с точки зрения охраны окружающей среды при производстве замещенных ароматических аминов. Применение указанного метода в промышленном производстве N-фенил-п-фенилендиаминa позволит преодолеть ряд недостатков, характерных для существующих промышленных методов: сократить число стадий процесса, использовать более доступное и недорогое сырье, увеличить выход конечного продукта, устранить стадии образования канцерогенов, значительно сократить образование производственных отходов и, прежде всего, сточных вод.

Список литературы

1. Al-Nowaiser F.M. // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. – October 2005. – V. 54. – Issue 10. – P. 963–973.
2. Lu Y., Yang J., Yin D., Tan M., Wang J. // *Journal of Applied Polymer Science*. – April 2008. – V. 108. – Issue 1. – P. 576–582.
3. Wang Y., Liu K., Chen J., Zheng D., Guo S. // *Journal of Petrochemical Universities* // October 2015. – V. 28. – Issue 5. – P. 8–12.

Секция 9

Химия и химическая технология (для школьников)

ИЗУЧЕНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Амантай Акбота Амандоскызы

Научный руководитель – магистр т.н. Шаихова Жанат Ережиновна

КГУ «Гимназия № 130 им. И. Жансугурова»

Казахстан, Алматы

zh.shaikhova1965@gmail.com

В развитии современных нанотехнологий значительную роль играют исследования наночастиц металлов. Это обусловлено, прежде всего, широким спектром возможностей их практического применения, в которых используются специфические свойства как самих наночастиц, так и модифицированных ими материалов. Одним из путей решения этой задачи является получение материалов, содержащих наночастицы меди, они обладают высокой активностью в отношении всех биологических объектов, начиная от вирусных частиц и заканчивая организмом человека. В современных условиях активно развиваются исследования по совершенствованию приемов модификации целлюлозных волокон наночастицами меди для создания широкого ассортимента новых, высококачественных материалов, с биоцидными свойствами [1–3].

Целью настоящей работы является синтез наночастиц меди в присутствии стабилизатора поливинилпирролидона, определение оптимальных условий синтеза, и параметров модификации целлюлозных материалов.

Синтез НЧ проводили по следующей методике: к 5 мл водного раствора сульфата меди ($C = 0,01–0,06$ моль/л), добавляли равный объем ПВП ($0,02–0,05$ моль/л), затем приливали 5 мл раствора гидразина ($C = 0,01–0,04$ моль/л). Процесс восстановления проводили при температуре $25–80$ °С. Полученные гидрозоли изучали спектрофотометрически в области длин волн от 600 до 800 нм (JANWAY). Для определения оптимальных концентраций исходных компонентов была проведена серия опытов в несколько этапов.

В результате проведенных экспериментов были получены седиментационно устойчивые золи с концентрацией НЧ меди $0,04$ моль/л. Установлены оптимальные условия синтеза НЧ меди: pH 9–10, исходная концентрация ионов меди (II) – $0,01$ моль/л, ПВП $0,02$ моль/л и гидразина $0,05$ моль/л. Как видно (рис. 1) максимальный выход наночастиц меди наблюдается при концентрации сульфата меди $0,04$ моль/л при температуре 80 °С.

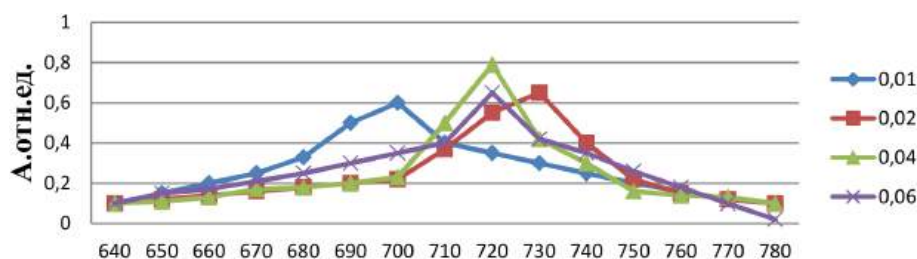


Рис. 1. Влияние концентрации сульфата меди на выход наночастиц:
1 – $1 \cdot 10^{-2}$ М; 2 – $2 \cdot 10^{-2}$ М; 3 – $4 \cdot 10^{-2}$ М; 4 – $6 \cdot 10^{-2}$ М

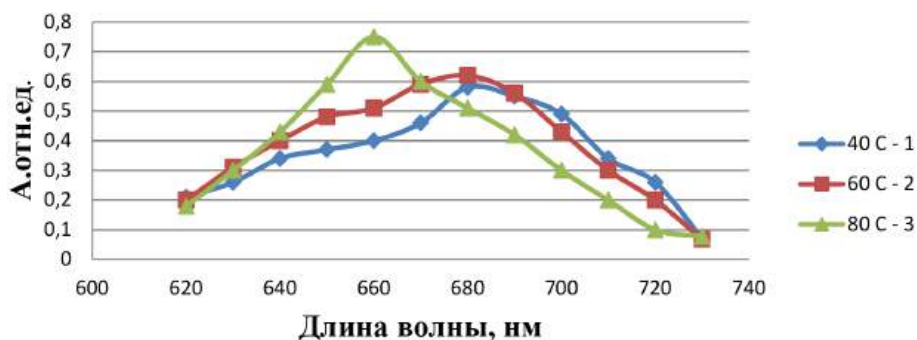


Рис. 2. Влияние температуры синтеза на выход НЧ. 1 – 40 °C; 2 – 60 °C; 3 – 80 °C

Список литературы

1. Сайкова С.В., Воробьев С.А., Николаева Р.Б., Михлин Ю.Л. Определение условий образования наночастиц меди при восстановлении ионов Cu^{2+} растворами гидрата гидразина // Журнал общей химии. – 2010. – Т. 80. – Вып. 6. – С. 952–957.
2. Шаихова Ж.Е. Таусарова Б.Р. Козыбаев А.К. // Хим. журн. Казахстана. – Алматы, 2015. – № 2 (50). – С. 175–179.
3. Burkitbay A, Taussarova B.R., Kutzhanova A.Z., Rakhimova S.M. *Fibers & Textiles in Eastern Europe*. – 2014. – Vol. 22. – № 2 (104). – 96–101.

РАЗРАБОТКА И ПОЛУЧЕНИЕ НИКЕЛЬСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

Ф. Р. Бакирова

Научный руководитель – магистр естественно-научного образования С. О. Котов

Филиал «Назарбаев Интеллектуальная школа физико-математического направления» города Тараз
автономной организации образования «Назарбаев Интеллектуальные школы»
bakirovafatima14@gmail.com.

Углекислотная конверсия метана (далее УКМ), это привлекательная альтернатива для паровой конверсии метана (ПОМ) в области получения исходного сырья (монооксида углерода и водорода) для синтеза экологически более чистых жидких углеводородов в процессе Фишера-Тропша. В отличие от ПОМ, УКМ не использует воду в таких больших количествах, а сырье – метан и углекислый газ, являются значительными парниковыми газами [1]. Реакция происходит по следующему уравнению: $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$. К сожалению, эффективные катализаторы УКМ – родий, платина и рутений делают этот процесс промышленно не выгодным из-за высокой себестоимости и недоступности. Как альтернатива, можно использовать катализаторы на основе переходных металлов, например, на основе никеля. Сам никель активен в УКМ, но способствует коксообразованию и последующей деактивации [2]. С этой целью создаются композитные катализаторы, способные значительно уменьшить коксообразование

при сохранении достаточных выходов УКМ. Целью данного исследования является разработка катализаторов и изучение их свойств в реакции УКМ, учитывая разнообразие возможных составов и методов получения.

Исходя из результатов аналитического обзора и доступности реагентов, для синтеза было выбрано два композитных катализатора состава: Ni, Cr, Mg, Al и Ni, Mn, Mg, Al. Было решено синтезировать два катализатора с оксидами марганца (II, IV). Три выбранных катализатора были получены методом спекания порошком, а именно, оксидов этих металлов, при температуре 800 °C в муфельной печи (ТарГУ, Тараз, Казахстан). Следующим шагом стало исследование свойств синтезированных катализаторов в реакции УКМ, осуществляющаяся в проточно-каталитической установке-1 (ПКУ-1). Реакция получения синтез газа была осуществлена в химической лаборатории АО «Института топлива, катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского» при температуре от 500–900 °C.

Во всех случаях выход водорода и H_2/CO растёт с увеличением температуры, уменьшается % непрореагировавшего CO_2 . В процессе УКМ наиболее активным оказался катализатор с оксидом хрома, по всей видимости, из-за пористой структуры, образованной после разложения дихромата аммония. Он же демонстрирует наибольшее отношение водорода к угарному газу. Это можно объяснить тем, что после 600 °C начинается коксование. Сам процесс выгоден для получения водорода, но вызывает отравление катализатора, и уменьшает возможности синтеза Фишера-Тропша. Интересно поведение катализаторов с оксидами марганца. Изначально, MnO показывает лучшие значения, после

чего разрыв уменьшается до 600 °C, далее вновь увеличивается до 700 °C, и затем сокращается до минимума (Рис. 1). По всей видимости, запускается процесс восстановления марганца водородом, угарным газом или коксом, что влияет на выходы продуктов. Возможно, другие компоненты катализатора уменьшают энергию активации данного процесса, потому что реакция в обычных условиях начинается с 700 °C. Для дальнейшего понимания данного процесса необходимо изучить действие катализаторов в более длительном интервале времени.

Таким образом, катализатор состава $Ni-Cr-Mg-Al$, приготовленный методом спекания порошков показал неплохие результаты в УКМ.

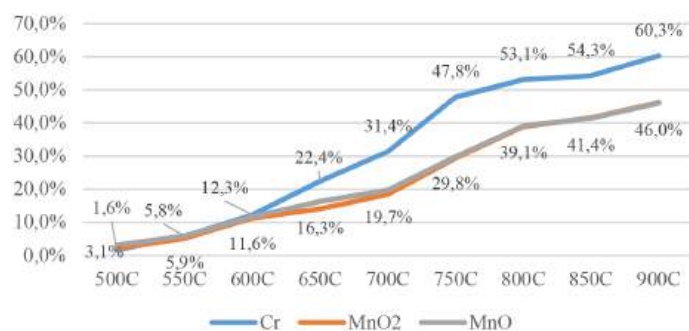


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов от температуры УКМ

Список литературы

1. Крылов О.В., 117977 Москва, ул. Косыгина, 4, Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, тел. (095)939-71-68.
2. Damyanova S., Pawelec B., Arishtirova K., Fierro J.L.G. Ni-based catalysts for reforming of methane with CO_2 // *Int J Hydrogen Energy*. – 2012. – 37. – 15966e75.

ПОЛУЧЕНИЕ ЦЕННОГО СЫРЬЯ ИЗ ОТХОДОВ 3D-ПЕЧАТИ

Т. Д. Ворончук

Научный руководитель – к.х.н., доцент НИИ ТПУ Т. Н. Волгина

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска

voronchuk.tv@mail.ru

Использование биоразлагаемых полимеров, например, полилактида (ПЛА), вместо материалов, устойчивых к влиянию окружающей среды, может стать одним из путей решения проблемы с глобальной экологической опасностью [1]. В природе ПЛА разлагается до молочной кислоты и воды от пары месяцев до двух лет. Скорость разложения зависит от популяции микроорганизмов в почве, влажности и температуры [2].

Однако полилактид можно разложить до исходных мономеров в результате различных

химических превращений (например, методом термической деполимеризации) [1]. В данном случае скорость деструкции полимера будет зависеть от выбора температуры, давления и катализатора. А в качестве продуктов реакции будут образовываться молочная кислота и лактид в виде трёх оптических изомеров – L-, D- и L, D-формы. Следовательно, переработка некондиционных полимерных отходов на основе ПЛА позволит получить дополнительное сырьё. Это значительно сократит затраты на производство

биоразлагаемого полимера по стандартной схеме через молочную кислоту.

Целью данной работы является получение сырья для производства полимеров из отходов 3D-печати, изготовленных из полилактида, и исследование их состава и качества.

В процессе работы проводили термokatалитическую деполимеризацию полилактида. Для этого брали ПЛА и катализатор ZnO (1 % от массы материала). Все это нагревали при постоянном давлении 10 мБар. В результате в воздушном холодильнике образовалась парогазовая смесь, которая через вакуумный насос сбрасывалась в атмосферу. В приемной колбе конденсировался технический лактид.

Очистку лактида-сырца проводили методом перекристаллизации. В качестве растворителя использовали этилацетат. Очистление происходило 25–30 минут. Далее методом фильтрования под вакуумом получали очищенные лактиды.

Для определения содержания молочной кислоты использовали титриметрический способ, который проводили 0,1 н спиртовым раствором КОН. На приборе Stuart SMP30, с разрешением 0,1 °С, определяли температуры плавления лактидов. А также смотрели структуру кристаллов, полученных мономеров, при 300-х кратном увеличении под цифровым микроскопом и фиксировали их путем фотографирования.

По результатам исследования, выход технического лактида (лактид-сырец) при деполимеризации полимерных отходов на основе ПЛА до (образец № 1) и после (образец № 2) 3D-печати составил 23,67 (№ 1) и 79,19 (№ 2) масс. % соответственно. А после перекристаллизации выход

чистого лактида был 21,45 (№ 1) и 63,62 (№ 2) масс. %.

Выход лактида-сырца и лактида у образца № 1 меньше, чем у образца № 2, так как полимер, из которого его получали, в процессе 3D-печати подвергался дополнительным механическим воздействиям при высоких температурах, что привело к изменению структуры, строения и молекулярной массы полимера.

Температура плавления составляла 78 °С для лактида № 1 и 86 °С для лактида № 2, что не согласуются с литературными данными, в которых температура плавления L- и D-форм лактида составляет 95–96 °С, следовательно, полученный продукт содержит примеси, что также подтверждается данными титриметрического исследования, которые показали наличие молочной кислоты в количестве 49,115 мг/г в лактиде № 1 и 40,755 мг/г в лактиде № 2; $\omega_{\text{МК}}$ (лактида № 1) = 12 % и $\omega_{\text{МК}}$ (лактида № 2) = 6,6 %. Кроме того, полученный продукт содержит и другие изомеры лактида (в том числе и мезо-лактид).

При рассмотрении кристаллов полученных мономеров под микроскопом, видно, что образец №1 имеют неоднородную структуру, сложно определить кристаллическую форму в отличие от образца № 2, где четко выделены кристаллы столбчатой формы и мы однозначно можем сказать, что здесь присутствует изомеры D- или L-лактида.

Таким образом, проведенные исследования показали, что методом термokatалитической деполимеризации можно получить как технический лактид, так и чистый, из которых в будущем можно будет создавать полилактиды.

Список литературы

1. Щербина Л.А. [и др.] *Полимеры на основе молочной кислоты*. – Могилев : МГУП, 2014. – 206 с.
2. Шляхтин А.В. *Влияние среды на реакционную способность мономеров в синтезе полилактидов и сополимеров акрилонитрила: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03, 02.00.06 / А.В. Шляхтин*. – Москва, 2014. – 118 с.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОМОЛА СТЕКЛОВОЯ ДЛЯ СИНТЕЗА ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР

А. В. Голубенко¹Научный руководитель – ассистент К. В. Скирдин²¹МБОУ лицей при ТПУ

annagolubenko03@gmail.com

²Томский политехнический университет

Полые стеклянные микросферы обладают рядом специфических свойств, обеспечивающих широкое применение в различных областях науки и техники. Так, например стеклянные микросферы применяются в качестве функциональных добавок, поглотителей, емкостей хранения и транспортировки и в качестве элементов сенсоров и преобразователей (рис. 1) [1].

В настоящее время разработано значительное количество технологий и составов полых стеклянных микросфер на основе отходов стекольного производства [1], при этом уделено недостаточно внимания разработке технологии получения микросфер на основе такого распространенного отхода как стекловата. Важным этапом синтеза микросфер является помол позволяющий получить дисперсный порошок подвергающийся сфероидизации.

Целью данной работы является разработка технологии помола боя стекловаты для синтеза полых стеклянных микросфер.

В работе использована стекловата состав, которой представлен основными оксидами, мас. %: SiO_2 – 55,2; CaO – 23,4; Al_2O_3 – 13,2.

Диаметр волокна варьировался от 20 до 100 мкм.

Помол осуществляли в планетарной мельнице «Pulverisette» мокрым способом. Режим загрузки включал 265 г мелящих тел, 50 мл воды и навеску стекловаты (10–50 г). Массу навески варьировали с шаром 10 г. После помола порошок промывали на сите, высушивали. Исследование эффективности помола осуществляли методом ситового анализа.

По результатам ситового анализа была построена гистограмма фракционного состава (рис. 2). Установлено, что наибольшее содержание целевой фракции < 40 мкм было получено при массе навески 30 г (соотношении навески к воде: 30/50). В результате факельной сфероидизации полученного порошка в пламени пропано-воздушной горелки были получены микросферы (рис. 3).

Таким образом, разработанный режим помола стекловаты позволят получать наибольшее содержание частиц целевой фракции размером менее 40 мкм. Использование полученного порошка для синтеза микросфер в пламени пропано-воздушной смеси позволяет получить продукт с повышенным выходом микросфер.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ FEMN-2022-0001.

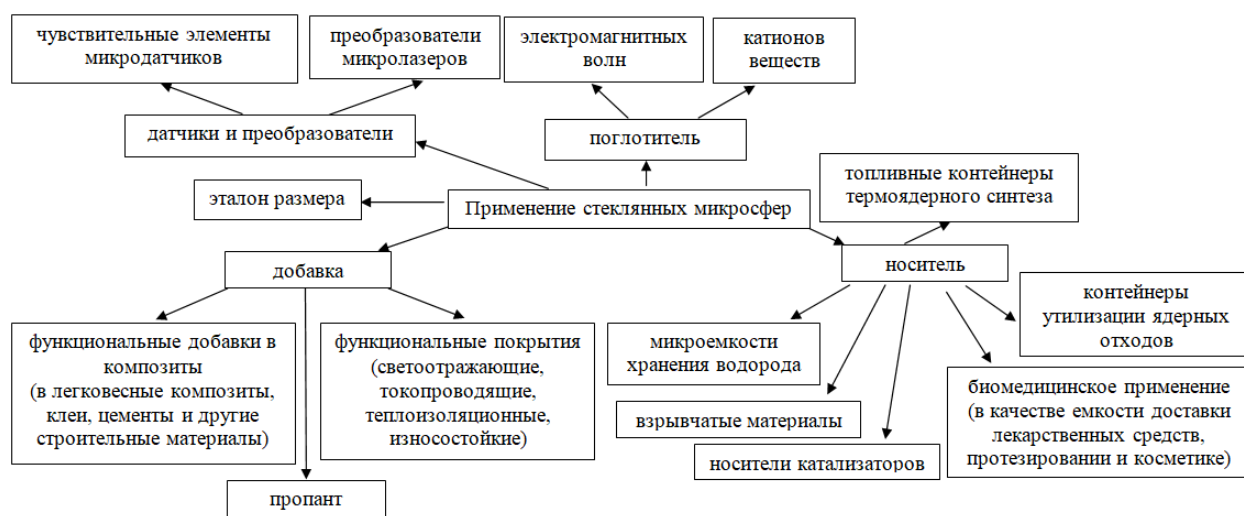


Рис. 1. Сферы применения полых стеклянных микросфер

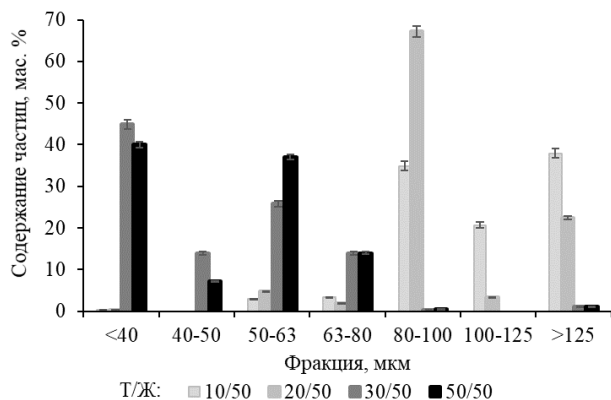


Рис. 2. Гистограмма распределения частиц по размерам

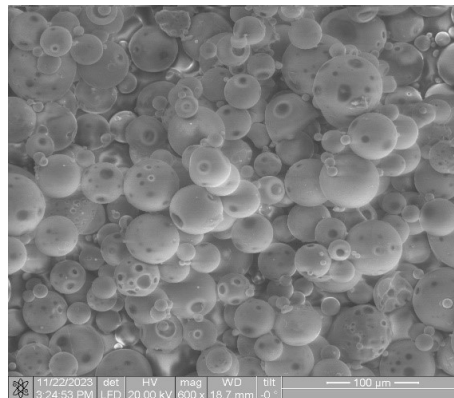


Рис. 3. Микрофотография полых стеклянных микросфер

Список литературы

1. Шеховцов В.В., Казьмина О.В., Скрипникова Н.К., Скирдин К.В., Бакианский Р.Ю., Беляева А.В. Свойства полых стеклянных микрос-

фер, полученных в пропановоздушном факеле // *Стекло и керамика*. – 2023. – Т. 96. – № 4. – С. 3–11.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) НОВЫМИ ФИТОСОРБЕНТАМИ

Н. Ж. Ербосынкызы

Научные руководители – учитель общеобразовательной школы № 2 пос. Джамбул К. Н. Адильбеккызы; к.х.н., Алматинский Техногический Университет Б. К. Калиева; к.х.н., Алматинский Техногический Университет Г. К. Кабулова

Общеобразовательная школа № 2
Алматинская обл., Казахстан, пос. Джамбул
zhuldyzerbosynovna@gmail.com

Алматинский Техногический Университет
Казахстан, Алматы
botakoz_23@mail.ru, kabgul@mail.ru

Наиболее ценные свойства меди – высокие электро- и теплопроводность обуславливают ее применение в основных областях промышленности [1]. Около половины всей выплавляемой меди используется в чистом виде для изготовления электротехнической продукции и средств связи. Одним из методов ее добычи из медных, медно-цинковых, медно-никелевых и медно-кобальтовых руд является выщелачивание разбавленным водным раствором серной кислоты (1–5 %). В связи с этим существует проблема выделения меди из отбросных сернокислых растворов и рудничных вод с ее малым содержанием, для решения которой перспективны методы ионного обмена и сорбции [2]. Поэтому получение дешевых и доступных ионитов для сорбции ионов Cu^{2+} имеет важное значение. Нами получены новые фосфорнокислые катионообменники (КФ) на основе глицидилметакрилата (ГМА) и возобновляемого растительного сырья

– хлопка (Х), пшеничной соломы (С), камыша (К) [3, 4].

Цель работы – изучение сорбции ионов Cu^{2+} фосфорсодержащими катионитами на основе ГМА и растительного сырья из сульфатных растворов.

Сорбцию ионов Cu^{2+} из растворов CuSO_4 катионитами на основе ГМА и хлопка (КФ-ГМА-Х), пшеничной соломы (КФ-ГМА-С), камыша (КФ-ГМА-К) в H^+ -форме изучали в статических условиях при соотношении ионит:раствор 1:400 при комнатной температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, варьируя продолжительность извлечения от 3 ч до 7 сут, pH растворов от 1,2 до 4,6 и содержание в них меди от 0,19 до 3,02 г/л. Обменную емкость рассчитывали по разности исходной и равновесной концентрации растворов, которую определяли методом классической полярографии на фоне 0,5 М NH_4Cl по волне восстановления Cu^{2+} ($E_{1/2} = -0,16\text{ В}$). Полярограммы снимали на полярографе ПУ-1 в термостатиро-

ванной ячейке при $25 \pm 0,5$ °С, используя ртутный капаяющий электрод.

Изучение влияния концентрации, pH растворов CuSO_4 и продолжительности их контакта с ионитами на сорбционную емкость (СЕ) фосфорнокислых катионообменников на основе растительного сырья и ГМА показывают, что все катиониты обладают практически одинаковой извлекающей способностью по отношению к ионам Cu^{2+} , содержащих до 1,0 г/л меди. В растворах с ее концентрацией 1,0–2,7 г/л по способности сорбировать ионы Cu^{2+} катионообменники располагаются в следующий ряд: КФ-ГМА-С > КФ-ГМА-К > КФ-ГМА-Х. В этой же последовательности уменьшаются их значения статической обменной емкости, которые составляют соответственно 6,2, 5,5 и 4,3 мг-экв/г.

Статическая обменная емкость промышленного фосфорнокислого катионита КФ-7 по

ионам меди составляет 4,34 мг-экв/г. Максимальная сорбция характерна для полностью ионизированного ионита при $\text{pH} > 3$. В этих условиях поглощение ионов Cu^{2+} происходит не только за счет реализации ионной, но и координационной связи. Обменная емкость по ионам Cu^{2+} на хлопковой целлюлозе равняется 0,016 ммоль/г, а на фосфате целлюлозы – 0,6 ммоль/г [5]. Из этого следует, что синтезированные из хлопка, камыша, пшеничной соломы и ГМА фосфорсодержащие катионообменники значительно превосходят известные по своим сорбционным свойствам.

Таким образом, новые доступные фитосорбенты на основе ГМА можно рекомендовать для извлечения ионов меди (II) из промышленных растворов и сточных вод на различных предприятиях цветной металлургии.

Список литературы

1. Цейдлер А.А. *Металлургия меди и никеля.* – М. : НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1988. – 392 с.
2. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. *Полифункциональные ионообменники.* – Алма-Ата : «Наука» КазССР, 1986. – 304 с.
3. Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Никитина А.Н., Калиева Б.К. // *Хим. журн. Казахстана.* – 2008. – № 3. – С. 244–247.
4. Айтлесова Ж.А., Кабулова Г.К., Никитина А.И., Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А. // *Вестник КазНПУ им.Абая.* – 2009. – № 1. – С. 58–60.
5. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. // *Химия растительного сырья.* – 2009. – № 1. – С. 5–14.

УТИЛИЗАЦИЯ НЕФТЯНЫХ ШЛАМОВ В ВОЗДУШНОЙ ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ

Р. А. Журович

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент ИЯТШ ТПУ А. Г. Каренгин

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска

zhra70@yandex.ru

Одним из следствий научно-технического прогресса является отрицательное воздействие на окружающую среду. Опасными загрязнителями являются нефтяные шламы (НШ), так как они оказывают воздействие на большинство компонентов природы [1, 2].

В настоящее время разрабатываются установки по плазменному обезвреживанию НШ. Способ основан на использовании газоразрядной плазмы для сжигания в ней отходов. Данный метод утилизации нефтяных отходов на сегодняшний день является ещё недостаточно

изученным с теоретической точки зрения, так как процессы, проходящие внутри реактора, зависят от множества факторов. Правильно подобранные условия протекания реакции обеспечивают наибольшую эффективность способа [3].

НШ представляют собой физико-химические смеси, включающие 20–25 % тяжёлых нефтепродуктов, 50–60 % механических примесей (ил, песок и др.) и воды. К достоинствам установок по плазменному обезвреживанию НШ можно отнести высокую производительность, а также небольшое содержание загрязняющих ве-

ществ в продуктах утилизации. Данный процесс не требует больших денежных затрат и позволяет перерабатывать практически любые отходы [2–3].

В ходе работы была проведена воздушно-плазменная утилизация образцов НШ (50 г) на разных режимах работы установки «Плазменный модуль на базе высокочастотного генератора ВЧГ8-60/13». Полученные результаты демонстрируют, что наиболее эффективно обе-

звреживание НШ происходит при анодном токе, равном 2,75 и 3,25 А. Установлено, что дальнейшее повышение анодного тока (мощности воздушной плазменной струи) не ведёт к существенному увеличению производительности, а только снижает КПД установки.

Полученные результаты могут быть использованы при создании энергоэффективной технологии для утилизации нефтяных шламов и других отходов добычи и переработки нефти.

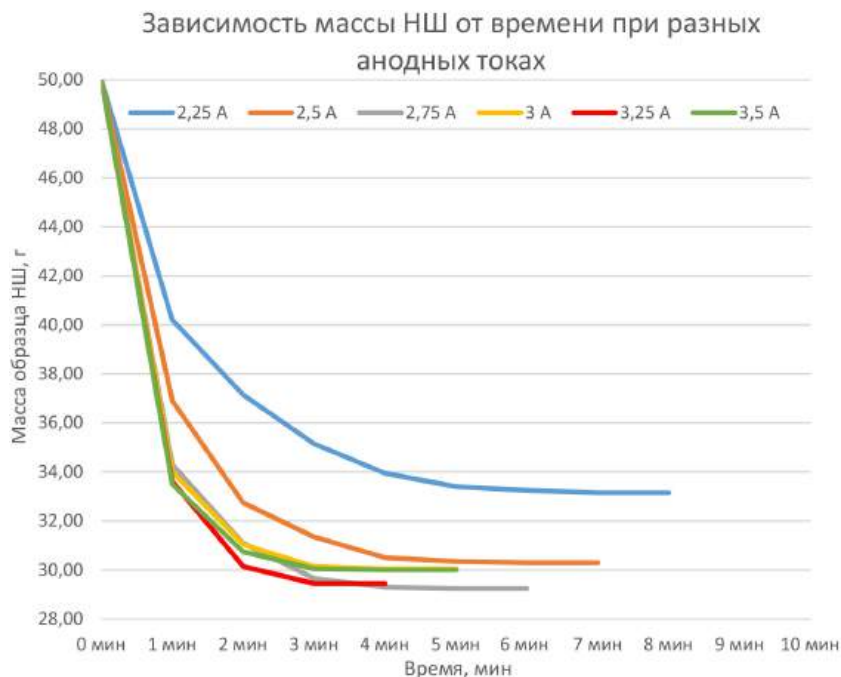


Рис. 1. Зависимость массы НШ от времени при разных анодных токах работы ВЧ-генератора

Список литературы

1. Ахметов А.Ф., Гайсина А.Р., Мустафин И.А. Методы утилизации нефтешламов различного происхождения // Нефтегазовое дело. – 2011. – Том 9. – № 3. – С. 98–99.
2. Пляцук Л.Д., Матюшенко И.Ю. Утилизация отходов нефтедобычи // Современные технологии в промышленном производстве: материалы научно-технической конференции преподавателей, сотрудников, аспирантов и студентов факультета технических систем и энергоэффективных технологий. – Суми. : СумДУ, 2013. – С. 33–34.
3. Бернадинер М.Н. Перспективные технологические схемы и оборудование огневого обезвреживания токсичных жидких отходов химических производств. – М. : Химия, 1984. – 34 с.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ МОРОЗОСТОЙКОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СМЕРЗАЮЩИХСЯ ЗИМОЙ ГРУЗОВ

П. А. Кантаев, И. А. Махов, К. Р. Абдуллина

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А. С. Кантаев

МБОУ лицей при ТПУ

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

kantaevpetr12@gmail.com

Ежегодно в России добывается примерно 430 млн тонн угля [1]. На экспорт отправляется половина добываемого угля, другая половина потребляется внутренним рынком. Для транспортировки угля используют три основных способа:

- 1) железнодорожные перевозки;
- 2) автоперевозки;
- 3) морской транспорт.

Большинство потребителей угля находятся в регионах с суровым зимним климатом, а основное потребление угля для отопления повышается с приходом холодных сезонов. Транспортировка этого стратегического сырья в зимнем периоде связана с определёнными сложностями – смерзание угля в крупные комки – агломерации и самое негативное – примерзание к стенкам вагонов, кузовов, прицепов. Это приводит к усложнению выгрузки угля, повышает время разгрузки транспорта, что сказывается на стоимости самого угля.

Самым простым решением проблемы примерзания является обработка определённым составом кузова транспортного средства перед погрузкой, для проблемы смерзания угля – добавление этого же состава при обработке угля противосмерзающими средствами.

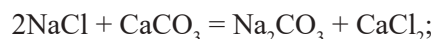
К такого рода реагентам предъявляются определённые требования, такие как; минимальная коррозия оборудования, простота приготовления и минимальная стоимость обработки.

Одним компонентом таких составов является раствор CaCl_2 . Из него возможно приготовить раствор, который не будет замерзать при $-55\text{ }^\circ\text{C}$. Обычно этот раствор готовится из сухого хлористого кальция, цена которого в России за тонну начинается от 50000 рублей. Существует, конечно, альтернатива из Китая, но по содержанию некоторых примесей (содержания хлоридов щелочным металлов и воды) не удовлетворяет потребителя и транспортную компанию, в виду усиления коррозии, а, следовательно, частоту ремонтов транспортных средств.

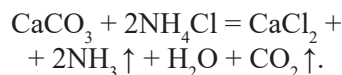
Цель этой работы – поиск наиболее дешёвого способа получения раствора хлористого кальция и проведение испытания на его пригодность для получения антисмерзающего реагента.

В результате анализа литературных данных [2] были выбраны способы для получения раствора хлорида кальция. Критерии отбора: минимальная стоимость и доступность исходных химических реагентов; осуществления процесса без применения высоких температур, процесс должен протекать в водной среде, для получения нужного раствора сразу.

1. Взаимодействие карбоната кальция и хлорида натрия:



2. Реакция карбоната кальция и хлорида аммония:



3. Взаимодействие гидроксида кальция и хлористого аммония:



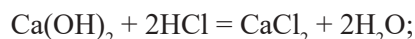
4. Взаимодействие оксида кальция и хлорида аммония:



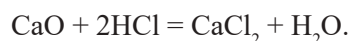
5. Взаимодействие карбоната кальция с соляной кислотой:



6. Взаимодействие гидроксида кальция с соляной кислотой:



7. Реакция оксида кальция с соляной кислотой:



В результате анализа реагентов самыми доступными оказались NaCl , CaCO_3 , NH_4Cl , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и HCl . Раствор соляной кислоты не пригоден в данном случае, требует использования высокорезистентного оборудования.

Реакция (1) не пригодна для получения, так как в результате будет образовываться карбонат натрия, что является не желательной примесью. Самыми перспективными реакциями выбираем – реакции № 2, 3 и 4. Проведенный термодинамический анализ показал, что реакции № 2 и

3, не протекают при температурах до 100 °С, т. е. в водном растворе на практике в термостатическом реакторе получился низкий выход – менее 1 %. Самой перспективной оказалась реакция № 4, с ней проведены исследования.

Список литературы

1. *Угольная отрасль России в 2023 году* – URL: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/ugolnaya-otrasl-rossii-v-2023-godu/>.
2. *Петрянов-Соколов И.В., Станцо В.В., Черненко М.Б. Популярная библиотека химических элементов. Книга первая Водород-палладий.* – Л. : Химия, 1977. – 265 с.

СИНТЕЗ НЕФТЕСОРБЕНТОВ МОДИФИКАЦИЕЙ ЛИГНИНА

А. И. Кириенко¹, А. Д. Бардацкий¹, Д. В. Маляр²

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с., доцент отделения химической инженерии О. В. Ротарь³

¹МБОУ лицей при ТПУ г. Томска

²МАОУ школа «Перспектива»

³Национальный исследовательский «Томский политехнический университет»
robotar31@mail.ru

Для очистки воды от нефти при аварийных разливах используются нефтесорбенты. При производстве бумаги образуются отходы, которые могут быть использованы как сырье для получения сорбентов.

Лигнин представляет собой полимер, содержащий в структуре ароматические кольца с присоединенными метоксильными и гидроксильными группами, обладающие реакционной способностью.

Известны способы выделения лигнина из древесины: щелочной, кислотный, экстрактивный [1].

Целью исследования являлась разработка технологии выделения лигнина экстракцией растворителями и получение полимера модификацией лигнина элементарной серой.

Древесная мука (100 г), просеянная через сито, экстрагируется холодной водой с эфиром, а потом 95 % этанолом. Затем выпаривается алкогольный экстракт в присутствии карбоната кальция. Осадок растирают с эфиром в порошок, фильтруют, сушат.

Установлено, что в зависимости от помола опилок и способа выделения, выход лигнина колеблется.

Температура плавления лигнина 125–255 °С. Влажный лигнин начинает плавиться при 50 °С.

В вязко текучее состояние лигнин переходит при 90–100 °С. Модификацию лигнина проводили серой. Для этого тщательно смешивали лигнин и серу в соотношении 1 : 2, после чего добавляли 10 % водного раствора щелочи (гидроксида калия). Нагревали до 160 °С. 2,5 часа. По окончании времени реакцию массу охлаждали, полимер отфильтровывали. Для удаления серы и щелочи промывают осадок водой. После проверки pH промывной воды, можно провести подкисление серной кислотой. Температура плавления сшитого лигнина составляет 325–355 °С.

Таблица 1. Выход лигнина в зависимости от степени помола

Размер частиц, мм	Выход, %		
	Экстрактивный метод	Кислотный метод	Щелочной метод
0,14	14,3	22,1	21,5
0,5	13,8	18,7	19,0
1,0	10,2	15,7	14,1

Таблица 2. Основные характеристики сорбентов

№ п/п	Сорбент	НЕ г/г	Плаучесть ч
1	Лигнин М	14,5	Более 650
2	Активированный уголь	12,7	48

Адсорбционную способность и нефтеемкость (НЕ, г/г), сорбента определяли по методике ТУ 214-10942238-03-95 [2].

Способность сорбентов поглощать нефть оценивали следующим образом: на поверхности воды (площадь составляла 48,50 см²) создавали пленку нефти толщиной от 0,5 до 5 мм. На поверхность пленки наносили сорбент, из расчета 0,3 г на 10 см² и выдерживали от 6 до 96 часов. По истечении времени сорбент отфильтровывали. Количество поглощенной нефти определяли

гравиметрическим методом. Были определены такие показатели как нефтеемкость и плавучесть [3]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Выводы

1. Установлено, что 1 мг сорбента способен адсорбировать 0,065 мг МГ, что составляет 6,5 % от массы сорбента.

2. Модифицированный лигнин по нефтеемкости и плавучести значительно превосходит промышленный активированный уголь.

Список литературы

1. Смирнова А.И., Демьянцева Е.Ю. *С506 Переработка и применение полимеров. Лигнины: Получение. Свойства. Переработка: учеб. пособие.* – СПб. : ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 98 с.
2. Архипов В.С. *Определение адсорбционной способности торфа по метиленовому голубому.* – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 28 с.
3. Ротарь О.В., Егорова А.В. *Способы модификации целлюлозосодержащих нефтесорбентов // XXIII Международный Биос-форум и Молодежная Биос-олимпиада 2018: сборник материалов, Санкт-Петербург, 19 Сентября-25 Октября 2018. – Санкт-Петербург : Любавич, 2018. – С. 267–271.*

ТРЕХМЕРНЫЕ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА КАК НОВАЯ ИНФОГРАФИКА ПЕРИОДИЧЕСКОГО ЗАКОНА

А. С. Колдунова¹

Научный руководитель – учитель, м.н.с. Л. А. Ваймугин^{1,2}

¹МБОУ Лицей «Физико-техническая школа»

koldunovaanna@gmail.com

²ФГБУН «Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН»

leonvay@rambler.ru

Значимую роль в современной химии как науке и учебной дисциплине играют процессы накопления экспериментальной и теоретической информации. Для полноценного функционирования химических лабораторий требуется их информационное оснащение. При наглядном комментировании понятий из курса общей химии оправдано использование открытых электронных справочных материалов. В связи с этим визуализация множественной однотипной химической информации представляется актуальной.

Таблица Менделеева представляет собой ключевую инфографику, отражающая суть периодического закона. В ней представлено широкое разнообразие элементов, которое удобно классифицируется на группы и периоды. Периодический закон в разных проявлениях позволя-

ет следить за изменением тех или иных свойств элементов или веществ на их основе внутри одной группы или периода. Однако подобные тенденции не всегда замечаются при просмотре таблицы Менделеева в ее традиционном, 2D-виде, поскольку двумерное изображение удобнее всего отображает положение элемента среди своих соседей. Следовательно, для описания взаимосвязей между свойствами элементов и веществ на их основе и положением в группе/периоде необходимо добавить еще одну составляющую и выделить для нее место в пространстве. Для этого нами была предложена 3D-визуализация таблицы Менделеева, где в плоскости расположены элементы по группам и периодам, а по вертикали отложены значения заданного свойства, характерного для элемента (Рис. 1). При

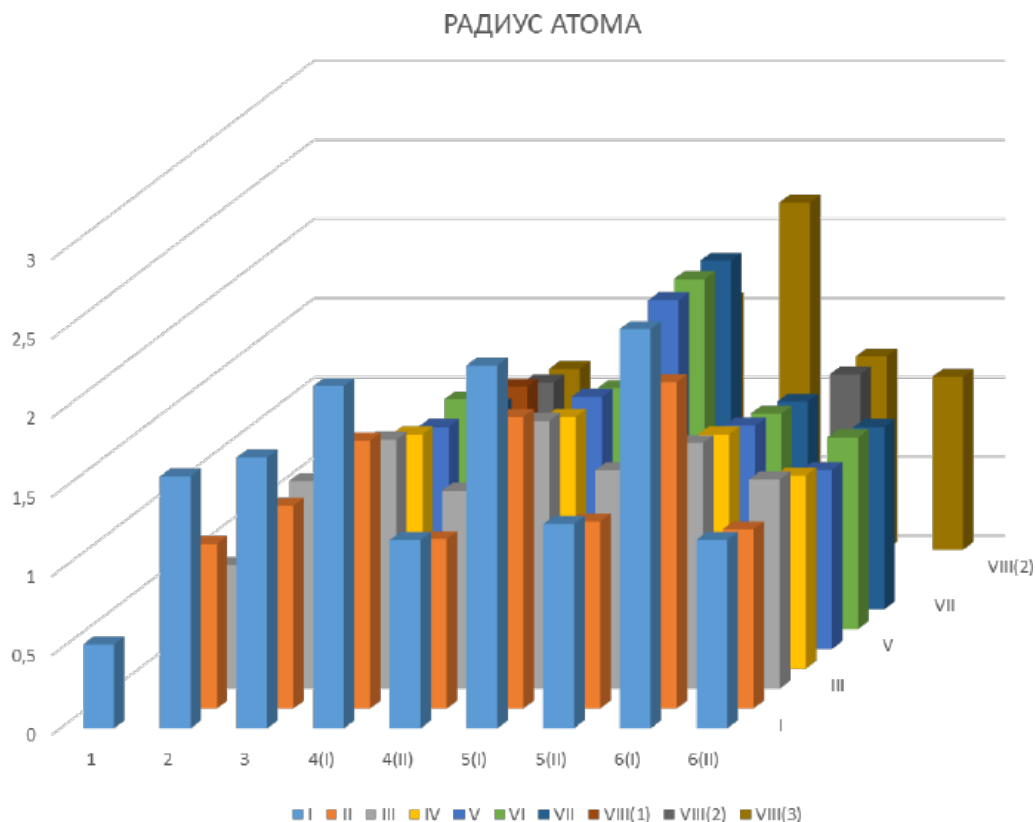


Рис. 1. 3D-визуализация данных по атомным радиусам

построении 3D-визуализаций ориентировались на следующую стратегию. В качестве входной информации рассматривали периодическую таблицу с закрепленными значениями свойств или справочные таблицы вида «элемент – свойство 1 – свойство 2 – ...». Из этого выбирали значения интересующих нас свойств для каждого элемента и переносили в таблицу вида «свойство-период-группа». На основании данных в таблице «Excel» строили гистограмму, представляющую собой 3D-визуализацию.

В работе рассматривались справочные значения таких свойств элементов, как электроотрицательность (в шкале Полинга), атомный радиус (в Å) и потенциал ионизации (в эВ).

Удобство полученной инфографики состоит в простоте манипуляции: можно вращать ее

в трех направлениях или удалять лишние столбцы и строки. Также, в отличие от прямых зависимостей типа «свойство – порядковый номер элемента» на данной инфографике четко разграничены переменные, отвечающие за положение элемента в группе и периоде.

Полученная в работе инфографика (с учетом отдельных исключений) позволила подтвердить справедливость отдельных закономерностей периодического закона, отраженных в учебной литературе. 3D-визуализацию можно использовать в качестве наглядной инфографики для исследовательских (при сравнении свойств элементов, простых и сложных веществ на их основе) и учебных (при раскрытии темы «Периодический закон» из общего курса химии на продвинутом уровне) целей.

БИОКОМПОСТИРУЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО КРАХМАЛА И СВЯЗУЮЩИХ КОМПОНЕНТОВ

А. В. Коновалова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
634028, г. Томск, ул. А. Иванова, 4
yourech_top@mail.ru

Развитие технологий и науки привело к увеличению глобального спроса на природные ресурсы, что принесло ряд проблем. Продукты переработки и постоянная добыча невозможных ресурсов, привело к нехватке материалов и загрязнению окружающей среды. Пластик используется повсеместно и часто он нужен, как упаковка, которую выкидывают и остальное время он разлагается в почве. Время разложения пластика значительно превышает время его использования. Одно из перспективных путей решения проблемы загрязнения планеты, являются биокomпостируемые полимеры на основе термопластифицированного крахмала и связующих компонентов [1].

Цель исследования, заключается в изучении возможности функционализации биокomпостируемых пленочных материалов на основе термопластифицированного крахмала при использовании связующих компонентов. Дальнейшие исследования и анализ основных характеристик этих материалов послужат основой для определения их эффективности и потенциальных перспективных применений.

Процесс растворной технологии, который предполагает получение формовочного раствора путем смешивания заранее приготовленных водных растворов крахмала и поливинилового спирта, важен для дальнейшего производства биоразлагаемых пленочных материалов. Методика получения различных образцов пленок, основанная на добавлении функциональных компонентов в раствор крахмала, обеспечивает разнообразие вариантов исследования материалов. В случае введения связующих компонен-

тов при получении пленочного материала, теоретически рассчитанное количество материала добавляется в раствор крахмала. Далее, пленочный материал создается путем заливки формовочного раствора на плоскую подложку, а затем происходит удаление испаряющихся реагентов в условиях комнатной температуры и нормального атмосферного давления в течение нескольких суток. Такой подход позволяет получить биоразлагаемые пленочные материалы с определенными свойствами, которые могут быть применимы в различных областях, таких как упаковка, сельское хозяйство, медицина и другие. Для исследования влияния связующих компонентов на свойства полученного пленочного материала использовали соотношение крахмала к ПВС в формовочном растворе равное 1:2 и соотношение связующее к глицерину равное 1:1,3 или 1:2.

Определение прочности при разрыве проводилось на универсальной испытательной машине AI-7000-M. Результаты эксперимента по определению прочностных характеристик представлены в табл. 1.

Исходя из полученных результатов, можно сказать, что наилучшими относительным удлинением обладает пленка, полученная с добавлением связующего – щавелевой кислоты.

Водопоглощение полученного материала определяли по ГОСТ 4650-80, табл. 2.

Наименьшим водопоглощением обладают пленки, полученные с адипиновой кислотой, а введение щавелевой и фумаровой кислот привело к увеличению водопоглощения.

Одним из основных показателей для биокomпостируемых материалов является их спо-

Таблица 1. Прочностные характеристики полученных пленок

Характеристика образца	Ширина, мм	Толщина, мм	Максимальная нагрузка, МПа	Относительное удлинение, %
Без связующего	22	0,44	7,53	217
Адипиновая к-та	22	0,9	1,2	35
Фумаровая к-та	22	0,33	0,33	26,7
Щавелевая к-та	20	0,31	2,4	626

способность к разложению под действием определенных биологических факторов, к которым относятся группы грибов и бактерий, средой обитания которых является почва или компост [3]. Для исследования биоразлагаемости полученных материалов образцы инкубировали с микроорганизмами-деструкторами, присутствующими в компосте. Основным оценочным параметром биодеструкции является уменьшение массы образца. В настоящее время идет подготовка бактерий культивированием для проведения эксперимента.

Дальнейшая работа будет направлена на разработку технологии получения биокомпостируемого материала в виде более толстостенных

Таблица 2. Результаты определения водопоглощения полученных пленок

Характеристика образца	Водопоглощение, мг
Без связующего	0,02
Адипиновая к-та	0,015
Фумаровая к-та	0,03
Щавелевая к-та	0,043

изделий. Уже на данном этапе экспериментального исследования можно сказать, что такие материалы могут быть альтернативой упаковочного материала из различных синтетических полимеров, который в дальнейшем превращается в полимерные отходы.

Список литературы

1. Подденежный Е.Н. // Вестник ГГТУ им. П. О. Сухого. – 2015. – № 2. – С. 31–41.
2. Верховский М.А. и др. Биоразлагаемые материалы на основе термопластифицированного крахмала // Материалы XXIII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выда-

ющихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. В 2-х томах. – Том 2. – Томск, 2022. – С. 313–314.

3. Рудакова М.А. // Ученые записки казанского университета. Серия естественные науки. – 2021. – Т. 163. – кн. 2. – С. 177–208.

ГЕТЕРОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ В ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ДИФЕНИЛАМИНА

С. Д. Кочмарев

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Лицей при ТПУ

г. Томск, ул. А.Иванова, д.4

slavyynka@mail.ru

На сегодняшний день марочный ассортимент продукции органического синтеза в России представлен в основном базовыми мономерами и полимерами. При этом производство малотоннажной продукции десятилетиями не развивалось в стране, поскольку на рынке были товары как доступные по качеству, так и по стоимости. В связи с постоянно меняющимися условиями в политической и экономической сферах на рынке резко изменился ассортимент продуктов органической химии, при этом часто ухудшается качество продукции и увеличивается стоимость. Поэтому, в настоящее время, становится актуальным развитие малотоннажной химии, способной заменить, и порой вытеснить с рынка низкосортную продукцию.

Известно, что для полимерные материалы широко используются в различных отраслях

промышленности и быта благодаря своим ценным свойствам, таким как прочность, легкость, гибкость и долговечность. Однако эти материалы подвержены различным видам деградации, вызванным воздействием кислорода, тепла, света и других факторов. Для защиты полимеров от деградации и продления срока их службы используются стабилизаторы.

Антиоксиданты являются одним из наиболее важных классов стабилизаторов полимерных материалов. Они предотвращают или замедляют окисление полимеров, которое приводит к образованию свободных радикалов и разрушению полимерных цепей. Антиоксиданты действуют путем связывания свободных радикалов и предотвращения их дальнейшего распространения по полимерной цепи.

Антиоксиданты синтезированные на основе дифениламина используются для стабилизации различных полимерных материалов, включая полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиуретан и другие. Они также используются для стабилизации каучуков и эластомеров. На сегодняшний день в России практически не производят дифениламин, единственное производство устарело, и работает по технологии, которая не удовлетворяет принципам ресурсо- и энергоэффективного производства. Поэтому разработка технологии синтеза как дифениламина, так и стабилизаторов на его основе является важной задачей.

Целью данной работы являлось исследование синтеза дифениламина на гетерогенных катализаторах. В качестве катализаторов использовали оксид алюминия, промотированный различными кислотами. Особенностью синтеза является проведение процесса в условиях, которые позволяют получать максимальный выход от теоретически возможного при данных условиях реакции.

На первом этапе были изготовлены катализаторы. Для этого оксид алюминия помещали в растворы соответствующих кислот, пропитывали несколько часов при подогреве и затем оставляли на сутки. После отфильтровывали и помещали в муфельную печь, где образцы катализатора выдерживали два часа при температуре 240 °С. После этого печь выключали и оставляли до полного остывания.

Установка для синтеза состояла из масляной бани, двугорлой круглодонной колбы, снабжен-

ной трубкой для катализатора и обратным холодильником, для конденсации паров. Анилин помещали в колбу, катализатор засыпали в катализаторную трубку, которую обматывали изоляцией для поддержания в зоне катализатора высокой температуры. Установку включали и вели синтез при кипении анилина, периодически отбирая пробы реакционной смеси. В качестве экспресс анализа использовали тонкослойную хроматографию. После окончания синтеза установку выключали и проводили анализ продуктов, с использованием ИК-спектроскопии.

Следует отметить, что после окончания процесса на катализаторе не обнаружено следов закоксовывания, что позволяет утверждать о возможности использования данного катализатора в последующих синтезах.

Таким образом, рассмотрена возможность использования гетерогенного катализа для синтеза дифениламина. Следует отметить, что при данной технологии не используются дополнительные растворители, практически не образуются промежуточные продукты, не наблюдаются процессы осмоления реагентов или продуктов реакции. Непрореагировавший анилин можно отгонять и возвращать в процесс. Технология синтеза дифениламина, которая протекает без использования растворителей в нейтральной среде, соответствует принципам зеленой химии (предотвращает образование отходов, использует менее опасные химические вещества, снижает энергопотребление, использует катализаторы).

Список литературы

1. Sahar Al-Malaika, Frederick Axtell, Roger Rotheron, Marianne Gilbert Brydson's *Plastics Materials (Eighth Edition)*. Chapter 7 – Additives for Plastics, 2017. – P. 127–168.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ СПЕКТРОМЕТРИИ

Е. Е. Литвинова

Научный руководитель – к.х.н., заведующий кафедрой химии С. Г. Барам

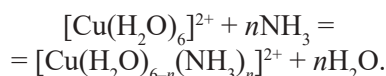
Структурное подразделение Новосибирского государственного университета

Специализированный учебно-научный центр Университета, СУНЦ НГУ

rafalskaya.ta@yandex.ru

Цель работы: методом спектрометрии найти число молекул воды n , которые замещаются на аммиак при смешивании растворов аммиака и гексааквамеди (II).

Уравнение получившегося комплекса можно записать в общем виде:



Пользуясь законом Бугера-Ламберта-Бера и свойством аддитивности оптических плотностей, можно записать, что [1]

$$D = \epsilon_{\text{Cu}}[\text{Cu}^{2+}]l + \epsilon_Z[\text{Z}]l, \quad (1)$$

где ϵ_{Cu} – коэффициент экстинкции иона Cu^{2+} , ϵ_Z – коэффициент экстинкции комплекса Z , $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{Z}]$ – концентрации ионов меди и комплекса Z , соответственно, l – длина кюветы.

Скорректированная оптическая плотность:

$$D' = D - V_1/V_\Sigma D = (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})[\text{Z}]l, \quad (2)$$

где V_1 – объём сульфата меди (II), мл, V_Σ – суммарный объём, мл.

Если в приготовленном растворе ионы меди находятся в недостатке, то концентрация комплекса Z равна

$$[\text{Z}] = C_0 V_1/V_\Sigma, \quad (3)$$

где C_0 – доля сульфата меди (II) в растворе.

Скорректированная оптическая плотность:

$$D' = (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})lC_0 V_1/V_\Sigma. \quad (4)$$

Если же в приготовленном растворе в недостатке находится аммиак, то концентрация комплекса Z равна

$$[\text{Z}] = C_0 V_2/(nV_\Sigma), \quad (5)$$

а скорректированная оптическая плотность:

$$D' = (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})lC_0/n - (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})lC_0 V_1/(nV_\Sigma). \quad (6)$$

Таким образом, скорректированная оптическая плотность D' линейно зависит от объёма добавленного раствора сульфата меди (II) V_1 . Эта зависимость описывается уравнением (4) в случае недостатка ионов меди и уравнением (6) в случае недостатка аммиака. На пересечении

этих прямых можно найти стехиометрический состав комплекса.

Из (4) и (6) получим:

$$\begin{aligned} (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})lC_0 V_{1,\text{пер}}/V_\Sigma &= (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})lC_0/n - (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}})lC_0 V_{1,\text{пер}}/(nV_\Sigma), \\ C_0 V_{1,\text{пер}}/V_\Sigma &= C_0/n - C_0 V_{1,\text{пер}}/(nV_\Sigma), \\ nC_0 V_{1,\text{пер}} &= V_\Sigma C_0 - C_0 V_{1,\text{пер}}, \\ V_{1,\text{пер}}(C_0 + nC_0) &= V_\Sigma C_0, \\ V_{1,\text{пер}} &= V_\Sigma C_0/[C_0(1 + n)] \end{aligned}$$

Тогда для определения объёма сульфата меди в точке пересечения, получим формулу

$$V_{1,\text{пер}} = V_\Sigma/(1 + n) \quad (7)$$

Правая и левая ветви графика были аппроксимированы прямыми:

- для левой части графика:

$$D' = 0,078V_1 + 0,018;$$

- для правой части графика:

$$D' = -0,029V_1 + 0,431.$$

Полученные прямые были нанесены на график.

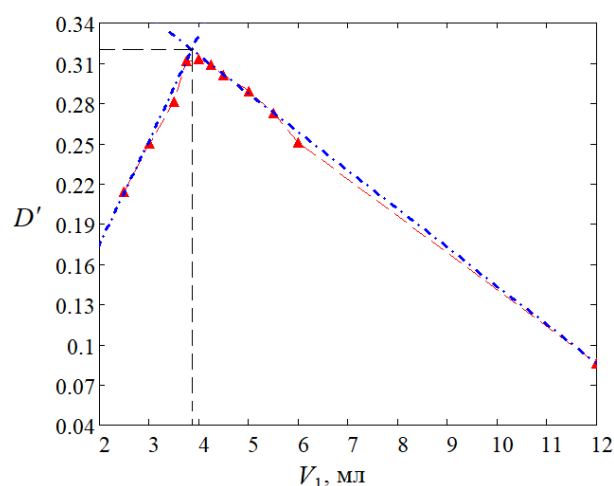


Рис. 1. Зависимость скорректированной оптической плотности от объёма сульфата меди (II) по данным эксперимента

При помощи полученного графика по формуле (7) найдём n :

$$3,93 \text{ мл} = 12 \text{ мл}/(n + 1), n = 2.$$

Формула комплекса Z: $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]$.

Список литературы

1. Волков А.И., Жарский И.М. *Большой химический справочник*. – М. : Современная школа. – 2005. – 608 с.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА

В. Л. Мамонов

Научный руководитель – лаборант ТПУ А. И. Кокорина

МБОУ Лицей при ТПУ, гр. 233
slava.mamonov95lol@mail.ru

Введение

Карбид вольфрама – это химическое соединение, состоящее из углерода С и вольфрама W. Карбид вольфрама WC имеет высокую износостойкость, имеет большую твёрдость, высокую термостойкость и хорошие электрические свойства [1]. Карбид вольфрама используют во многих индустриях и промышленности, включая автомобильную, ювелирную, медицинскую, спортивную, горнодобывающую [2].

Актуальность

В связи с растущим потреблением карбида вольфрама WC и его применением в таких сферах, как обрабатывающая промышленность и металлургия, появилась актуальность поиска малозатратного метода переработки вольфрам содержащих руд. Одним из таких методов является электродуговой синтез.

Электродуговой синтез заключается в испарении исходного материала с помощью дугового разряда между электродами с последующей конденсацией и ростом наночастиц [3, 4].

Преимущества метода: максимально возможная чистота продукта; данным методом можно получать порошки или гранулы; этот метод можно автоматизировать;

Недостатки метода: высокая энергоёмкость.

В результате реакции образуется карбид вольфрама в виде порошка или гранул. Размер частиц порошка или гранул зависит от параметров процесса синтеза, таких как температура, давление, время синтеза.

Целью представляемой работы является выявление содержания составляющих смеси руды для оптимального эффекта получения карбида вольфрама WC методом электродугового синтеза из концентрата.

Методика эксперимента

Эксперимент проводился по схеме, представленной на рис. 1. Изначально добытая руда подразделяется на категории по составу вольфрама. Добытая руда имеющая бо́льшую концентрацию вольфрама W ($> 85\%$), используется крупными предприятиями для получения более чистого итогового продукта. Однако, она является дорогой. Руда с меньшей концентрацией ($< 50\%$) не используется в промышленности и является отходом. В проводимом эксперименте используется именно она. Этот отход проходит измельчение до порошка-концентрата. Данный концентрат содержит вольфрам до 42,0 масс. %, железо до 16,2 масс. %, марганец до 8,8 масс. %, кальций до 3 масс. %, кислород, а также другие элементы в незначительных количествах (алюминий, кремний, титан, цирконий, свинец, сера) [5]. Затем, при помощи магнитной сепарации в порошке-концентрате уменьшается содержание железа.

Уже полученный порошок делится на три равные части и каждая из них проходит смешивание в шаровой мельнице SAMPLE SPEX 8000M с порошком углерода в отношении к смеси 1:5, 2:5, 3:5 соответственно. Полученные смеси рудного концентрата и углерода проходят безвакуумный электродуговой синтез в реакторе постоянного тока. Получившиеся продукты на-

правлены на рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 7000s ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) для определения состава.

Заключение

В ходе выполнения представляемой работы было выявлено, что метод электродугового синтеза является малозатратным методом переработки вольфрама содержащих руд. Выявлены его преимущества и недостатки. Так же составлена

схема этапов проведения эксперимента для выявления оптимального соотношения смеси порошка-концентрата и углерода для получения вольфрама из отходов руды. В будущем после получения результатов рентгенофазового анализа планируется провести ряд экспериментов по выявлению влияния настроечных параметров применяемого оборудования на качество получаемого продукта.

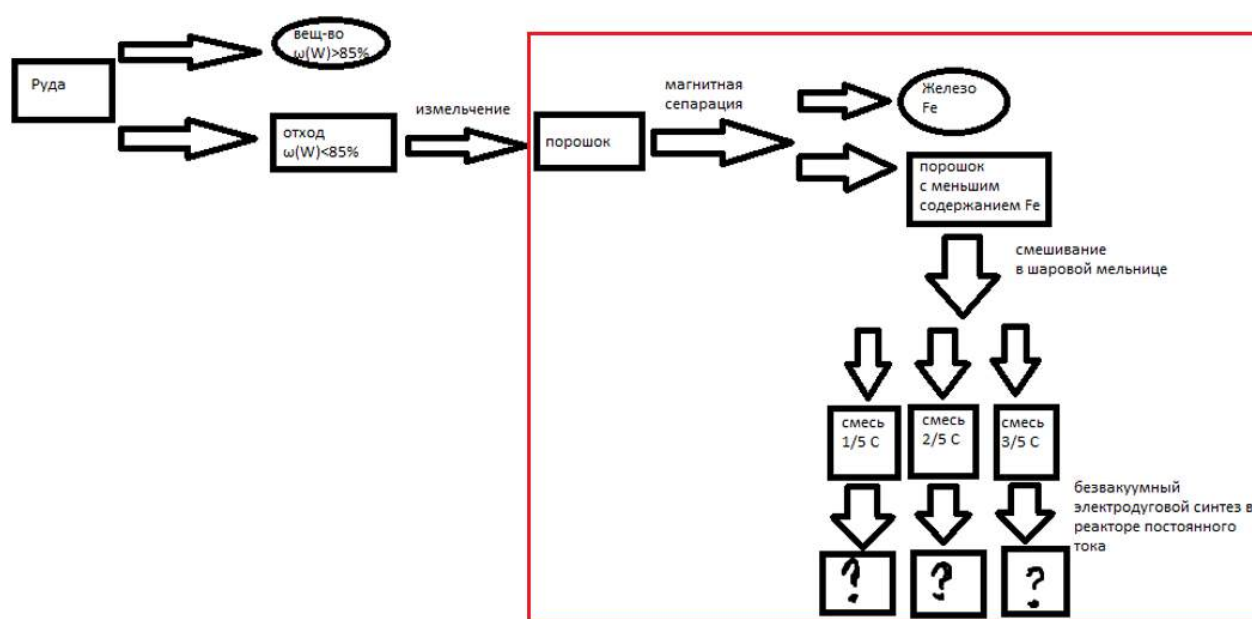


Рис. 1. Схема этапов проведения эксперимента

Список литературы

1. Курлов А.С., Гусев А.И. Карбиды вольфрама: структура, свойства и применение в твердых сплавах. – Springer, 2013.
2. 5 отраслей промышленности, которые полагаются на карбид вольфрама [Электронный ресурс] – режим доступа: <https://www.tungco.com/ru/insights/blog/5-industries-rely-tungsten-carbide/> (дата обращения: 30.01.2024).
3. Метод электродугового разряда. [Электронный ресурс] – режим доступа: bigenc.ru/c/metod-elektrodugovogo-razriada-e0958e (дата обращения: 29.01.2024).
4. Абрамов В.И., Зверев А.Ф., Кучеренко В.В. Электродуговой синтез карбида вольфрама. // Труды ОНТИ ВИАМ. – 2013. – № 10 (71). – С. 26–30.
5. Пак А.Я., Кокорина А.И., Якич Т.Ю. Электродуговой синтез карбида вольфрама из рудных концентратов // Известия Томского политехнического университета. – 2021. – Т. 332. – № 5. – С. 170–178.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОПЕРАТИВНОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ Ca^{2+} В РАСТВОРАХ ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СМЕРЗАЮЩИХСЯ ГРУЗОВ

И. А. Махов, П. А. Кантаев

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А. С. Кантаев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

valogg@yandex.ru

С каждым годом в России увеличиваются объёмы [1] добываемого угля. Для транспортировки угля использую три основных способа:

- 1) железнодорожные перевозки;
- 2) автоперевозки;
- 3) морской транспорт.

В определенных погодных условиях перевозимый груз начинает примерзать к стенкам вагонов, прицепов. Для того, чтобы это не происходило, используют растворы различных концентраций хлористого кальция. По словам потребителя, востребованным является 33 % раствор CaCl_2 , потому что температура замерзания такого раствора примерно -55°C . Потребитель готовит этот раствор из сухого хлористого кальция, цена которого в России за тонну начинается от 50000 рублей. Так же на рынке присутствует «китайский» CaCl_2 , но он не обладает нужной чистотой.

После получения антисмерзающей добавки необходимо понимать какое содержание CaCl_2 находится в растворе. Для этого существует несколько способов [2]:

а) Весовые методы.

1а) Выпадение в осадок оксалата $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и взвешивание в виде CaCO_3 или CaO .

2а) Выпадение в осадок сульфата кальция из спиртового раствора.

3а) Выпадение в осадок пикролоната $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_4) \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

б) Объёмные методы.

1б) Выпадение в осадок оксалата кальция и определение связанного с кальцием оксалат-иона методом перманганометрии или цериметрии.

2б) Выпадение в осадок молибдата кальция, восстановление молибдена и титрование его ванадатом аммония.

3б) Комплексонометрический метод.

Весовой метод определения кальция имеет недостатки:

1. На определение концентрации этим методом на предприятиях уходит много времени.

2. Выпадение в осадок ионов кальция в виде оксалата довольно сложно из-за невозможности достижения полного выпадения оксалата.

3. Оксалат кальция часто содержит примеси, и его очистка для получения химически чистого продукта сложна.

4. Получение весового оксида кальция требует высоких температур, что замедляет процесс и делает его более затратным.

5. Весовая форма оксида кальция нестабильна, масса может изменяться в зависимости от условий хранения, воздействия влаги и углекислого газа.

В результате весовой метод определения кальция был заменен более продвинутым объемным методом. Существует несколько типов объемных методов определения кальция.

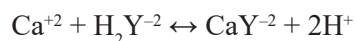
Осаждение оксалата кальция и титрование перманганатом калия оксалата (косвенное титрование).

Получить оксалат ион в нужном количестве невозможно, кроме того он содержит примеси, поэтому погрешность вычисления увеличивается.

Из объемных методов самым точным и быстрым является комплексонометрический метод (прямое титрование).

Суть этого метода заключается в титровании раствором трилона Б (комплексон III) раствора соли кальция (CaCl_2).

В процессе титрования протекает следующая реакция:



из уравнения реакции следует образование кислоты, что сдвигает равновесие влево, т.е. в сторону разрушения комплекса. Значит необходимо добавлять небольшое количество щёлочи.

Эксперимент проводится по следующей методике [3].

В результате анализа получили:

Для известного раствора с целью проверки методики $\omega(\text{CaCl}_2) = 0,0841 \%$.

Для анализируемого раствора $1 \omega(\text{CaCl}_2) = 40 \%$.

Для анализируемого раствора $2 \omega(\text{CaCl}_2) = 37 \%$.

Погрешность измерения составила 3% .

Список литературы

1. Угольная отрасль России в 2023 году – URL: <https://delprof.ru/press-center/open-analytics/ugolnaya-otrasl-rossii-v-2023-godu/>.
2. Основы аналитической химии – URL: https://scask.ru/b_book_a_chem2.php?id=155.
3. Массовая концентрация кальция в водах. Методика выполнения измерений титриметрическим методом с трилоном Б 2007. – 11 с.

ГИДРОКАРБОНАТНЫЕ АНТИПИРЕНЫ

В. А. Менякин, Ю. В. Копылова

Научный руководитель – к.т.н., доцент Н. А. Митина

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска

menyakin2007@mail.ru

В настоящее время всё больше развиваются направления науки и техники, в которых необходимы к использованию материалы, обладающие огнестойкостью. Данное свойство в полимеры могут принести вещества, называемые антипиренами. Антипирены – это вещества, не поддерживающие горение и способные к гашению пламени. Они используются для модификации, придания огнестойкости, не только полимерных материалов, а также текстиля, дерева и других восприимчивых к огню изделий. Одними из наиболее эффективных и перспективных являются антипирены на основе гидрокарбонатов магния с общей формулой $x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. После введения ГОСТа 31565-2012 гидрокарбонатные антипирены начали стремительно вытеснять с рынка галогенсодержащие вещества-антипирены, так как последние при нагревании отдают атомы содержащихся в них галогенов, что приводит к коррозионным явлениям в материалах [1]. Добавление ГКМ к этиленвинилацетату делает полимер гораздо более огнестойким [3]. Наиболее востребованы гидрокарбонатные антипирены в изоляции проводов, где необходима долговечность материала, его инертность, эффективность в области противодействия огню. Свойства антипиренов присущи гидрокарбонатам магния вследствие ступенчатого характера их диссоциации при нагревании:

- $220\text{--}320^\circ\text{C}$ – удаление кристаллизационной воды;

- $436,3^\circ\text{C}$ – дегидроксилирование – гидроксид магния разлагается на оксид магния и воду;

- 520°C , $631,7^\circ\text{C}$ – формирование карбоната магния в аморфной форме и его декарбонизация.

Образующиеся пары воды и углекислый газ препятствуют распространению горения и способствуют тушению пламени.

Существуют различные способы синтеза гидрокарбонатов магния [2, 3], однако, получают гидрокарбонаты магния в основном осаждением из раствора бикарбоната магния $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ [2, 3]. При этом способы осаждения могут быть как химические, так и термические.

В данной работе были проведены исследования по получению кристаллов гидрокарбонатов магния из водного раствора бикарбоната магния термическим способом. Термические способы, позволяют получить частицы гидрокарбонатов магния высокой чистоты и необходимой дисперсности.

Водные растворы бикарбоната магния были получены карбонизацией суспензии MgO (давление газа CO_2 9 атм) при использовании оксида магния различного происхождения: на основе каустического брусита, каустического доломита и каустического гидромагнезита. Установлено, что при использовании каустического брусита раствор $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ имел наибольшую концентрацию ионов-бикарбоната $12,6 \text{ г/л}$. При термической обработке (выпаривании) данного раствора при температуре 80°C получили рыхлый

порошкообразный осадок в виде кристаллов белого цвета. Были проведены исследования фазового состава полученного вещества с помощью рентгенофазового и термического анализов, которые показали, что основной кристаллической фазой является несквигонит $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Оптические (с помощью оптического микроскопа) и электронно-микроскопические исследования подтверждают образование гидрокарбонатов

в виде удлинённых столбчатых кристаллов несквигонита.

Таким образом, методом выпаривания при температуре ниже 100°C из водного раствора бикарбоната магния на основе каустического брусита получили кристаллы гидрокарбоната магния, которые можно использовать в качестве антипирена.

Список литературы

1. Брехова К.А., Симонов-Емельянов И.Д. Наполнители-антипирены на основе гидроксида магния для полимерных материалов и влияние размера частиц на процесс дегидратации при высоких температурах // Пластические массы. – 2022. – № 7–8. – С. 44–47.
2. Fernando J. Rodríguez-Macías, José E. Ortiz-Castillo, Erika López-Lara, Alejandro J. García-Cuellar, José L. López-Salinas, César A. García-Pérez, Orlando Castilleja-Escobedo and Yadira I. Vega-Cantú Syntheses of Nanostructured Magnesium Carbonate Powders with Mesoporous Structures from Carbon Dioxide // Applied Sciences. – 2021. – V. 11. – P. 1141.
3. Ling-Li Jiao, Peng-Cheng Zhao, Zhi-Qi Liu, Qing-Shan Wu, Dong-Qiang Yan, Yi-Lan Li, Yu-Nan Chen and Ji-Sheng Li Preparation of Magnesium Hydroxide Flame Retardant from Hydromagnesite and Enhance the Flame Retardant Performance of EVA // Polymers. – 2022. – V. 14. – № 8. – P. 1567.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА БОРА

А. А. Митин

Научный руководитель – ассистент А. Насырбаев

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
amigomitin@gmail.com

В настоящее время в разных отраслях промышленности получили широкое распространение композиты с металлической матрицей благодаря превосходному сочетанию характеристик: высокому соотношению прочности к весу, хорошей износостойкости и коррозионной стойкости и др. Среди таких материалов выделяются сплавы на основе алюминия, которые являются ключевыми конструкционными материалами современности.

Наиболее часто используемыми керамическими армирующими добавками являются сверхтвёрдые карбиды вольфрама (WC) [1], кремния (SiC) [2], а также бора (B_4C) [3]. Сочетание алюминиевой матрицы и частиц карбид бора (B_4C) позволяет получить изделие с высокой твердостью, прочностью, теплопроводностью, а также с высокой нейтронопоглощающей способностью, что позволяет использовать ке-

рамику в атомной промышленности в качестве контейнеров для отработавшего топлива [3].

Одними из важных задач по получению объемных композитов является сохранение исходной микроструктуры. Перспективным решением является использование метода искрового плазменного спекания, ввиду возможности достижения высоких скоростей спекания (до $1000^\circ\text{C}/\text{мин}$), что позволяет сохранять исходную микро- и наноструктуру.

В работе проведена серия экспериментов по исследованию влияния содержания карбида бора на свойства получаемого композита. В качестве прекурсоров для спекания использовались коммерческие микронные порошки алюминия и карбида бора, которые смешивались в соотношении $\omega(\text{B}_4\text{C}) = 1, 5, 10, 15$ масс. % в высокоэнергетической шаровой мельнице SPEX 8000M Mixer/Mill в форме из карбида вольфрама и двумя шарами из того же материала.

Алюмоматричные композиты с добавками карбида бора были получены с помощью установки искрового плазменного спекания (SPS 10-4 Thermal Technology) в вакуумной среде со следующими параметрами спекания: $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50\text{ МПа}$, скорость нагрева – $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, время выдержки – 5 мин.

Полученные металломатричные композиты подвергались пробоподготовке на шлифовально-полировальном станке Metkon Forcipol 1V с использованием карбидокремниевых бумаг (240, 320, 600, 800, 1200, 2500, 4000) и полировальных тканей (6, 3, 1, 0,25 мкм) с соответствующими алмазными суспензиями. Плотность материалов была измерена гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде. Микроструктура исходных прекурсоров и полученных композитов исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Hitachi TM3000. Для определения фазового состава продуктов спекания был проведен рентгенофазовый анализ методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Shimadzu XRD 7000.

Рентгенофазовый анализ позволил установить, что во всей серии экспериментов материал состоит из фаз алюминия ($\text{Al} - 00-004-0787$) и карбида бора ($\text{B}_4\text{C} - 00-035-798$).

Сравнительный анализ микроснимков продемонстрировал, что спеченные образцы имеют гетерофазную структуру. Частицы карбида бора располагаются на границах зерен алюминия и выступают в качестве армирующего компонента, что должно повысить физико-механические свойства металломатричного композита.

В результате исследования были получены композитные алюмоматричные материалы с содержанием карбида бора $\omega(\text{B}_4\text{C}) = 1, 5, 10, 15\text{ масс. \%}$. Гидростатическим взвешиванием было определено, что плотность композитов составляет более 90 % от теоретической, а максимальное значение ($\rho = 2,695\text{ г/см}^3$) достигается при $\omega(\text{B}_4\text{C}) = 5\text{ \%}$.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-73-01203, <https://www.rscf.ru/project/23-73-01203/>

Список литературы

1. Gol M.S.G., Malti A., Akhlaghi F. Effect of WC nanoparticles content on the microstructure, hardness and tribological properties of Al-WC nanocomposites produced by flake powder metallurgy // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 296. – P. 127252.
2. Han J. et al. Formation mechanism of Al_4SiC_4 in Al–SiC composite under flowing nitrogen at $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – V. 307. – P. 128190.
3. Kubota M. Solid-state reaction in mechanically milled and spark plasma sintered Al– B_4C composite materials // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 504. – P. S319–S322.

ПРИМЕНЕНИЕ ЛЮМИНОФОРОВ В ТРАССЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ НЕФТЯНЫХ СКВАЖИН

Г. А. Николаенко

Научный руководитель – руководитель проекта, директор центра одаренных детей «Матрица» К. М. Ляпишев

МАОУ лицей 64
Россия, Краснодар

В современных условиях применения высокотехнологичных способов добычи нефти и газа, для контроля над разработкой нефтяных залежей, компании все чаще применяют трассерный метод. Он основан на введении в контрольную нагнетательную скважину заданного объема меченой жидкости.

В ходе выполнения проекта мы узнали о применении люминофоров при добыче неф-

ти [1]. В экспериментальной работе применялись органические люминофоры, предоставленные ООО «НПО «СПЕКТР», специализацией организации являются трассерные исследования нефтяных скважин. Для экономической материально-стоимостной оптимизации применения люминофоров в эксплуатации нефтяных скважин, очень актуальным является получение более мелких частиц этих веществ.

Нами проведен эксперимент по подбору растворителей нерастворимых в воде люминофоров. Согласно условий сотрудничества, люминофорам были присвоены номера от 1 до 6, растворителям от 1 до 7.

В результате эксперимента установлено, что растворители номер 1, 6 и 7 не растворяют применяемые люминофоры; растворители 2, 4, 5 частично растворяют применяемые люминофоры; растворитель 3 хорошо растворяет применяемые люминофоры, за исключением люминофора 5. Согласно полученных данных, для дальнейшей работы выбраны растворители 2, 3, 4.

Применение спектральных методов идентификации люминофоров является необходимым для регистрации количественных характеристик трассерных исследований в нефтегазовом секторе. Был применён простейший цифровой прибор, собранный своими силами [2]. С его помощью были сняты спектральные изображения образцов, при этом мы наблюдаем высокую сходимость положения кривых относительно друг друга и интенсивность зарегистрированных пиков. Полученные спектральные характеристики бумажной хроматографии позволяют говорить о применимости в исследовании метода дифракционной спектроскопии для идентификации люминофоров. Навыки работы с ним позволят смелее осваивать более сложное оборудование и применять оригинальные методы в работе.

Методом микроскопии сделан вывод о том, что в растворе частицы люминофора имеют субмикронные размеры, обоснована правильность выбранной методики получения более мелких частиц люминофоров, сохраняющих начальные люминесцентно-оптические свойства. Таким образом, гипотеза нашего исследования доказана.

Актуальность научных изысканий продиктована технологическими ограничениями при применении классических люминофоров при проведении трассерных исследований скважин и группы скважин. В будущем планируется разработать методику переосаждения люминофора. Для этого будет необходимо его растворить до получения насыщенного раствора, а затем отогнать растворитель. Предполагается выпадение более мелких частиц. В случае позитивных результатов дальнейших исследований, возможна аппаратная реализация идеологии производства инновационных материалов.

Выражаем благодарность генеральному директору ООО «НПО «СПЕКТР», г. Самара, Каюкову Дмитрию Юрьевичу за предоставленные люминофоры, микроскоп, возможность воспользоваться накопленным опытом и актуальными научно – технологическими задачами для проекта в области трассерных исследований нефтяных скважин.



Рис. 1. Пример растворимости люминофоров

Список литературы

1. Материалы по физико-химическому воздействию на нефтяной пласт. https://pnp-service.ru/?page_id=63.
2. Спектрометр своими руками. <https://habr.com/ru/companies/skillfactory/articles/566194/>.

МОНИТОРИНГ КАЧЕСТВА ТОВАРНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С АЗС ТОМСКОЙ ОБЛАСТИ г. ТОМСКА

Е. А. Осташкина

Научный руководитель – инженер ИШХБМТ А. О. Ефанова

МБОУ Лицей при Томском политехническом университете

Россия, г. Томск, ул. Аркадия Иванова, 4

lizaostashkina@list.ru

В настоящее время дизельное топливо (ДТ) является одним из основных видов топлива, которое нашло свое применение в различных областях промышленности. Высокое повсеместное потребление говорит о том, что необходим постоянный контроль качества, а именно соответствие требованиям [1].

Целью работы является анализ качества товарного ДТ с АЗС Томской области г. Томска. Для выполнения работы взяты образцы товарного ДТ летней (№ 1) и межсезонной (№ 2) марок.

В качестве основных физико-химических характеристик были выбраны: фракционный состав, плотность при 15 °С, кинематическая вязкость при 20 °С, содержание серы, фракционный состав и предельная температура фильтруемости (ПТФ).

В Таблице 1 представлены результаты определения физико-химических характеристик для образцов товарного ДТ.

Согласно полученным данным, образец № 1 соответствует нормам для летней марки товарного ДТ по всем физико-химическим характеристикам, а именно имеет следующие значения: массовая доля содержания серы равна 971 мг/кг (ГОСТ – не более 2000 мг/кг), плотность при 15 °С – 838,3 кг/м³ (ГОСТ – не более 863,4 кг/м³), кинематическая вязкость при 20 °С равна 4,5409 мм²/с (ГОСТ – от 3,0 до 6,0 мм²/с), значение ПТФ имеет значение –14 °С (ГОСТ – не выше –5 °С).

При проведении анализа качества образца № 2 также было выявлено, что данное товарное дизельное топливо соответствует всем требованиям для межсезонной марки, а именно имеет следующие значения: массовая доля содержания серы равна 7 мг/кг (ГОСТ – не более 2000 мг/кг), плотность при 15 °С – 845,6 кг/м³ (ГОСТ – не более 863,4 кг/м³), кинематическая вязкость при 20 °С равна 5,2046 мм²/с (ГОСТ – от 3,0 до 6,0 мм²/с), значение ПТФ имеет значение –17 °С (ГОСТ – не выше –15 °С).

В ходе определения фракционного состава, было получено, что 50 % топлива перегоняется при температуре 252 и 260 °С для образцов № 1 и № 2, соответственно (ГОСТ – не выше 280 °С);

95 % топлива перегоняется при температуре 327 и 335 °С для образцов № 1 и № 2, соответственно (ГОСТ – не выше 360 °С).

Кроме этого, был определен экологический класс анализируемых образцов товарного ДТ согласно ТР ТС 013/2011 «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту (с изменениями на 2 декабря 2015 года)».

Так, образец № 1 не соответствует ни одному экологическому классу из-за превышения значения массовой доли содержания серы почти в 2 раза (для К2 – не более 500 мг/кг).

Образец № 2 можно отнести к экологическому классу К5, поскольку все показатели соответствуют требованиям. Массовая доля содержания серы не превышена 10 мг/кг, ПТФ не выше –15 °С, а перегонка 95 % топлива осуществляется при температуре не выше 360 °С.

Таблица 1. Результаты определения физико-химических характеристик образцов товарного ДТ

Характеристика	Образец ДТ	
	№ 1	№ 2
Содержание серы, мг/кг	971	7
Плотность при 15 °С, кг/м ³	838,3	845,6
Кинематическая вязкость при 20 °С, мм ² /с	4,5409	5,2046
ПТФ, °С	–14	–17
Фракционный состав, °С		
н. к.	136	136
10 мл	189	200
20 мл	215	210
30 мл	224	228
40 мл	245	248
50 мл	252	260
60 мл	264	275
70 мл	285	281
80 мл	305	300
90 мл	320	323
95 мл	327	335

Таким образом, товарное дизельное топливо, поступающее непосредственно потребите-

лям для использования, является качественным, т. е. соответствует заявленным требованиям.

Список литературы

1. ГОСТ 305-2013. Топливо дизельное. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 12 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КОФЕИНА В ЧАЯХ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Е. И. Перечицкая

Научный руководитель – к.х.н., доцент В. В. Мартазова

Ярославский государственный технический университет
Ярославль, Московский пр., 88

МОУ Средняя школа № 18
Ярославль, ул. Слепнева, 26

Нами исследовано содержание кофеина в образцах черного и зеленого чая методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Объекты исследования представлены в таблице 1, которые были выбраны на основании социологического опроса учащихся о наиболее часто употребляемых сортах чая.

Экспериментальная часть

К навеске исследуемого образца массой $2,5000 \pm 0,0001$ г добавляли 200 мл дистиллированной воды и кипятили в течение 45 мин с обратным холодильником. После охлаждения до комнатной температуры, смесь отфильтровывали. Фильтрат использовали в качестве испытуемого раствора для ВЭЖХ.

Условия хроматографии:

- колонка Welch Xtimate C-18 $l = 15$ см, $150 \cdot 4,6$ мм, 3 мкм;
- подвижная фаза смесь ацетонитрила и воды (соотношение 40 : 60)
- скорость потока 0,3 $\mu\text{L}/\text{min}$

- детектирование с помощью детектора спектрофотометрического на длине волны $\lambda = 254$ нм с использованием программы «Мультихром» Объем пробы 1–10 мкл. Время анализа 30 минут.

Типичная хроматограмма исследуемого образца представлена на рисунке 1.

Идентификацию кофеина проводили путем сравнения времени удерживания кофеина стандартного раствора (а) со временем удерживания пиков анализируемых образцов (б).

Количественное определение проводили методом простой нормировки. Результаты расчетов представлены в таблице 2.

Площадь пика рассчитывали по формуле (1):

$$S = 1/2ht \quad (1)$$

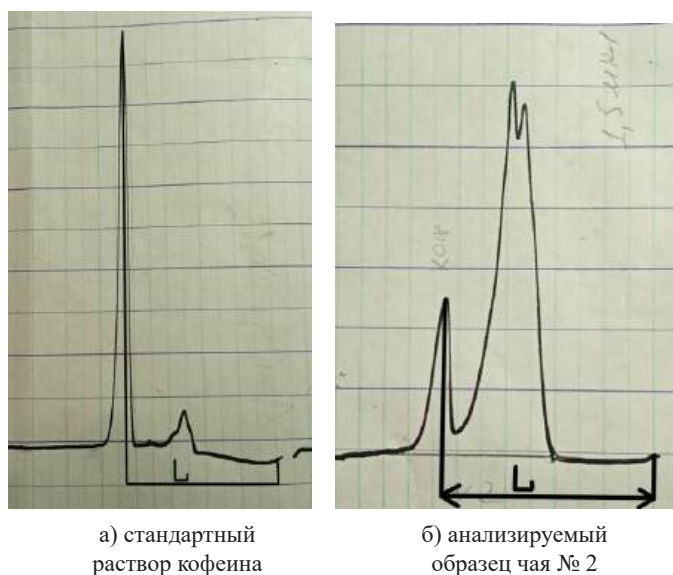
где V – объем пробы, мкл; k – чувствительность детектора; h – высота пика, см; t – ширина пика, см.

Таблица 1. Исследуемые образцы черного и зеленого чая

№	Вид чая	Название	Производитель	Стоимость
1	Черный	Greenfield	ООО «Орими» Ленинградская обл., Всеволожский р-н	136 руб
2		Принцесса Нури	ООО «Орими», Ленинградская обл., Всеволожский р-н	55 руб
3	Зеленый	Tess (с клубникой и персиком)	ООО «Орими», Ленинградская обл., Всеволожский р-н	90 руб
4		Ahmad tea	Фабрика «Ахмад ТИ» Московская обл., г. Мытищи	130 руб

Таблица 2. Результаты расчетов площадей хроматографических пиков кофеина в анализируемых образцах

№ образца	№ пробы	Vпробы, мкл	k	h, см	t, см	S, см ²	S при V = 1 k = 16, см ²	S _{ср} , см ²
1	1	1	16	2,2	0,3	0,33	0,33	0,36
	2	1,5	16	3,3	0,35	0,58	0,39	
2	3	1,5	16	4,5	0,45	1,01	0,68	0,63
	4	10	8	5,8	0,4	1,16	0,58	
3	5	10	16	4,3	0,5	1,08	0,11	0,11
	6	10	8	5,8	0,4	1,06	0,11	
4	7	4	8	5,3	0,4	1,06	0,13	0,13
	8	4	8	4,2	0,5	1,05	0,13	

**Рис. 1.** Хроматограммы кофеина в стандартном растворе а) и анализируемого образца б)**Заключение**

Из таблицы 2 видно, что содержание кофеина в черных сортах чая выше, чем в зеленых. Более дешевые марки чая содержат кофеина

больше, чем дорогие. Наименьшее содержание кофеина в зеленом чае «Tess» среди всех проанализированных образцов.

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКЛА ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Т. И. Плеханов, А. В. Данилин, Д. В. Комаров, А. А. Дитц
Научный руководитель – к.т.н., доцент А. А. Дитц

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
adanilin549@gmail.com, plekhanov1010@gmail.com

Вопрос конкурентоспособности всегда был важным при производстве любых продуктов и материалов. Ранее в нашей стране имелись технологии, позволяющие выпускать ограничители мощности на высокие напряжения с минимальными значениями тока утечки. В качестве защитного покрытия применяли неорга-

нические материалы – стёкла. На сегодняшний день зарубежные производители применяют ряд разработанных составов покрытий для полупроводников с высокими эксплуатационными характеристиками. Эти же составы импортировались в небольших количествах и в нашу страну. В настоящее время в связи с международной

обстановкой в России сформировался дефицит зарубежных стёкол для защиты р-п перехода. Однако технология защиты р-п переходов стеклом – наиболее прогрессивная на текущий момент [1]. В связи с этим необходимо находить или разрабатывать собственные аналоги защитных стёкол.

В данном исследовании проведено физико-химическое моделирование новых составов и их свойств в двух стеклообразующих системах $\text{PbO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Также проведена оценка влияния поверхностно-активных добавок (ПАВ), позволяющих регулировать по-

верхностное натяжение расплава, в специальном программном обеспечении “SciGlass”. Результаты моделирования приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, все составы показывают низкие значения диэлектрической проницаемости, что важно для электроизоляционного стекла. Так же важно, что все представленные составы не содержат или содержат в минимальных количествах щелочные металлы, что является основным требованием к электроизоляционным стёклам [2]. Температура варки всех стёкол относительно невысокая, что снижает затраты на их производство.

Таблица 1. Результаты моделирования составов стёкол

Шифр состава	Плотность при 20 °С, г/см ³	ТКЛР, град ⁻¹ • 10 ⁶	Температура варки (при log η = 2), °С	T _g (температура стеклования), °С	Поверхностное натяжение, Н/м		Диэлектрическая проницаемость (ε) при 20 °С на 1 МГц, Тл
					500 °С	1000 °С	
1,0	2,11	5,51	1481	364	0,116	0,123	3,68
1,1	2,11	5,54	1482	364	0,116	0,123	
1,2	2,12	5,56	1483	364	0,116	0,123	
1,3	2,12	5,58	1484	365	0,116	0,123	
1,4	2,13	5,61	1485	365	0,116	0,123	
1,5	2,11	5,52	1493	364	0,116	0,123	
1,6	2,11	5,56	1513	364	0,115	0,122	
1,7	2,12	5,58	1530	364	0,115	0,122	
1,8	2,12	5,60	1548	365	0,115	0,122	
1,9	2,12	5,45	1480	368	0,117	0,123	
1,10	2,13	5,39	1479	372	0,118	0,124	
1,11	2,15	5,33	1478	377	0,119	0,124	
1,12	2,16	5,27	1476	382	0,120	0,124	
1,13	2,12	5,53	1481	364	0,116	0,123	
1,14	2,12	5,54	1482	364	0,116	0,123	
1,15	2,13	5,56	1483	364	0,116	0,123	
1,16	2,14	5,57	1484	364	0,116	0,123	
2,0	2,21	5,32	1225	378	0,121	0,127	3,81
2,1	2,22	4,45	1262	386	0,125	0,130	3,82
2,2	2,37	4,27	1316	451	0,135	0,135	3,97
2,3	2,44	4,20	1302	497	0,140	0,140	4,11
2,4	2,55	4,01	1327	585	0,150	0,150	4,39
2,5	2,53	4,90	1210	554	0,150	0,150	4,69
2,6	2,37	5,43	1216	526	0,152	0,150	4,49
2,7	2,53	4,55	1205	547	0,157	0,154	4,72
2,8	2,53	4,45	1204	553	0,158	0,154	4,68
2,9	2,37	4,40	1227	542	0,155	0,152	4,48
2,10	2,37	4,32	1215	548	0,156	0,153	4,45

Составы стекол 2,1–2,4; 2,7–2,10 имеют КТР, близкий к КТР кремния ($4 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$), что позволит организовать согласованный спай. Со-

ставы стекол 2,9 и 2,10 – бессвинцовые, что является их преимуществом ввиду безвредности для экологии и человека.

Список литературы

1. Саркаров Т.Э. // *Неделя Науки.* – 2017. – Т. 1. – С. 164–166.
2. Казьмина О.В., Беломестнова Э.Н., Дитц А.А. *Химическая технология стекла и*

ситаллов: учебное пособие. – Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2011. – 170 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ОСНОВНЫХ ТОВАРНЫХ ФРАКЦИЙ ИЗ НЕФТИ

Д. Д. Полубоярцев

Научный руководитель – учитель химии Е. Л. Архипова

МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
poluboyartsev753@inbox.ru

Объектом исследования данной работы является процесс перегонки нефти и производство продукции с использованием данного процесса. Перегонка нефти – это процесс разделения ее на фракции по температурам кипения. Данный процесс лежит в основе переработки нефти в моторное топливо, смазочные масла и другие ценные химические продукты [1].

Цель исследования – изучение факторов, влияющих на процесс перегонки нефти.

При атмосферной перегонке получают следующие фракции, выкипающие до $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, – светлые дистилляты: до $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – петролейная фракция; до $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – бензиновая фракция; $140\text{--}180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – лигроиновая фракция; $180\text{--}220 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – керосиновая фракция; $220\text{--}350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ – дизельная фракция.

В работе использованы 3 образца нефти. Визуально данные образцы отличаются по текучести и цвету:

Образец 1 – текучая, светло-черная нефть.

Образец 2 – очень вязкая, темно-черная нефть цвета дёгтя.

Образец 3 – вязкая, черная нефть.

Фракционирование нефти осуществлялось с использованием аппарата для разгонки нефтепродуктов АРН-ЛАБ-03 по ГОСТ 2177-99 «Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава».

В процессе разгонки определена температура начала кипения (температура, отмеченная в момент падения первой, капли конденсата с конца холодильника) и температура разложения (показание термометра, соответствующее

первым признакам термического разложения в колбе) [2]. Температура начала кипения составил $43 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (образец 1), $49 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (образец 2), $39 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (образец 3).

Результаты выделения фракций в зависимости от температуры нагрева нефти нарастающим итогом представлены на рисунке 1.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что состав нефти оказывает влияние на температуру начала кипения. При этом, данный параметр может изменяться в широком диапазоне: от $39 \text{ }^{\circ}\text{C}$ до $49 \text{ }^{\circ}\text{C}$. По границам выкипания основных светлых фракций рассчитан выход этих продуктов. Результаты представлены в таблице 2.

Максимальная температура нефти соответствует наиболее вязкой нефти с минимальным выходом бензиновых фракций – образец 2. Выход светлых фракций образцов 1 и 2 различается более чем в 2 раза, но при этом они имеют близкие температуры начала кипения: $39 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и $43 \text{ }^{\circ}\text{C}$ соответственно. Температура начала кипения ниже для более вязкого образца, с более низким выходом бензиновой фракции – образец 3. Таким образом, не прослеживается связь между выходом легкой фракции и температурой начала кипения, можно предположить, что в нефти есть отдельные соединения, содержание которых определяет температуру начала кипения.

В свою очередь объем нефтяного остатка, фракция, выкипающая выше $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$, хорошо коррелируются с наблюдаемой текучестью образцов. Более вязкая нефть (образец 2) обладает наибольшим выходом указанных фракций

(48 %). С уменьшением вязкости, также снижается и доля высококипящих, тяжелых компонентов в нефти до 34 и 18 % соответственно.

Таким образом, установлено что фракционный состав нефти определяющим образом влияет на способ её переработки и на объем получаемых товарных продуктов.

Таблица 1. Результаты расчетов выхода основных фракций

Фракция	Образец 1	Образец 2	Образец 3
Бензиновая (до 140 °С)	43 %	6 %	18 %
Лигроиновая (140–180 °С)	12 %	4 %	9 %
Керосиновая (180–220 °С)	10 %	6 %	9 %
Дизельная (220–350 °С)	17 %	36 %	30 %
Остаток (выше 350 °С)	18 %	48 %	34 %

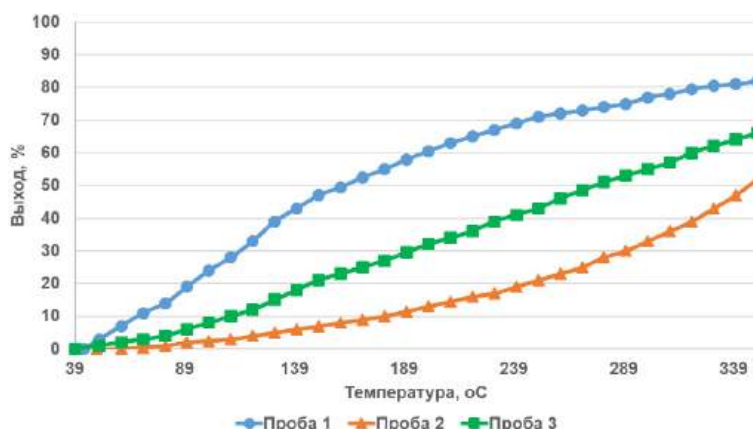


Рис. 1. Зависимость выхода фракций от температуры

Список литературы

1. Александров И.А. *Перегонка и ректификация в нефтепереработке*. – М.: Химия, 1981. – 352 с.
2. ГОСТ 2177-99 *Нефтепродукты. Методы определения фракционного состава*.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЛИЗА ХЛОРАМФЕНИКОЛА В ВОДЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

Д. Е. Усынин¹, Н. П. Безлепкина²

Научный руководитель – д.ф.-м.н., профессор О. Н. Чайковская²

¹МАОУ Сибирский лицей
634041, г. Томск, ул. Усова, 56

²Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36
nadezhda.bezlepkina174833@mail.ru

Антибиотики широко используются в здравоохранении и животноводстве для лечения различных инфекций и заболеваний. Многие из них попадают в сельскохозяйственные почвы и водоемы, которые служат источниками питьевой воды [1]. Хлорамфеникол – бактериальный антибиотик широкого спектра действия, использу-

емый против конъюнктивита, менингита, чумы, холеры и брюшного тифа. Основными источниками загрязнения хлорамфениколом являются сточные воды больниц, фармацевтическое производство и бытовые стоки очистных сооружений [2]. В работе [3] авторы привели результаты анализа сточных вод городских очистных соо-

ружений в Пекине. Остаточное количество хлорамфеникола в воде после очистки обнаружено от 46,9 нг/л до 71,9 нг/л. В связи с этим возникает необходимость исследовать процессы, которые могут быть использованы для очистки сточных вод. Биологическая устойчивость антибиотиков снижает эффективность процессов биodeградации [4]. Альтернативным способом очистки воды от антибиотиков является фотodeградация – разрушение вещества под действием УФ-излучения.

Цель работы: исследование эффективности фотodeградации хлорамфеникола в воде в зависимости от длины волны излучения.

В качестве источников УФ-излучения были выбраны эксилампы KrCl (222 нм), XeBr (282 нм) и XeCl (308 нм) и бактерицидный УФ-облучатель ОУФб-04, излучающий в диапазоне от 180 до 275 нм. Для облучения был приготовлен водный раствор хлорамфеникола с начальной концентрацией 5×10^{-5} моль/л и объёмом 90 мл. Облучение происходило при комнатной температуре в стационарном фотореакторе. Время облучения составляло от 1 до 128 минут. Оценка эффективности фотodeградации антибиотика проведена методами спектроскопии электронного поглощения и флуоресценции на спектрофотометре Cary 5000 (Agilent, США) и спектрофлуориметре Cary Eclipse (Agilent, США).

Из анализа спектров поглощения была построена диаграмма образования продукта хлорамфеникола после УФ-облучения (рис. 1). Диаграмма иллюстрирует изменение интенсивности поглощения в области 270–280 нм, что связано с образованием фотопродуктов, которые накапливаются в растворе в результате разложения исходного вещества. С увеличением времени облучения данные фотопродукты подвергаются дальнейшей трансформации, в результате наблюдается уменьшение поглощения. Кроме увеличения поглощения в спектрах наблюдалось смещение полосы поглощения с максимумом в области 280 нм в коротковолновую область, а также появление полосы поглощения с макси-

мумом в области 310 нм, что также указывает на образование фотопродукта поглощающего в данной области.

Спектры флуоресценции были сняты при длине волны возбуждения $\lambda_{\text{возб}} = 280$ нм, соответствующей поглощению хлорамфеникола, и $\lambda_{\text{возб}} = 310$ нм, соответствующей области, в которой поглощает фотопродукт. В спектрах зафиксировано увеличение интенсивности флуоресценции в процессе облучения, что указывает на образование флуоресцирующего фотопродукта, при этом под действием лампы KrCl происходит образование флуоресцирующего фотопродукта с его последующим разрушением после 128 мин облучения. Под действием других ламп было зафиксировано только накопление данного фотопродукта.

Анализ полученных данных показал, что наиболее эффективно фотodeградация хлорамфеникола протекает под действием излучения KrCl эксилампы с длинной волны излучения 222 нм по сравнению с другими источниками. Установлено, что под действием KrCl эксилампы происходит как разрушение хлорамфеникола, так и образовавшегося фотопродукта.

Работа выполнена при поддержке Программы развития Томского государственного университета Приоритет-2030, проект «Сетевая олимпиадная школа физики, математики и астрономии» (рук. С. Н. Филимонов).

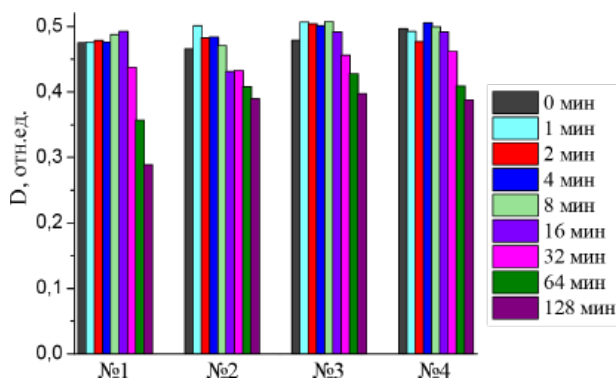


Рис. 1. Диаграмма образования фотопродукта: 1 – KrCl; 2 – XeBr; 3 – XeCl; 4 – ОУФб-04

Список литературы

1. Pan M., Chu L. M. // *Sci. Total. Environ.* – 2017. – V. 599–600. – P. 500–512.
2. Nguyen L.M., Nguyen N.T.T., Nguyen T.T.T. et al. // *Environ. Chem. Lett.* – 2022. – V. 20. – P. 1929–1963.
3. Sui Q., Huang J., Deng S. et al. // *Environ. Sci. Technol.* – 2011. – V. 45. – P. 3341–3348.
4. Lu Z-Y., Ma Y-L., Zhang J-T. et al. // *J. Water Process Eng.* – 2020. – V. 38. – P. 101681.

ГАЛЬВАНОПЛАСТИКА. УДИВИТЕЛЬНЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ

М. Л. Цыгин

Научный руководитель – учитель химии В. А. Мостовых

МБОУ Гимназия № 1 им. Тасирова Г. Х. в Белово

maximtsygin@ya.ru

Гальванопластика – это уникальный процесс, который позволяет создавать металлические покрытия на различных поверхностях путем электролиза. Этот метод уже давно применяется в различных отраслях, от производства украшений до реставрации искусства. Меня очень заинтересовала и удивила техника гальванопластики, с помощью которой можно сделать много интересного, например, изготовить металлические гербарии из цветов и листьев, металлизировать фрукты, производить отделку изделий из стекла или фарфора, наращивая слой меди по ранее заданному рисунку, и многое другое вне зависимости от материала из которого они изготовлены. Копии предметов получают путем электролитического осаждения на их поверхности тонкого слоя металла. Эта технология была известна еще в 19 веке, но в середине 20-го получила широкое распространение. С её помощью делали барельефы и скульптурные портреты, изготавливали формы для прессов и литья, фольгу, печатные платы.

Я решил попробовать изготовить что-либо подобное с помощью гальванопластики у себя дома.

Цель: Освоить технику гальванопластики. Омеднить с помощью гальванопластики неметаллические предметы в домашних условиях.

Задачи:

1. Подобрать и изучить научную литературу по теме «гальванопластика».
2. Рассмотреть основные технические методы гальванопластики
3. Ознакомиться с Техникой Безопасности при проведении опытов.
4. Собрать гальваническую установку своими руками
5. Покрыть неметаллический предмет медью.

Актуальностью данной работы: В современном мире, где дизайн и инновации играют важную роль, гальванопластика становится все более актуальной. Ее возможности в создании уникальных металлических покрытий и деталей позволяют исследователям, художникам и инженерам реализовывать самые смелые идеи. Гальванопластика также широко применяется в

реставрации и сохранении культурного наследия, позволяя восстанавливать драгоценные артефакты и произведения искусства.

Объект исследования: Физико-химические процессы гальванопластики.

Предмет исследования: Гальванопластика, как способ покрытия неметаллических изделия металлом.

Гипотеза: в домашних условиях можно покрыть медью неметаллические предметы.

Методы исследования: сбор информации, наблюдение, эксперимент, обобщение

Для воссоздания пера птицы с помощью гальванопластики был проведен следующий эксперимент:

1. Подготовка образца: Было выбрано небольшое перо птицы в качестве образца для воссоздания.

2. Покрытие образца: Образец пера был покрыт тонким слоем проводящего материала (графитом) для последующего погружения в электролит.

3. Электролиз: Образец был помещен в электролит, а затем подвергнут электролизу для нанесения металлического покрытия.

4. Результат: После завершения процесса гальванопластики было получено точное воссоздание пера из металла с сохранением всех его деталей и текстуры.

Теперь его можно прикрепить на подставку. У нас получился интересный сувенир. Если взять перо меньшим размером, к нему можно будет приклеить булавку, и получится брошь в виде пера, которую можно подарить кому-либо.

Также можно омеднить, например, грецкий орех, цветок, либо сделать копию своей ладони.

В ходе работы были выполнены все задачи. Гипотеза, о том, что в домашних условиях можно покрыть медью неметаллические предметы нашла свое подтверждение в ходе проведения опытов, наблюдений и получения результата в виде «медного» пера. С помощью гальванопластики удалось создать точную копию пера птицы из металла, сохраняя его неповторимый рисунок и текстуру.

Данный проект был представлен на уроках для популяризации предметов химии и физики.

Список литературы

1. Одноралов Н. Гальванотехника в декоративном искусстве. – М. : Искусство, 1975. – 194 с.
2. Одноралов Н.В. Занимательная гальванотехника: Пособие для учащихся. – 3-е изд. – М. : Просвещение, 1979. – 106 с.
3. Сенницкий В.П. Самодельные гальванические элементы. – Л. : Госэнергоиздат, 1950. – 65 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ФТОРОАММОНИЙНЫМ МЕТОДОМ

Д. В. Черных

Научный руководитель – старший преподаватель ОЯТЦ ИЯТШ ТПУ А. А. Смороков

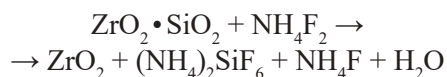
МБОУ лицей при ТПУ г. Томска
schooliana8@gmail.com

На сегодняшний день диоксид циркония является вторым по важности, после оксида алюминия, материалом для керамики [1]. Диоксид циркония также используют при производстве эмали, коронок для зубов, стёкол и огнеупоров на основе циркония и в атомной энергетике.

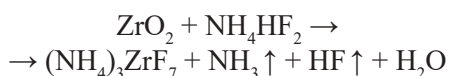
Актуальность исследования заключается в необходимости решения вопроса о переработке отечественного сырья доступными методами. Фтороаммонийный метод получения диоксида циркония является более бюджетным, чем применяемые на данный момент в производстве, что делает его разработку более перспективной.

Первым шагом в работе является активация циркона в плазме. В качестве одного из методов активации циркона использовали технологию дугового плазменного реактора [2].

Следующим шагом работы является выщелачивание кремния из активированного циркона. В ходе этого процесс смесь нагревали до 80–90 °С. В результате реакции оседает твёрдый оксид циркония:



Следующей стадией является спекание диоксида циркония с гидродифторидом аммония. Процесс проходил при температуре от 170 °С до 230 °С. Данный процесс способствует обескремниванию фторированного продукта:



Скорость процесса зависит от температуры и продолжительности процесса. Наилучшими

температурами для данного процесса являются 210 °С и 230 °С.

Отфильтрованный и исходный раствор, полученный после прокалики, прокалили в печи при температуре 600 °С. В результате получили диоксид циркония, масса которого зависит от рН раствора до осаждения гидроксида циркония. Полученный в результате прокаливания диоксид циркония взвесили и рассчитали по формуле:

$$\alpha = \left(1 - \frac{m(\text{Zr после осаждения})}{m(\text{Zr до осаждения})} \right) \cdot 100 \%;$$

Где α – степень осаждения циркония, %; $m(\text{Zr после осаждения})$ – масса циркония в растворе после осаждения, г; $m(\text{Zr до осаждения})$ – масса циркония, взятая для осаждения, г.

Результаты зависимости представили в таблице.

Выводы

1. ВЧИ-плазмотроны позволяют получить различные фракции циркона, а также дают возможность циркону приобрести текучесть за счёт образования идеальной сферической формы.

2. Для достижения наибольшей степени обескремнивания используется 30 % раствор гидрофторида аммония, процесс протекает в течение 1 часа.

3. Оптимальными условиями для осаждения диоксида циркония является протекание процесса при температуре 210 °С в течение 2 часов.

4. Осаждение гидроксида циркония показало, что количество добавленного в раствор

аммиака влияет на pH. Чем больше добавленное количество, тем больше pH раствора.

5. Эксперименты по прокаливанию и осаждению циркония выявили зависимость между pH раствора и степенью осаждения циркония. Чем выше pH раствора, тем выше степень осаждения циркония.

Таблица 1

Номер эксперимента	pH осаждения	Кол-во NH_4OH , мл	Степень осаждения Zr, %
1	7	5	20,89
2	8	7	52,32
3	9	8	89,80
4	10	9	98,69

Список литературы

1. Božena Arnold. *Zircon, Zirconium, Zirconia – Similar Names, Different Materials.* – Springer-Verlag GmbH Germany, Part of Springer Nature, 2022. – 88 p.
2. Фарнасов Г.А., Лисафин А.Б. Диссоциация циркона после обработки в воздушной высокочастотной индукционной плазме // Журн. Физика и химия обработки материалов. – 2015. – № 2. – С. 29–34.

Секция 10 | Перспективные материалы и нанотехнологии

ЭФФЕКТИВНАЯ ЛАЗЕРНАЯ ИНТЕГРАЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА В ПОЛИМЕРНУЮ ЭЛЕКТРОНИКУ

Е. Абызова, И. Петров, И. Бриль, Д. Чешев, А. Иванов, М. Хоменко, А. Аверкиев,
М. Фаткуллин, Д. Коголев, Е. Ботьбасов, А. Маткович, Дж. Чен, Р. Родригес
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ Е. С. Шеремет

ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
Россия, Томск, проспект Ленина, 30
abyzovaeg@gmail.com

Использование лазерной обработки для создания композитов различных наноматериалов с полимерами является активно развивающейся областью исследований. Отличительные свойства наноматериалов, их уникальная прочность, улучшенная электропроводность и большая поверхностная активность делают их идеальными элементами для создания новых составных материалов, способных улучшить производительность, прочность и функциональность конечных продуктов в таких областях как электроника, медицина, строительство и другие [1]. Так, с помощью лазерного излучения создается множество полимерных композитов с металлическими наночастицами [2] и графеном [3].

Среди разнообразия функциональных наноматериалов, особое внимание заслуживает оксид графена (ОГ), который может быть восстановлен до проводящего графеноподобного материала, известного как восстановленный оксид графена (ВОГ). Применение лазерной обработки для восстановления оксида графена позволяет создавать структуры с заданными формами и размерами благодаря малому размеру лазерного пучка, что является ключевым аспектом при работе в области гибкой электроники и сенсорики [4].

Несмотря на огромное разнообразие работ по лазерной интеграции различных наноматериалов в полимеры, отсутствует четкое понимание процессов формирования композита и факторов на это влияющих.

Целью данного исследования является изучение механизма формирования композита восстановленного оксида графена и ряда термопла-

стичных полимеров в зависимости от мощности лазерного излучения, а также его свойств.

Работа проводилась на различных термопластичных полимерах, таких как: PET, PETG, ABS, Nylon, PLLA, TPU, SBS и PVDF. Для проведения исследования на поверхность полимеров наносилась водная дисперсия оксида графена с концентрацией 1 мг/мл, высушивалась и обрабатывалась лазером с длиной волны 438 нм, мощностью 24, 40, 55 и 78 (0,8, 1,33, 1,83 и 2,6 кВт/см²) и скоростью обработки 25 мм/мин.

Для оценки стабильности образцы ВОГ/полимер обрабатывались ультразвуком, и проверялось наличие проводимости до и после обработки. Образование стабильного проводящего композита было возможно при обработке образцов мощностью 55 мВт для всех изученных полимеров, кроме PLLA. Увеличение мощности лазерного излучения способствует увеличению ширины области ВОГ, а впоследствии и его абляции.

Таким образом, были исследованы механизмы формирования проводящего композита ВОГ с термопластичными полимерами. Также была разработана универсальная технология создания нанокompозита ВОГ и термопластичных полимеров, с помощью которой можно создать нанокompозит с необходимой проводимостью и стабильностью, регулируя мощность лазерного излучения [5].

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-12-20027, <https://rscf.ru/project/22-12-20027> и финансирования со стороны администрации Томской области.

Список литературы

1. Jialin Liu, David Hui and Denvid Lau // *Nanotechnology Reviews*. – 2022. – 11 (1). – 770–792.
2. Dongshi Zhang, Bilal Gökçe // *Applied Surface Science*. – 2017. – 392. – 991–1003.
3. You R., Liu Y.-Q., Hao Y.-L., Han D.-D., Zhang Y.-L., You Z. // *Adv. Mater.* – 2020. – 32. – 1901981.
4. Lei Huang, Yang Liu, Le-Chun Ji, Yi-Qun Xie, Tao Wang, Wang-Zhou Shi // *Carbon*. – 2011. – 49 (7). – 2431–2436.
5. Abyzova E., Petrov I., Bril' I., Cheshev D., Ivanov A., Khomenko M., Averkiev A., Fatkullin M., Kogolev D., Bolbasov E., Matkovic A., Chen J., Rodriguez R.D., Sheremet E. // *Polymers*. – 2023. – 15 (24). – 4622.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА НА ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Н. А. Акулова^{1,2}, Д. В. Побеленская^{1,2}, В. И. Сысоев¹, В. А. Кузнецов^{1,2},
Б. Ч. Холхоев³, В. Ф. Бурдуковский³, В. Л. Кузнецов⁴, С. И. Мосеенков⁴
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

⁴Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5
akulovanina04@gmail.com

Полимерные электропроводящие композиты в последнее время представляют интерес для создания компонентов элементной базы для гибкой электроники. Интерес обусловлен тем, что использование композитов на основе полимерных матриц с электропроводящей фазой в виде углеродных наноструктурированных наполнителей позволяет обойти ряд фундаментальных ограничений свойственных традиционным для твердотельной электроники металлическим и полупроводниковым материалам. Так, полимерная матрица обеспечивает возможность растяжения электропроводящих элементов на их основе до единиц и десятков процентов относительного удлинения, а также многократных изгибов без деградации электрофизических и физико-механических свойств. Металлические и полупроводниковые материалы в большинстве своем не способны выдержать многократные растяжения/сжатия в единицы процентов.

Несмотря на ряд преимуществ полимерных композиционных электропроводящих материалов, для них свойственны некоторые недостатки или ограничения. Так, многие полимеры являют-

ся гигроскопичными. Соответственно это может приводить к изменению электросопротивления элементов на их основе, или даже к деградации их характеристик со временем. Изменение электросопротивления компонентов электроники при изменении условий окружающей среды решаются стандартными схемотехническими решениями, типа схем термокомпенсации, мостовых схем. Однако в любом случае, величину таких изменений необходимо установить перед разработкой конкретного схемотехнического решения.

Полимерные электропроводящие композиционные материалы на основе теплостойких полимерных матриц полибензимидазола и ароматического полиамида представляют интерес для разработки тензорезистивных элементов и электропроводящих высокотемпературных элементов [1, 2]. При этом известно, что данные полимеры являются гигроскопичными.

Таким образом, целью настоящей работы было исследовать зависимости электросопротивления композитов от относительной влажности воздуха и установить физическую

природу таких изменений. Для этого в рамках настоящей работы были подготовлены экспериментальные образцы композитов на основе матриц представителей полибензимидазолов и ароматических полиамидов – поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-добензимидазолксида (ОПБИ) и поли-*m*-фенилен-изофталамида (МПА) соответственно – с одностенными и многостенными углеродными нанотрубками (ОУНТ и МУНТ). Структурные формулы полимеров приведены

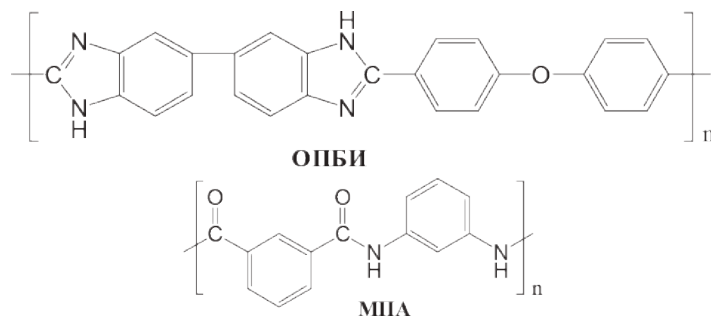


Рис. 1. Структурные формулы полимеров полибензимидазола (ОПБИ, поли-2,2'-*n*-оксидифенилен-5,5'-добензимидазол) и ароматического полиамида (МПА, поли-*m*-фенилен-изофталамид)

Список литературы

1. Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch., Tkachev E.N., Buinov A.S., Burdukovskii V.F. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 68. – P. 221–226.
2. Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch., Gerasimov E.Yu., Burdukovskii V.F. // *Journal of Structural Chemistry*. – 2023. – Vol. 64. – P. 1212–1219.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ СПЛАВА НИКЕЛИДА ТИТАНА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И ЕГО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ ДО И ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Е. М. Банина¹, А. В. Еркович¹, В. О. Семин²

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. И. Липских

¹Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30

Значительный интерес у исследователей вызывает соединение титана с никелем (никелид титана или нитинол), который обладает высокой пластичностью, прочностью, устойчивостью к коррозии и уникальным свойством «эффекта памяти формы». При воздействии внешнего напряжения и изменении температуры, нитинол способен накапливать деформацию до 15 %, которая может быть обращена при нагреве или снятии напряжения [1].

Однако, выход ионов никеля из сплава может оказывать токсическое действие на организм, поэтому актуальной остается проблема модификации поверхности для улучшения его коррозионной стойкости.

Целью настоящей работы является исследование коррозионных свойств сплава никелида титана и его модифицированных образцов до и после электрохимической коррозии.

Образцы, используемые в работе, были изготовлены из сплава на основе никелида ти-

тана (далее – TiNi) медицинского назначения. Прецизионный сплав состава $Ti_{49,5}Ni_{50,5}$ (ат. %) был выплавлен из чистого иодидного титана ($\leq 99,99$ вес. % Ti) и никеля ($\leq 99,99$ вес. % Ni).

Электронно-пучковую обработку поверхности осуществляли в Институте сильноточной электроники СО РАН. Образцы TiNi с четырех сторон обрабатывали низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком в режиме поверхностного плавления (далее – TiNi^e).

Высокодозная ионная имплантация была проведена на вакуумно-дуговом ионном источнике «Диана-2» (Институт физики прочности и материаловедения СО РАН). В качестве катода был выбран химически чистый цирконий ($\leq 99,99$ вес. % Zr), ионы которого были внедрены в поверхностные слои мишени (далее – TiNi^{Zr}) [2].

Электрохимическую коррозию образцов проводили в модельном растворе слюны (Na_2HPO_4 , NaCl, KSCN, KH_2PO_4 , $NaHCO_3$, KCl), который доводили до pH 4,5 с помощью 1 M HCl. Электрохимическую коррозию проводили при следующих параметрах: $E = 0,3$ В, что соответствует потенциалу окисления никеля, и времени коррозии 900 с.

Для исследования устойчивости к коррозии образцов использовался метод спектроскопии электрохимического импеданса. Были проведе-

ны измерения, результаты которых представлены в таблице 1, где R_1 и R_2 представляют собой сопротивления переноса заряда, возникающие при выходе заряженных частиц с поверхности материала в раствор. Сопротивление R_1 означает перенос заряда с поверхности образца в объем электролита, в то время как R_2 указывает на переход заряда через оксидную пленку.

Как видно из таблицы, до коррозии ни один из образцов не обладает сопротивлением переноса заряда, что означает отсутствие процесса окисления ионов никеля. Однако после электрохимической коррозии все образцы оказываются подвержены окислению. Так, у образца TiNi возникают сопротивления переноса заряда R_1 и R_2 , причем значение R_1 примерно в 3 раза меньше R_2 . У образца TiNi^{Zr} также возникают сопротивления переноса R_1 и R_2 , можно заметить, что их значения превышают те же показатели немодифицированного образца. При этом для образца TiNi^e сопротивление R_1 выше, чем у образцов TiNi и TiNi^{Zr}, а также отсутствует сопротивление R_2 . Это означает, что TiNi^e в наименьшей степени подвержен окислению в процессе коррозии.

Из полученных данных можно сделать вывод, что наиболее эффективным методом модифицирования поверхности никелида титана является метод электронно-пучковой обработки поверхности.

Таблица 1. Результаты измерений до и после электрохимической коррозии образцов при pH 4,5

До коррозии			После коррозии		
Материал	Исследуемые параметры		Материал	Исследуемые параметры	
	R ₁ , Ом	R ₂ , Ом		R ₁ , Ом	R ₂ , Ом
TiNi	—	—	TiNi	349,5	1415
TiNi ^{Zr}	—	—	TiNi ^{Zr}	6,6•10 ⁴	2279
TiNi ^e	—	—	TiNi ^e	1,2•10 ⁵	—

Список литературы

1. Гаин Ю.М., Герасименко М.А., Денисенко В.Л., Шахрай С.В., Богдан В.Г., Гаин М.Ю., Рубаник В.В., Рубаник В.В. мл., Легкоступов С.А. // *Медицинский журнал.* – 2016. – № 1. – С. 43–49.
2. Мейснер Л.Л., Гирякова Ю.Л., Лотков А.И., Литовченко Н.А. // *Физическая мезомеханика.* – 2004. – Т. 7. – Спец. выпуск. – Ч. 1. – С. 272–274.

ТЕРМО- И МАГНИТНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ОДНОСЛОЙНЫЙ АКТЮАТОР НА ОСНОВЕ ТИКСОТРОПНЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ

А. А. Беляева, С. М. Морозова

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. М. Морозова

Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана
105005, Россия, Москва, Бригадирский переулок, 12/1
belanastal_a@mail.ru

Мягкая робототехника – быстро развивающаяся область, результаты которой используются в медицине и в микроэлектронике [1]. Для этого необходимы материалы, способные изменять свою форму под действием внешнего стимула (температура, pH, магнитное поле). Особый интерес вызывают материалы, реагирующие более чем на два стимула, поскольку это расширяет диапазон возможных движений системы. В этой работе были разработаны два типа чернил для экструзионной 3D печати, из которых был изготовлен однослойный мягкий актюатор, реагирующий на температуру и магнитное поле.

Термочувствительные чернила созданы на основе поли(N-изопропилакриламида, который получали УФ-полимеризацией (рис. 1) и нанокристаллической целлюлозы (НКЦ). Магнитные чернила содержат в составе биосовместимый магнетит Fe_3O_4 . Сферические наночастицы магнетита, связанные с НКЦ за счет ионной или ковалентной связи, придают гидрогелю магнитные свойства, а НКЦ улучшает стабильность магнетита в дисперсии и формирует тиксотропные свойства материала. Полимерная матрица из ПНИПАМ обеспечивает температурную чувствительность, благодаря низшей критической температуре растворения ПНИПАМ в воде 32 °C. Близость температуры перехода к температуре человеческого тела определяет перспективность использования мягкого робота в медицине

Все представленные чернила обладают тиксотропными свойствами, то есть способны разжижаться под напряжением и сохранять форму при отсутствии сдвигового воздействия. Мы исследовали вязкость чернил, η , при различных скоростях сдвига, $\dot{\gamma}$. При $\dot{\gamma} = 0,1 \text{ с}^{-1}$ вязкость составила 18834 Па·с для термочувствительных чернил и 640 Па·с для магнитных чернил, а при $\dot{\gamma} = 30 \text{ с}^{-1}$ вязкость снизилась до 6 и 1,4 Па·с для термочувствительных чернил и магнитных чернил, соответственно. Также нами продемонстрирована способность гелей сохранять форму после сдвиговых напряжений или экструзии. Для термочувствительных чернил исходное значение вязкости восстанавливалось до 80 % исходного значения η , для магнитных – до 100 % от первоначального значения η .

Актюатор представлял собой лист с чередующимися полосками двух типов чернил (рис. 2а). При помещении актюатора в воду нагретую до 40 °C в течение 30 секунд наблюдался изгиб актюатора за счет перехода ПНИПАМ в глобулярную форму (рис. 2а). При совмещении нескольких листов возможно формирование захватчика объектов (рис. 2б). После того, как система остывает до 25 °C, актюатор постепенно возвращается к своей плоской форме и освобождает целевой объект. В сочетании с хорошей способностью к изгибу и магнитным откликом эти характеристики делают его подходящим для

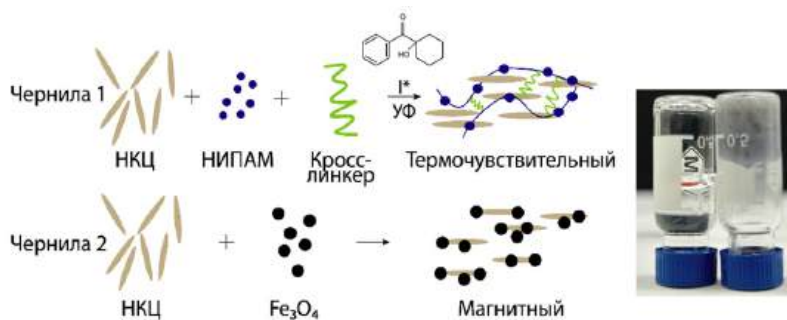


Рис. 1. Схема состава чернил 1 (термочувствительных) и чернил 2 (магнитных), фотографии чернил справа

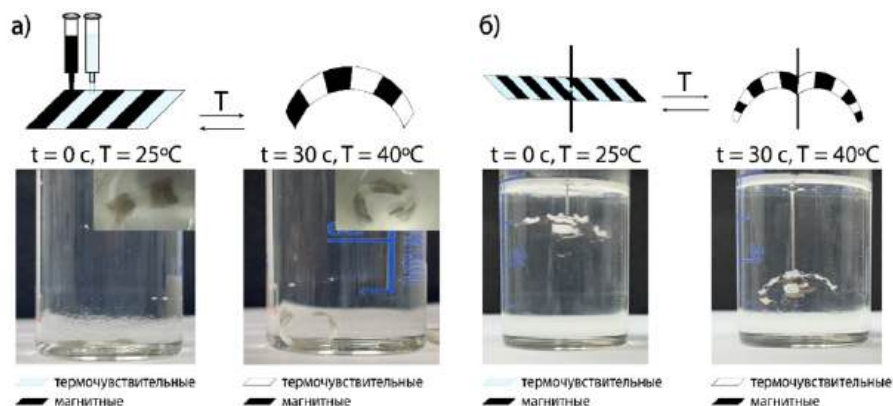


Рис. 2. (а) Схема действия и внешний вид актюатора при 25°C (слева) и изгиба материала при 37°C (справа). (б) Схема срабатывания и внешний вид захватчика при 25°C (слева) и изгиба материала при 37°C (справа)

производства медицинских устройств и инвазивных биомедицинских применений.

Благодарность. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда

(проект № 21-79-20113) и с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ.

Список литературы

1. Gul J.Z., Sajid M., Rehman M.M., Siddiqui G.U., Shah I., Kim K.H., Choi K.H. // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2018. – V. 19. – № 1. – P. 243–262.
2. Belyaeva A.A., Tretyakov I.V., Kireynov A.V., Nashchekina Y.A., Solodilov V.I., Korzhiko-

va-Vlakh E.G., & Morozova S.M. Fibrillar bio-compatible colloidal gels based on cellulose nanocrystals and poly (N-isopropylacrylamide) for direct ink writing // *J. Colloid Interface Sci.* – 2023. – V. 635. – P. 348–357.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ПОЛИКАПРОЛАКТОН/ГИДРОКСИАПАТИТ

В. С. Бочаров, Г. Е. Дубиненко

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент С. И. Твердохлебов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
634050, Россия, г. Томск, проспект Ленина, 30
vsb27@tpu.ru

Разработка имплантатов со свойствами, аналогичными свойствам нативной кости, является перспективным методом лечения дефектов трубчатой кости. Биоразлагаемые полимеры, благодаря комплексу физико-химических свойств являются оптимальным материалом для изготовления имплантатов, а также обладают превосходной биосовместимостью и цитотоксичностью, что делает их идеальным метериалом для заполнения костных дефектов [1]. Для придания полимерному имплантату остеоиндуктивных свойств наиболее часто применяется гидроксиапатит, способствующий уменьшению срока регенерации кости [2].

Персонализированный подход к лечению травм длинных трубчатых костей подразумевает моделирование ипмлантатов в соответствии с геометрическими параметрами анатомического дефекта. Для формирования структуры будущей кости наиболее подходящим считается метод селективного лазерного спекания (SLS), заключающийся в послойном спекании порошка. Основным достоинством метода является: получение пористых структур сложной геометрической формы с размерами пор порядка 100–200 мкм, что дает возможность оптимизировать структурные и механические свойства имплантатов, обеспечивая при этом интеграцию тканей организ-

ма и прорастание сосудов [3, 4]. Ограничением метода является высокое требование к размеру порошка порядка 100 мкм, напрямую влияющее на качество получаемых имплантатов. Из существующих методов получения мелкодисперсных порошков можно выделить наноосаждение и механическое измельчение. Методы наноосаждения предполагают использование эмульсий типа В/М, М/В, М/В/М, В/М/В, позволяющих получить частицы размером до десяти нанометров [5, 6]. К недостаткам данных методов является использование полимеров низкой концентрации, что не позволяет получить большие объемы частиц. Механическое измельчение композита не позволяет получать частицы с правильными

формами, что ведет к ухудшению качества имплантатов после спекания, также данный метод требует использования дорогостоящего криогенного оборудования, поскольку при измельчении наблюдается слипание порошка.

В представленной работе предложен метод получения мелкодисперсного композита поликапролактон/гидроксиапатит, основанный на снижении растворимости поликапролактона в растворителях при понижении температуры с использованием различных поверхностно-активных веществ для избежания агломерации порошка при выпадении.

Работа поддержана Минобрнауки, проект FSWW-2023-0007.

Список литературы

1. Yang Y., Wu H., Fu Q., Xie X., Song Y., Xu M., Li J. 3D-printed polycaprolactone-chitosan based drug delivery implants for personalized administration // *Materials and Design*. – 2022, 214. – <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110394>.
2. Dorozhkin S.V. Functionalized calcium orthophosphates (CaPO₄) and their biomedical applications // *Journal of Materials Chemistry B*. – 2019. – 7 (47). – 7471–7489. – <https://doi.org/10.1039/c9tb01976f>.
3. Neto M.D., Oliveira M.B., Mano J.F. Microparticles in Contact with Cells: From Carriers to Multifunctional Tissue Modulators // *Trends Biotechnol. Elsevier Current Trends*. – 2019. – Vol. 37. – № 9. – P. 1011–1028.
4. DiNoro J.N. et al. Laser Sintering Approaches for Bone Tissue Engineering // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14. – № 12. – P. 2336.
5. Choudhury N., Meghwal M., Das K. Microencapsulation: An overview on concepts, methods, properties and applications in foods // *Food Front. John Wiley & Sons, Ltd, 2021*. – Vol. 2. – № 4. – P. 426–442.
6. Pohlmann A.R. et al. Poly (ϵ -caprolactone) microcapsules and nanocapsules in drug delivery // *Expert Opin Drug Deliv. Expert Opin Drug Deliv*. – 2013. – Vol. 10. – № 5. – P. 623–638.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ТИТАНА

В. Р. Букал, А. Д. Бадараев, Туан Хоанг Тран, Фруэ Йоханнес Кристоф,
С. И. Твердохлебов, Свен Рутковский

Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент С. И. Твердохлебов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
vrb2@tpu.ru

Введение. В последние годы биосовместимые покрытия на основе полимеров природного происхождения для медицинских изделий стали объектом широкого изучения, так как они позволяют проводить функционализацию поверхности, не ухудшая их механические свойства. Помимо этого, в полимеры можно загружать

антибиотики, что позволяет придавать покрытиям пролонгированные антибактериальные свойства. По этой причине разработка технологий формирования таких покрытий является актуальной.

Теоретическая часть. Технология электро-распыления полимерных растворов позволяет

наносить покрытия с большей скоростью в сравнении с существующими аналогами и может применяться при производстве различных медицинских изделий [1].

Экспериментальная часть. Часть образцов титана BT1-0 размером $0,5 \times 0,5$ см и 7×10 см подвергалась пескоструйной обработке (ПО) с использованием карбида кремния (размер зерна 109 мкм) в дробеструйной камере (ТСС ПК-100, ТСС ЮФО, Пятигорск, Россия). Ацетат целлюлозы (АЦ) растворялся в смеси диметилформамида и ацетона с массовым соотношением 2:1. Было приготовлено 6 растворов с 6, 8, 10, 12, 14 и 16 масс. % АЦ. Формирование покрытий проводилось на установке для электроспиннинга (NANON01-A, MECC Co, Фукуока, Япония). При формировании покрытий были использованы следующие технологические параметры: напряжение – 21 кВ, скорость подачи раствора – 5 мл/час, размер иглы – 15G, скорость спиннереты – 30 мм/с, ширина хода спиннереты – 120 мм, расстояние игла-плоский коллектор – 150 мм. Покрытия исследовались методом сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D, FEI, Хилсборо, США) при увеличениях $\times 50$, $\times 200$, $\times 1000$ и методом атомной силовой микроскопии (NTEGRA PRIMA, NT-MDT, Зеленоград, Россия) на области 40×40 мкм. Тесты

на отрыв проводились с помощью адгезиметра (Константа-АЦ, Константа, Санкт-Петербург, Россия) для установления влияния ПО на величину показателя адгезии покрытия.

Результаты. СЭМ изображения показывают, что сформированные электрораспылением АЦ покрытия имеют пористую структуру, их толщина составляет 10–20 мкм. После дробеструйной обработки шероховатость R_a для титана составила $1,51 \pm 0,27$ мкм, а после нанесения на образцы покрытия – $1,21 \pm 0,23$, $1,34 \pm 0,03$, $1,23 \pm 0,11$, $1,41 \pm 0,21$, $1,04 \pm 0,21$ и $2,05 \pm 0,07$ для растворов 6, 8, 10, 12, 14 и 16 масс. %. Шероховатость дробеструенной поверхности образцов после нанесения АЦ покрытий меняется незначительно. Результаты адгезионных испытаний АЦ покрытий, нанесенных на титан, приведены в табл. 1

Заключение. Предложено формировать покрытия из ацетата целлюлозы методом электрораспыления, обеспечивающим сохранение параметров шероховатости поверхности подложки. Пескоструйная обработка повышает адгезионные свойства покрытий из ацетата целлюлозы к титану.

Благодарности. Работа поддержана Минобрнауки, проект FSWW-2023-0007.

Таблица 1. Адгезионная прочность АЦ покрытий на титане

	$\sigma_{\text{адг } 6\%}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{адг } 8\%}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{адг } 10\%}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{адг } 12\%}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{адг } 14\%}, \text{ МПа}$	$\sigma_{\text{адг } 16\%}, \text{ МПа}$
Без ПО	$1,12 \pm 0,49$	$1,18 \pm 0,98$	$0,42 \pm 0,50$	$0,12 \pm 0,04$	$0,90 \pm 0,18$	$0,26 \pm 0,07$
С ПО	$0,76 \pm 0,50$	$1,20 \pm 0,47$	$1,00 \pm 0,00$	$1,38 \pm 0,63$	$0,74 \pm 0,65$	$1,04 \pm 0,71$

Список литературы

1. Jaworek A., Sobczyk A.T., Krupa A. *Electro-spray application to powder production and surface coating // Journal of Aerosol Science.* – 2018. – V. 125. – P. 57–92.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «АЛЮМИНИЙ- АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ-КОЛЛОИДНЫЙ ГРАФИТ»

Д. А. Булатников, Л. Д. Ягудин, А. В. Ишутин, А. В. Тимаков

Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. А. И. Малкин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина

119071, г. Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

bulat46@outlook.com

Интенсификация высокотемпературного окисления и горения алюминия является одной из ключевых проблем при создании новых высокоэффективных энергетических материалов. Большинство представленных в литературе способов решения проблемы ориентированы на нарушение сплошности оксидных пленок – диффузионных барьеров, препятствующих быстрому окислению частиц на стадии предпламенного окисления. Некоторые из них основаны на получении наноразмерного алюминия, недостатком которого является повышенное содержание оксида и, как следствие, пониженные энергетические характеристики [1]. Другие методы предполагают химическую активацию – введение в состав алюминия различных лигатур и промоторов горения, например, формирование алюмомagneзиевых сплавов или внедрение в алюминий оксидов CuO , MoO_3 и др. Введение оксидов приводит к снижению температуры воспламенения, в свою очередь использование сплавов алюминия, в частности, с магнием предполагает его высокое содержание (20 % масс.), что негативно сказывается на теплоте сгорания [2].

Для поддержания высокой скорости горения на развитой стадии процесса, при относительно

больших степенях конверсии, в данной работе предлагается использование графитизированного углерода в качестве газообразующего промотора.

Целью данной работы является выявления закономерностей высокотемпературного окисления композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит», активированных в присутствии ПАВ-содержащей размольной среды.

Методика синтеза композиционных порошков заключается в совместной обработке порошков алюминия (АСД-4) и графитизированного угля (БАУ-А) в мельнице-активаторе АГО-2У в течение 12 минут. В качестве среды для измельчения применялся раствор SPAN-80 (сорбитан моноолеат) в гексане. Массовое содержание ПАВ подбиралось экспериментальным путем и составило 0,1, 1,0; 3,5; и 7,5 % масс. соответственно. С целью формирования на частицах защитного покрытия в размольную среду вводилось 2 % масс. лабораторного парафина.

По данным термоаналитических исследований (рис. 1) было установлено, что окисление в системах Al-C-0 и Al-C-0.1 контролируется процессом плавления, что свидетельствует о

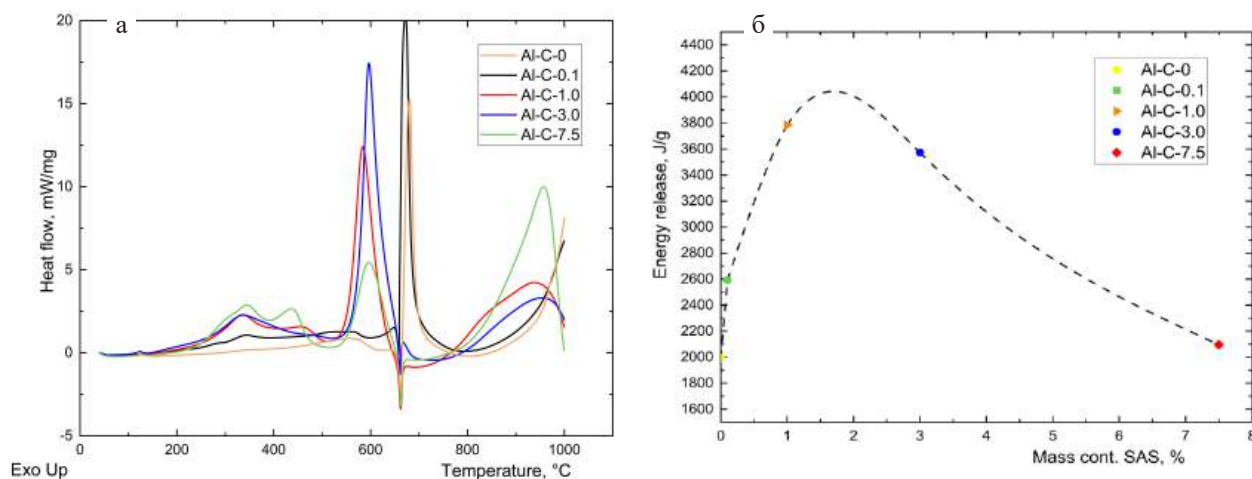


Рис. 1. Результаты термоаналитических исследований композиционных порошков «алюминий-активированный уголь-графит» (а – ДСК-кривые; б – тепловыделение основного пика)

наличии на частицах оксидной пленки без парафинового покрытия. Увеличение содержания ПАВ в размольной среде приводит к смещению экзотермического пика, соответствующего низкотемпературному окислению, в предплавленную область ($\sim 600^\circ\text{C}$). При этом увеличение добавки с 0,1 до 1,0 % масс. способствует скачкообразному росту тепловыделения этого пика с 2,6 до 3,8 кДж/г. Дальнейшее увеличение содержания ПАВ приводит к смещению процесса

горения в зону более высоких температур, что сопровождается снижением теплоты процесса (рис. 16).

Таким образом, было исследовано влияние добавки ПАВ в состав размольной среды на кинетику высокотемпературного окисления композиционных порошков. Показано, что введение малых концентраций ПАВ позволило достичь скачкообразного увеличения скорости предпламенного окисления и тепловыделения в системе.

Список литературы

1. Pivkina A., Streletsii A., Kolbanev I., et al. // *Journal of Materials Science*. – 2004. – V. 39. – P. 5451–5453.
2. Monk I., Schoenitz M., Jacob R.J., et al. // *Combustion Science and Technology*. – 2017. – V. 189 (3). – P. 555–574.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Mg–Al–O НА СВОЙСТВА СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ОКСИДА Hf–Zr–Ce–Y–O

В. А. Булах, А. С. Митулинский

Научный руководитель – Ph.D., в.н.с. С. П. Зенкин

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»
vladabulakh@tpu.ru

Нанокompозитные материалы имеют высокую востребованность в последние годы. Благодаря своей высокой стойкости к окислению и механической прочности, высокоэнтропийные керамические материалы нашли свое применение в индустрии авиастроения.

Для создания керамики, образцы напылялись составом Hf–Zr–Ce–Y–O с последующим добавлением Mg–Al–O. HfO₂, ZrO₂, CeO₂, Y₂O₃ являются задающими оксидами, имеющими структуру флюорита; при этом, MgO и Al₂O₃ –

дополнительные оксиды, имеют кубическую решетку типа NaCl и тригональную соответственно. В зависимости от элементного состава пленок (Таблица 1) были получены рентгенограммы образцов (Рисунок 1).

Как видно из рентгенограмм, покрытия представляют собой однофазные системы на основе твердого раствора (Hf, Zr, Ce, Y, Mg, Al) O₂ с ГЦК решеткой (Fm-3m). Из рисунка видно, изменение преимущественной ориентации с (200) на (220) при изменении номера покрытия

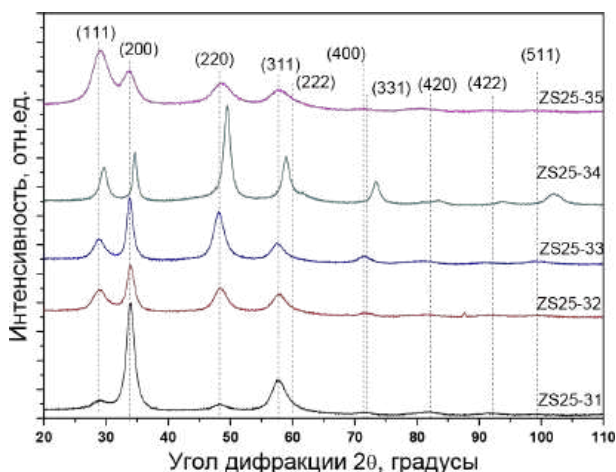


Рис. 1. Рентгенограммы образцов HfZrCeYMgAlO, полученных при угле падения рентгеновского пучка 5°

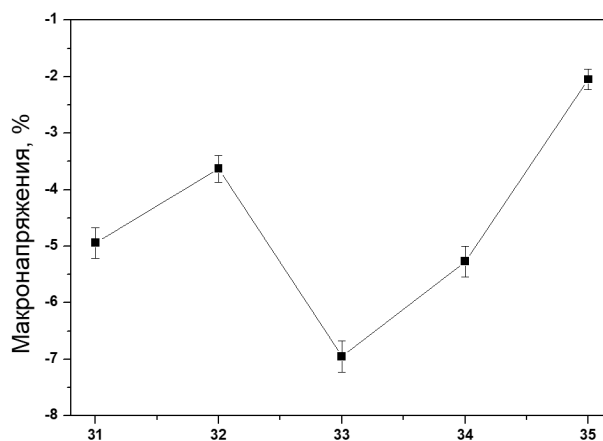


Рис. 2. Зависимость макронапряжений в покрытии HfZrCeYMgAlO

Таблица 1. Элементный состав образцов

Элемент/Атом. %	ZS25-31	ZS25-32	ZS25-33	ZS25-34	ZS25-35
O	67,4	69,7	63,5	63,6	70,3
Mg	2,4	3,7	2,6	2,6	2,2
Al	0,0	2,4	2,1	2,1	0,0
Y	11,4	11,1	11,1	11,1	10,1
Zr	6,4	3,7	6,5	6,4	6,3
Ce	5,6	6,3	7,3	7,3	5,0
Hf	6,9	3,0	6,9	6,9	6,1

от 31 до 34. Для образца 35 наибольшая интенсивность дифракционного пика соответствует ориентации (111).

Как видно из рисунка 2 напряжения сжимающие. Наибольшее значение напряжений (–6,95 ГПа) соответствует покрытию ZS25-33, а наименьшее (–2,05 ГПа) – покрытию ZS25-35.

Результаты рентгенофазового анализа показывают, что синтезированный оксид HfZrCeYMGaO имеет единую кристаллическую структуру, без расслоения на отдельные оксиды. При этом Mg и Al встраиваются в решетку, вызывая существенную ее деформацию, достигающую 7 ГПа.

Список литературы

1. Zenkin S., Gaydaychuk A., Mitulinsky A., Bulakh. V, Linnik S *Effect of the MgO Addition on the Structure and Physical Properties of the*

High Entropy HfZrCeYO Fluorite Ceramics // Coatings. – 2023. – № 13.

ИССЛЕДОВАНИЕ САМОКЛЕЯЩИХСЯ ПЛЁНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ НА ХИМИЧЕСКУЮ СТОЙКОСТЬ

Д. Е. Ведин¹

Научный руководитель – аспирант Е. Ю. Жданова²; д.т.н. профессор Е. И. Пряхин

Санкт-Петербургский Горный университет императрицы Екатерины II
vedin17@mail.ru¹, ivan.grey.90@mail.ru²

Введение. В настоящее время для лазерной маркировки машиностроительной продукции, в основном, применяются импортные самоклеящиеся композитные пленочные материалы Tesa 6930 (Германия) и 3M 7847 (США) [1]. Эти материалы для лазерной маркировки являются химически стойкими в большинстве агрессивных сред. Разработанные в последние годы отечественные самоклеящиеся пленочные материалы НПМ012 и ЛП1 [2] предполагается использовать взамен указанных зарубежных конкурентов. В связи с этим, на кафедре материаловедения и технологии художественных изделий Санкт-Петербургского Горного университета (МिटХИ) было проведено исследование сравнительной химической стойкости указанных выше импортных и отечественных пленок для лазерной маркировки.

Методика. Оценка химической стойкости изучаемых пленочных материалов проводилась в наиболее используемых средах (табл. 1) с фиксацией результата состояния внешнего слоя с маркировкой через 1, 2, 4, 8, 16, 24, 48, 96, 168 часов [3]. Перед исследованием были подготовлены специальные образцы. Из лазерной пленки на станке МиниМаркер2-М20 была предварительно вырезана этикетка и наклеена на обработанную пластину из стали 08X18H10T. Все этикетки были промаркированы на станке МиниМаркер2-М20 путем нанесения обозначения названия марки пленки. Для большей достоверности испытание проводилось на трёх образцах каждой марки пленки в одном сосуде с реактивом.

Результаты и анализ. В ходе выполнения эксперимента были установлены закономерности характера взаимодействия изучаемых плё-

ночных материалов с исследуемыми агрессивными средами. Для лазерочувствительного слоя плёнок полученные результаты оценивались по следующим критериям: «изображение разъело», «от плёнки отошёл чёрный слой» и «без изменений». В качестве критерия «изображение разъело» понималось полное или частичное растворение маркируемого слоя в агрессивной среде, а «от плёнки отошёл чёрный слой» означало разрушение всего покрытия плёночного материала, результат «без изменений» подразумевает отсутствие видимых изменений за данный промежуток времени. Результаты итоговой оценки химической стойкости плёнок после выдержки в агрессивной среде в течении 168 часов приведены в табл. 1

Основной причиной разных результатов является отличие в химических свойствах используемых материалов, выбранных при изготовлении рабочего слоя плёнок. В основе маркируемого слоя плёнки Tesa 6930 лежит модифицированный полиуретан, который имеет высокую химическую стойкость, в основе плёнки 3М – модифицированный полиакрилат, который имеет среднюю химическую стойкость. Похожий материал используется в плёнках «Научные продукты», – модифицированный поли(о-гидроксиамид) показал схожий результат. Плёнка из кремнийорганики ЛП1, созданная кафедрой МГТХИ показала наилучшую химическую стойкость во всех изучаемых средах.

Таблица 1. Итоговая таблица исследования на химическую стойкость лазерных самоклеящихся пленок

растворы \ плёнки	НПМ012	Tesa 6930	ЛП	3М 7847
азотная кислота 5 %	+	+	+	+
гидроксид натрия 5 %	+	+	+	+
масло	+	+	+	+
бензин	+	+	+	+
керосин	+	+	+	+
растворитель	–	–	+	–
вода дистиллированная	+	+	+	+
ацетон	–	+	+	+
спирт	+	+	+	–
вода водопроводная	+	+	+	+
кислота серная 5 %	+	+	+	+

Список литературы

1. Пряхин Е.И., Трошина Е.Ю. Изучение технологических и эксплуатационных особенностей высокотемпературостойких композитных пленок для лазерной маркировки деталей из черных сплавов. *Черные металлы*, 2023. – № 4. – С. 74–80.
2. Трошина Е.Ю., Пряхин Е.И. Применение лазерных пленок для маркировки машиностроительных деталей. *Нанопизика и Наноматериалы: Сборник научных трудов*. – СПбГУ, 2021. – С. 295–300.
3. ГОСТ 12020-2018. Методы определения стойкости к действию химических сред. – [Электронный ресурс] – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200158532> (дата обращения: 27.09.23).

ФОРМИРОВАНИЕ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ Z625

К. Н. Верзунова¹, А. И. Козельская¹, Н. А. Редько², А. А. Комиссаров²,
А. Ю. Дробышев², С. И. Твердохлебов¹

¹Томский политехнический университет
Россия, Томск

²Российский университет медицины
Россия, Москва

Введение. В настоящее время изделия на основе титанового сплава считаются золотым стандартом для остеосинтеза. Однако, имеются и недостатки, в частности, такие характеристики как упругость, твердость и ряд других физико-механических параметров значительно превышают параметры костной ткани [1]. Зачастую применение титановых имплантатов требует проведения повторного оперативного вмешательства, направленного на удаление выполнивших свою роль металлических конструкций, что связано с дополнительными разрезами и травмой для пациентов. Биорезорбируемые имплантаты на основе магния и его сплавов имеют большой потенциал применения в медицине. Главными преимуществами таких материалов являются биосовместимость и приемлемые механические свойства. К их недостаткам относится неконтролируемая коррозия, что можно преодолеть подбором химического состава используемого сплава и формированием на поверхности имплантата различных покрытий.

Целью работы являлось разработка кальций-фосфатных покрытий для сплава Z625 (Mg–Zn–Ga).

Материалы и методы. Образцы из сплава Z625 (Mg–Zn–Ga), диаметром 10 мм были предоставлены ФГБОУ ВО «Российский университет медицины». Кальций-фосфатные покрытия наносились методом микродугового оксидирования (МДО) на установке, имеющейся в Томском политехническом университете, с использованием двух разработанных электролитов на основе глицерофосфата кальция, оксида кальция и фторида натрия (в 2-х различных концентрациях) в одинаковых режимах формирования.

На образцах были сформированы равномерные покрытия, визуально имеющие черный цвет. Методом сканирующей электронной микроскопии проведены исследования морфологии (рис. 1) и химического состава (табл. 1) покрытий.

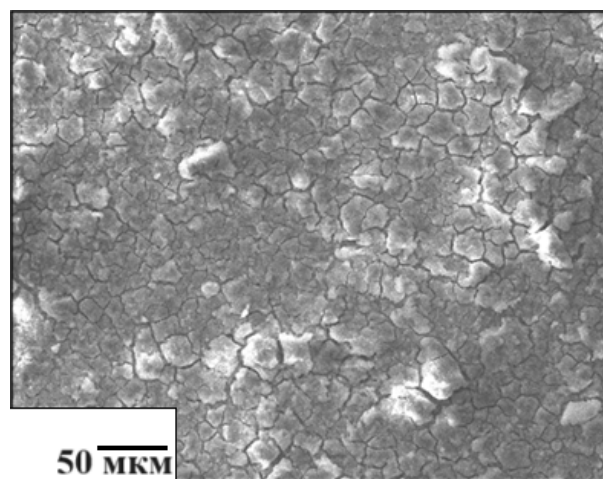


Рис. 1. Типичное СЭМ-изображение покрытия, сформированного методом МДО на образцах из сплава Z625 (Mg–Zn–Ga)

Сформированные методом МДО в электролите на основе глицерофосфата кальция и фторида натрия CaP покрытия являются кальций-дефицитными (Ca/P = 0,12–0,14). Увеличение концентрации NaF в электролите приводит к уменьшению Ca в покрытии и небольшому повышению соотношения Ca/P. На поверхности покрытия образуются трещины, что является характерным для магниевых сплавов [2].

Заключения. Сформированные методом МДО в электролитах на основе глицерофосфата кальция и фторида натрия CaP покрытия явля-

Таблица 1. Элементный состав кальций-фосфатных покрытий, ат. %

Электролит/NaF, г/л	Элемент						
	O	Mg	P	Ca	Zn	Ga	Ca/P
№ 1/5	53,62	35,9	4,36	0,51	1,81	1,89	0,12
№ 2/10	50,49	30,93	2,27	0,31	0,07	0,10	0,14

ются кальций-дефицитными ($\text{Ca/P} = 0,12\text{--}0,14$). Для уменьшения коррозии сплава, связанной с трещинообразованием, и увеличения эластичности покрытия рекомендуется наносить дополнительный слой на основе биорезорбируемых по-

лимеров, в который, при необходимости, можно добавлять различные фармпрепараты.

Работа поддержана Минобрнауки, проект FSWW-2023-0007 и Мегагрант (№ 075-15-2022-1133).

Список литературы

1. Antoniac I., Miculescu M., Mănescu V., Stere A., Quan P.H., Păltânea G., Robu A., Earar K. *Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery* // *Materials*. – 2022. – 15. – 1148.
2. Lin C.S., Fu Y.C. *Characterization of Anodic Films on AZ31 Magnesium Alloys in Alkaline Solutions Containing Fluoride and Phosphate Anions* // *Jornal of The Electrochemical Society*. – 2006. – 153 (10). – B417–B424. – DOI: 10.1149/1.2257987.

ВЫСОКОУСТОЙЧИВЫЙ К ОТРАВЛЕНИЮ СО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПЛАТИНЫ И МОЛИБДЕНА ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

Э. А. Волостников^{1,2}, А. Н. Кузнецов^{1,2}, Д. В. Козлов^{1,2}

Научные руководители – м.н.с., А. Н. Кузнецов^{1,2}; д.х.н., заведующий отделом Д. В. Козлов^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
e.volostnikov@g.nsu.ru

Загрязнение окружающей среды в последние десятилетия становится все более серьезной проблемой. В частности, постоянно растущее количество машин на дорогах и увеличивающиеся объемы выхлопных газов от них наносят большой урон окружающей среде и здоровью людей. Одним из решений данной проблемы является переход к электромобилям, в которых в качестве электрических батарей, питающих электромоторы, будут использоваться топливные элементы с полимерной протон-проводящей мембраной (ТЭПМ). Их основные достоинства – высокий КПД, низкий уровень выбросов, бесшумность и широкий интервал выходной мощности. В качестве топлива в ТЭПМ может использоваться чистый водород, синтез-газ или метанол.

Одной из тенденций в технологиях ТЭПМ является разработка новых электрокатализаторов, способных эффективно работать не только на чистом H_2 , но и на органических топливах или на синтез-газе, а значит, в присутствии СО. С учетом того факта, что основным компонентом современных катализаторов в электродах ТЭПМ является дорогая Pt, к тому же легко

отравляемая СО, необходимы разработки электрокатализаторов с пониженным содержанием Pt в катализаторе и повышенной устойчивостью к отравлению СО. Одним из перспективных подходов является добавление второго металла с получением PtRu и PtMo сплавов [1–3].

Целью данной работы являлась разработка электрокатализатора на основе Pt, модифицированной Mo, обладающего высокой устойчивостью к отравлению СО и высокой активностью в окислении H_2 для низкотемпературных ТЭПМ.

В качестве предшественника PtMo катализатора был выбран коммерческий 20 % Pt/C катализатор. Модификацию платинового катализатора проводили по уникальной методике, разработанной сотрудниками ИК СО РАН. Суть методики заключается в получении пероксо-комплексов молибдена с последующим их селективным разложением на частицах платины Pt/C катализатора. Приготовленные серии PtMo/C катализаторов были детально исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ), а также раз-

личными электрохимическими методами в реакции окисления CO и H₂.

В настоящей работе представлены результаты подбора оптимальных условий постобработки PtMo/C катализатора и влияния содержания Mo на электрокаталитические свойства в реакциях окисления CO и H₂. Синтезирован PtMo/C электрокатализатор, восстановленный при 600 °С, с атомным отношением Pt:Mo = 2:1, демонстрирующий высочайшую устойчивость к отравлению CO в 70 раз (!) превышающую та-

ковую для коммерческого катализатора, а также высокую активность в окислении водорода.

Таким образом, разработанный PtMo/C электрокатализатор может быть использован в составе электродов топливных элементов с протон-проводящей мембраной, работающих не только на водородном топливе высокой чистоты, но и на других органических топливах и синтез-газе, и обеспечивающих эффективное преобразование химической энергии в электрическую.

Список литературы

1. Hajbolouri F., Andreaus B., Scherer G.G., Wokaun A. CO tolerance of commercial Pt and PtRu gas diffusion electrodes in polymer electrolyte fuel cells // *Fuel Cells Fundam. Syst.* – 2004. – Vol. 4. – № 3. – P. 160–168.
2. Mukerjee S., Lee S.J., Ticianelli E.A., McBreen J., Grgur B.N., Markovic N.M., Ross P.N., Giallombardo J.R., De Castro E.S. Investigation of enhanced CO tolerance in proton exchange membrane fuel cells by carbon supported PtMo alloy catalyst // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 1999. – Vol. 2. – № 1. – P. 12–15.
3. Hassan A., Carreras A., Trincavelli J., Ticianelli E.A. Effect of heat treatment on the activity and stability of carbon supported PtMo alloy electrocatalysts for hydrogen oxidation in proton exchange membrane fuel cells // *J. Power Sources.* – 2014. – Vol. 247. – P. 712–720.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ ЭКРАНИРУЮЩИХ ИОНОВ НА МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИАПАТИТА, ПОЛУЧЕННЫХ ПО МЕХАНИЗМУ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ

Л. А. Восканян, Д. С. Веселова

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. М. Осмоловская

Санкт-Петербургский государственный университет
vosk_lys@mail.ru

Наночастицы гидроксиапатита (НАр, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) – это материал, который оправданно вызывает большой интерес как у фундаментальной, так и прикладной науки. Поскольку сам гидроксиапатит является компонентом зубной эмали и костей, что обеспечивает его безопасность и биосовместимость, он широко используется в стоматологии и хирургии, для восстановления костной ткани. Кроме того, особое строение его наночастиц позволяет использовать его в качестве сорбента и удалять загрязнители различной природы (от ионов токсичных металлов до крупных органических молекул).

Задавать те или иные функциональные свойства наночастиц гидроксиапатита возможно путем регулирования их формы и размеров. Основным методом получения НАр является «мокрая» химия, которая обладает большим

набором рычагов регулирования морфологических параметров наночастиц: pH реакционной среды, температура, длительность синтеза, концентрация растворенных веществ. Кроме того, существует возможность направлять процесс формирования конечных наночастиц по одному из двух механизмов: созревание Оствальда или ориентированное присоединение, которые также позволяют задавать морфологию конечного продукта.

Ориентированное присоединение представляет собой процесс, когда в реакционной среде под действием гидротермальной обработки инициируется срастание более мелких первичных наночастиц с образованием более крупных (конечных наночастиц). Особенностью ориентированного присоединения является то, что он сла-

бо изучен и информация об иницирующих его факторах практически отсутствует.

В данной работе были получены две серии образцов наночастиц гидроксиапатита, полученных методом осаждения с последующей гидротермальной обработкой в присутствии специально выводимой добавки. Полученные наночастицы охарактеризованы комплексом методов: РФА (фазовый состав, параметры решетки и размер кристаллитов), МРК – моделирование размеров кристаллитов – для определения размеров и формы кристаллитов, ПЭМ и БЭТ (форма и размер наночастиц), ИК-спектроскопии (состав поверхности).

На первой серии образцов было исследовано влияние природы вводимой добавки, а именно ионов NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} , Cl^- , которые не могут участвовать в реакции образования гидроксиапатита, но тем не менее могут оказывать влияние на процесс формирования конечных наночастиц.

Полученные нами данные указывают на то, что введение крупных экранирующих ионов приводит к формированию более мелких частиц. Наименьший размер наночастиц в первой серии полученных образцов был достигнут при введении иона NH_4^+ (толщина наночастиц 30 нм, длина 60 нм).

На второй серии образцов была изучена концентрационная зависимость вводимого иона (NH_4^+) на морфологию конечного продукта. Показано, что введение добавки приводит к ограничению роста частиц в длину. Доказательством является синтез образцов, имеющие две фракции по размерам, на примере которых прослеживается переход от крупных частиц к более мелким.

С использованием квантово-химических расчетов для определения выгодности взаимодействия ионов реакционной среды второй серии образцов с поверхностными гранями частиц был определен движущий фактор формирования конечных частиц в присутствии NH_4^+ .

Впервые установлено, что состав реакционной среды оказывает значительное влияние на процессы формирования наночастиц, и показана возможность их регулирования с использованием простых в реализации процедур.

Наночастиц гидроксиапатита, синтезированные в присутствии иона аммония, были модифицированы жирными кислотами (каприловой, лауриновой и стерариновой) и апробированы в качестве сорбентов против неионогенного поверхностно-активного вещества Triton X-100 с предварительной оптимизацией условий сорбции (тип модификатора, время, температура, pH и масса наночастиц).

Изучение процесса модификации при помощи квантово-химических расчетов позволило объяснить успешность оптимального образца, который позволяет извлекать 73 % загрязнителя за 15 минут.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 24-23-00225 <https://rscf.ru/project/24-23-00225/>). Авторы работы выражают благодарность ресурсным центрам Научного парка СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Нанотехнологии», «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности».

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ МАГНИТНОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА И ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

М. Р. Галстенкова, Ю. Р. Мухортова, А. С. Прядко

Научный руководитель – д.т.н., директор НИЦ «ФМКМ» Р. А. Сурменев

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
galstenkova@mail.ru*

Введение. Новые композитные материалы обладают способностью объединять в себе ряд полезных свойств, что делает возможным использование одного и того же материала в разно-

образных областях жизнедеятельности. Один из таких материалов – нанокompозит на основе наночастиц магнетита и восстановленного оксида графена. Этот материал имеет большой потен-

циал для применения во многих отраслях, включая очистку воды от тяжелых металлов, красителей, фтора и других вредных веществ [1]. Целью данной работы является получение нанокompозита с высокой сорбционной ёмкостью, и последующая оценка скорости сорбции мышьяка с применением математической модели Томаса.

Теоретическая часть. Основным инструментом исследования сорбции в динамическом режиме является математическая модель. Для данного эксперимента была выбрана математическая модель Томсона. Модель Томсона используется позволяет описать основные характеристики процесса сорбции [2]. В основе модели лежит положение, что сорбция происходит на однородной поверхности адсорбента, и что молекулы адсорбата взаимодействуют с адсорбентом только в одной точке. Эта модель хорошо работает для систем с низкой концентрацией адсорбата и когда процесс сорбции происходит быстро.

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} - 1 \right) = k_{\text{Томаса}} \frac{q \cdot m}{Q} k_{\text{Томаса}} \cdot C_0 \cdot t,$$

где C_0 – исходная концентрация загрязнителя, C – концентрация загрязнителя на выходе из колонки, $k_{\text{Томаса}}$ – константа скорости адсорбции Томаса, m – масса адсорбента в колонке, Q – объемная скорость потока очищаемого раствора, q_m – сорбционная емкость.

Материалы и методы. В качестве загрязнителя был выбран трехвалентный мышьяк, концентрация которого составляла 0,1 мг/л. Для исследования сорбции нанокompозита были подготовлены 2 образца: чистый сорбент – нанокompозит на основе наночастиц магнетита и восстановленного оксида графена, и сорбент с песком – смесь нанокompозита с кварцевым песком. Добавление кварцевого песка обусловлено

увеличением пропускной способности сорбента. Нанокompозит изготавливался по методике [3], смешивание нанокompозита с песком производилось в соотношении 1:25, соответственно. Далее оба образца загружались в колонки высотой 8 см для чистого нанокompозита, и 12 см для нанокompозита с песком. Далее в колонки подавался раствор мышьяка на скорости 1,25 мл/мин, после чего отбирались пробы каждые 100 мл. Анализ мышьяка в отобранных пробах осуществлялся по методике МУ № 31-09/04 [4].

Результаты и обсуждение. На основе полученных данных были построены математические модели для каждого образца. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры, полученные из модели Томаса для адсорбции ионов As^{3+}

Образец	Чистый сорбент	Сорбент с песком
Q, мл/мин	1,25	1,25
m, г	5	1
$k_{\text{Томаса}} \cdot 10^3$, мл/мг · мин	0,236	0,229
q, мг/г	2,020	7,873

Максимум насыщения сорбента с песком был достигнут при пропускании 18 л воды. Объем 5,5 л был очищен до значения ПДК для мышьяка в воде 0,01 мг/л, согласно данным ВОЗ.

Полученное значение сорбционной ёмкости для смеси сорбента с песком превышает значения из литературных источников [2, 5, 6], что свидетельствует об эффективности сорбента при удалении ионов мышьяка из воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 22-13-20043.

Список литературы

1. Geng, Z., Lin, Y., Yu, X. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – V. 22. – № 8. – P. 3527–3535.
2. Carneiro M. // *Journal of Hazardous Materials*. – 2022. – V. 432. – P. 128657.
3. Zhao Q., Liu J., Wang Y. // *Electrochimica Acta*. – 2018. – V. 262. – P. 233–240.
4. МУ 31-09/04 Определение мышьяка в воде: [Электронный ресурс] // *Томьяналит*. URL: <https://tomanalyt.ru/ru/methods/536-mu31-09-04-opredelenie-myshyaka-v-vode/> (дата обращения: 14.02.2024).
5. Navarathna C. // *Journal of environmental management*. – 2019. – V. 250. – P. 109429.
6. Liu Y. // *Journal of Molecular Structure*. – 2023. – V. 1273. – P. 134361.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ И ТЕРМОЭДС В $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$

Д. И. Гапич^{1,2}, Д. И. Фролов^{1,2}, Е. Н. Ткачев¹, В. А. Кузнецов^{1,2}, А. Н. Лавров¹
 Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
 630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный технический университет
 630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20
 gapich.dmitry@mail.ru

Со времени открытия высокотемпературной сверхпроводимости в купратах и коллосального магнитосопротивления в манганитах было принято большое количество усилий для определения природы этих явлений. Вскоре было показано, что купраты и манганиты обладают очень богатыми фазовыми диаграммами, возникающими из-за сильных электронных корреляций, обусловленных наличием спиновых, зарядовых, орбитальных и решеточных степеней свободы [1, 2].

Однако сложность оксидов марганца и меди делает достаточно трудной интерпретацию наблюдаемых в них различных физических эффектов. Как следствие, исследования расширились в область других оксидов переходных металлов, что может дать ключ к пониманию поведения манганитов и купратов.

Большой интерес представляют соединения $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ (где R – редкоземельный элемент), благодаря возможности достаточно легко с технологической точки зрения изменять значение x , что в свою очередь позволяет изменять степени окисления ионов кобальта, и наличие различных спиновых и орбитально упорядоченных фаз.

Наряду с большим интересом к данным оксидам кобальта с точки зрения фундаментальных исследований, такие соединения являются перспективными с прикладной точки зрения, а именно наличие фазового перехода металл-изолятор вблизи комнатной температуры делает их многообещающими для создания элементов управления в тепловых приборах. А также высокая подвижность ионов кислорода в решетке $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ делает их перспективными в качестве материалов для катодов оксидных топливных элементов или ион-селективных мембран. Высокие значения коэффициента термоЭДС [3], характерные для данного семейства, интересны в области термоэлектрических приложений.

Своеобразное термоэлектрическое поведение в оксидах часто объясняют сильными электронными корреляциями, хотя полной ясности до сих пор нет. В этом отношении соединения $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$, для которых является возможным плавно изменять уровень легирования в широком диапазоне, представляются достаточно удобным объектом для изучения поведения термоЭДС в широком диапазоне температур.

Однако несмотря на длительную историю исследования соединений $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+x}$, структурных данных в широком диапазоне легирования кислородом с точным отслеживанием значения x для образцов с различными редкоземельными элементами в литературе все еще недостаточно. Например, для одного из наиболее исследованных состава $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ различные работы дают противоречивую информацию о наличии и положении перехода металл-изолятор, его связи с изменением спинового состояния.

Кроме того, некоторые аномалии теплового расширения так и не нашли объяснения [4], а данные об исследовании температурных зависимостей термоЭДС в литературе отсутствуют.

Следует отметить, что для получения цельной картины о структуре различных сложных соединений и наблюдаемых в них физических явлений необходимо привлекать различные методы исследования – температурные зависимости электросопротивления, термоЭДС, а также магнитные измерения. Для последних желательно иметь немагнитный редкоземельный элемент, применительно к редкоземельному ряду – иттрий.

В настоящей работе представлено исследование поликристаллического (керамического) $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ в широком диапазоне легирования кислородом – изучены температурные зависимости электросопротивления и термоЭДС в диапазоне температур от 300 до 77 К, а также зависимости намагниченности от 350 до 4,2 К.

Список литературы

1. Imada M., Fujimori A., Tokura Y. // *Rev. Mod. Phys.* – 1998. – Vol. 70. – P. 1039.
2. Dagotto E., Hotta T., Moreo A. // *Phys. Rep.* – 2001. – Vol. 344. – P. 1–153.
3. Taskin A.A., Lavrov A.N., Ando Y. // *Phys. Rev B.* – 2005. – Vol. 73. – P. 134414.
4. Жданов К.Р., Каменева М.Ю., Козеева Л.П., Лавров А.Н. // *Физика твердого тела.* – 2016. – Т. 58. – № 8. – С. 1522.

СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ АСКОРБАТОФЕНИЛАЛАНИНАТА ЖЕЛЕЗА

А. А. Гвозденко, А. Б. Голик, Н. М. Бочаров, С. В. Артюшин
Научный руководитель – к.т.н., доцент, доцент кафедры ФИТНИМ А. В. Блинов
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
artushin.serezha@gmail.com

Железо является важным микроэлементом для поддержания функционирования организма человека. Суточная норма железа составляет от 0,27 до 18 мг в зависимости от возраста и пола человека [1]. Дефицит железа может привести к различным формам анемии, заболеваниям желудочно-кишечного тракта [2, 3]. Согласно статистике, приблизительно 41 % женщин при беременности имеют признаки железодефицитной анемии, оказывающие большое влияние на здоровье ребенка и матери [4].

Железосодержащие соединения, добавленные в виде пищевых добавок, помогут в решении проблемы дефицита железа и железодефицитной анемии. Для повышения биодоступности железа используются различные соединения, в частности аскорбиновая кислота и незаменимые аминокислоты, повышающие поглощение железа клетками организма [5].

Синтез аскорбатифенилаланината железа проводился по следующей методике:

- 1) в фарфоровой чаше смешивали аскорбиновую кислоту и аминокислоту (*L*-фенилаланин) и перетирали до однородной массы;
- 2) в чашу добавили гидроксид бария и перемешивали до однородной пастообразной массы;
- 3) в чашу добавляли дистиллированную воду и сульфат железа;
- 4) полученный образец центрифугировали при 3000–3500 об/мин на протяжении 5 минут.

Получена модель молекулярного комплекса аскорбатифенилаланината железа (рассматрива-

ли взаимодействие через амино- и карбоксильную группы *L*-фенилаланина и гидроксильные группы, присоединенные к C2 и C3 атомам углерода аскорбиновой кислоты), представленная на рисунке 1.

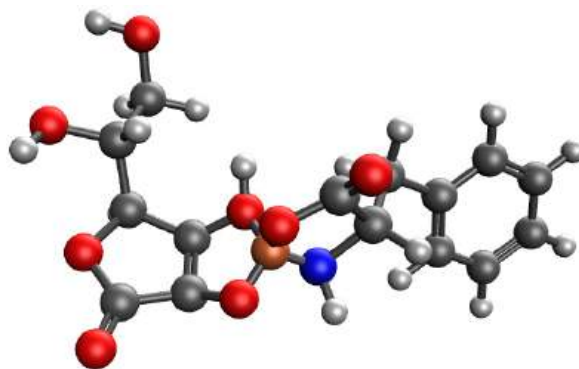


Рис. 1. Модель молекулярного комплекса аскорбатифенилаланината железа

Проведено исследование по обогащению молочных продуктов аскорбатифенилаланином железа. Для исследования использовали пастеризованное молоко. Анализ полученных данных показал, что при обогащении молока незначительно увеличивается титруемая кислотность (с 17 до 18 °Т) и гидродинамический радиус мицелл белков молока (с 32 до 50 нм при концентрации 0,005 моль/л).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-76-00029, <https://rscf.ru/project/22-76-00029/>.

Список литературы

1. Елисеева Т. Железо (Fe) для организма – 30 лучших источников и значение для здоровья // Журнал здорового питания и диетологии. – 2021. – Т. 4. – № 18. – С. 66–75.
2. Алексеева О.П. Современные принципы диагностики и лечения железодефицитной анемии и дефицита железа при заболеваниях гастроэнтерологического профиля: обзор современных клинических рекомендаций // Ремедиум. Журнал о российском рынке лекарств и медицинской технике. – 2021. – № 2. – С. 70–76.
3. Pasricha S. R. et al. Iron deficiency // The Lancet. – 2021. – V. 397. – № 10270. – P. 233–248.
4. Benson C.S. et al. The effect of iron deficiency and anaemia on women's health // Anaesthesia. – 2021. – V. 76. – P. 84–95.
5. Блинов А.В., Рехман З.А., Гвозденко А.А. [и др.] Синтез и исследование стабильности аскорбатоваляната железа (II) // Российский химический журнал. – 2023. – Т. 67. – № 2. – С. 83–91.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНОГО КАРБОНАТА МАРГАНЦА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

А. А. Гвозденко, М. А. Ясная, И. М. Шевченко, Н. М. Бочаров, С. В. Артюшин
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ФиТНиМ А. В. Блинов

Северо-Кавказский Федеральный Университет
bochamocha26@yandex.ru

В последнее время исследования синтеза оксидных материалов с регулируемой формой особенно актуальны. Карбонат марганца используется в сельском хозяйстве (производство премиксов, микроудобрений), в металлургии и лакокрасочной промышленности, а также в качестве катализатора многих химических реакций [1, 2].

Наночастицы карбоната марганца могут быть использованы в качестве конвертируемых

контрастных веществ для МРТ, а также для получения полиэлектролитных капсул. Актуальной областью исследования наноразмерных карбонатов марганца является имплантология и регенеративная медицина [3, 4]. Карбонат марганца широко используется в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), гибридных композитах, а также в качестве важнейшего сырья для синтеза других соединений [5].

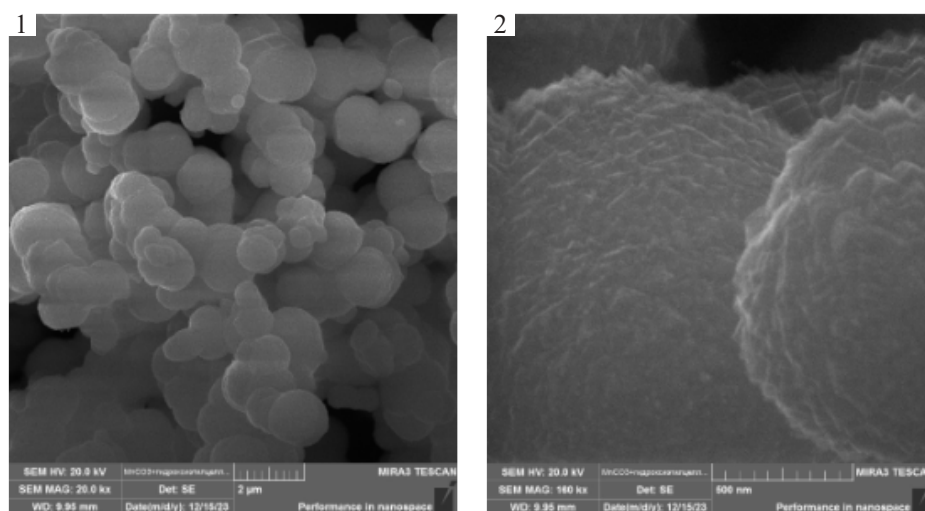


Рис. 1. Микрофотографии наноразмерного карбоната марганца, стабилизированного гидроксипропилцеллюлозой: 1 – увеличение в 20 раз; 2 – увеличение в 100 раз

Известно, что для сохранения свойств и повышения эффективности наноразмерных материалов применяют стабилизацию с использованием различных биополимеров.

Целью данной работы стало исследование микроструктуры наноразмерного карбоната марганца, стабилизированного гидроксипропилцеллюлозой.

Наночастицы MnCO_3 были получены методом химического осаждения в водной среде.

Образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные микрофотографии представлены на рисунке 1.

Анализ полученных микрофотографий показал, что образец состоит из сферических агрегатов диаметром от 0,4 до 3 мкм. Агрегаты сформированы из наночастиц от 60 до 200 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).

Список литературы

1. Yang L.X. et al. Controlled synthesis of Mn_3O_4 and MnCO_3 in a solvothermal system // *Materials Research Bulletin*. – 2009. – V. 44. – № 8. – P. 1753–1759.
2. Yang L.X. et al. Submicrocubes and highly oriented assemblies of MnCO_3 synthesized by ultrasound agitation method and their thermal transformation to nanoporous Mn_2O_3 // *Ultrasonics sonochemistry*. – 2007. – V. 14. – № 2. – P. 259–265.
3. Горин Д.А., Портнов С.А., Иноземцева О.А., Карагайчев А.Л., Невешкин А.А., Хлебцов Б.Н., Штыков С.Н. Полиэлектролитные микрокапсулы, содержащие молекулы сульфированного циклодекстрина в структуре наноразмерной оболочки // *Коллоидный журнал*. – 2008. – Т. 70. – № 2. – С. 175–180.
4. Pourmortazavi S.M. et al. Statistical optimization of experimental parameters for synthesis of manganese carbonate and manganese oxide nanoparticles // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – V. 47. – № 4. – P. 1045–1050.

СОЗДАНИЕ ТАРГЕТНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ДОКСОРУБИЦИНА В РАКОВЫЕ КЛЕТКИ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4

А. С. Герштейн, Е. С. Пермьякова, С. Ш. Каршиева

Научный руководитель – д.ф.-м.н., заведующий НИЦ «Неорганические наноматериалы» Д. В. Штанский

Национальный исследовательский технологический университет МИСИС

119049, г. Москва, Ленинский пр-кт, 4, стр.

m1903055@edu.misis.ru

Лечение рака является сложной задачей. Традиционные методы лечения, такие как радиотерапия, хирургия и химиопрепараты, сопровождаются следующими недостатками: высокотоксичные побочные эффекты в отношении здоровых клеток, недостаточная избирательность в отношении злокачественных клеток, неконтролируемая скорость высвобождения лекарств, короткий срок действия препаратов и большая доля неиспользованных веществ [1].

Перспективным вариантом для лечения онкологических заболеваний является использование наномедицинских технологий. Системы на основе наночастиц для таргетной доставки противоопухолевых препаратов позволяют повысить селективность действия препарата и

снизить требуемые концентрации, и, таким образом, повысить эффективность и безопасность лечения. Одним из применяемых подходов к созданию таких систем является использование магнитных наночастиц оксида железа Fe_3O_4 , способных накапливаться в определённом участке организма за счёт приложения внешнего магнитного поля [2]. Однако основной проблемой использования наночастиц оксида железа является их склонность к агрегации [3, 4]. Поэтому для безопасного применения суспензии наночастиц, загруженных препаратом, должны быть стабильны в физиологических растворах для минимизирования риска эмболии. Наиболее широко применяемый подход для стабилизации наночастиц заключается в покрытии поверхно-

сти наночастицы биосовместимым полимером. В данной работе в качестве такого полимера был выбран природный полимер лизоцим, который также обладает противоопухолевым и противовоспалительным действием. Лекарственным препаратом выступил доксорубин (ДОКС), широко используемый для лечения многих видов рака.

Синтез магнитных наночастиц проводился тремя способами: гидротермическим, методом отжига и путем соосаждения. Получившиеся частицы были изучены с использованием следующих методов: сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, ИК-спектроскопии и метода низкотемпературной адсорбции азота. Также проводились измерения дзета-потенциала частиц (с целью выяснения их поверхностного заряда) и определение магнитных свойств с использованием вибрационного магнитометра. Была определена емкость частиц по отношению к препарату и исследована скорость высвобождения при различных pH. Для предварительной оценки цитотоксичности

и эффективности разработанной системы проводились тесты *in vitro* с использованием линий Emt6 (рак молочной железы мыши) и здоровой клеточной линии.

Сравнение трех разных методов получения магнитных наночастиц помогло определить наиболее подходящую методику для получения наночастиц оксида железа Fe_3O_4 , обладающих оптимальными размерными (≈ 20 нм) и магнитными ($68,4 \text{ (A} \cdot \text{м}^2)/\text{кг}$) характеристиками, а также более высокими значениями удельной поверхности ($62 \text{ м}^2/\text{г}$). Полученные частицы продемонстрировали высокую загрузочную способность по отношению к доксорубину. Применение оболочки из лизоцима позволило обеспечить более пролонгированный выход препарата из состава разрабатываемых систем в сравнении с непокрытыми наночастицами, а также обеспечило синергетический противоопухолевый эффект.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФ проект (грант № 20-19-00120_П).

Список литературы

1. Nassar M.Y. и др. // *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. Springer US.* – 2023. – V. 33. – № 1. – P. 237–253.
2. Al-Obaidy R. и др. // *Sci. Rep. Nature Publishing Group UK.* – 2023. – V. 13. – № 1. – P. 1–24.
3. Akl M.A., Kamel A.M., El-Ghaffar M.A.A. // *BMC Chem. Springer International Publishing.* – 2023. – V. 17. – № 1. – P. 1–18.
4. Qian G. и др. // *ACS Appl. Bio Mater.* – 2021. – V. 4. – № 6. – P. 5304–5311.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА МЕДИ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛПОЛИГЛИКОЗИДОМ

А. Б. Голик, А. А. Нагдалян, П. С. Леонтьев, М. А. Тараванов, М. А. Пирогов
Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ФТНМ ФТФ СКФУ А. В. Блинов

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
г. Ставрополь, ул.Пушкина, 1
arb.acc@mail.ru

На сегодняшний день актуальной темой в области нанотехнологий остаются исследования в области оксидных материалов [1]. Основной особенностью этих материалов являются уникальные физические, химические, биологические и фотокаталитические свойства. В связи с этим, такие материалы находят широкое применение в парфюмерно-косметической промышленности. Весьма значимым примером таких материалов будет являться оксид меди так как медь относится к эссенциальным микроэlemen-

том необходимым для здоровой жизнедеятельности человека [3]. Для повышения эффективности оксида меди и снижения его токсичности наночастицы оксида меди необходимо стабилизировать алкилполигликозидом [3].

Данный материал является перспективным для применения в различных отраслях, в связи с этим, актуальной задачей стало исследование процесса стабилизации оксида меди с алкилполигликозидом (АПГ).

Моделирование процесса проводилось путём взаимодействия оксида меди с гидроксильными группами и аминогруппой хитозана через атом меди в программе *QChem* с использованием метода *B3LYP* и базиса *6-31G**. В ходе квантово-химического моделирования, проведенного в рамках данной работы, определяли такие параметры как, полная энергию молекулярного комплекса (E), а также энергию высшей заселённой молекулярной орбитали ($HOMO$), энергию низшей свободной молекулярной орбитали ($LUMO$) также была исследована химическая жесткость системы (η).

Результаты моделирования квантово-химического взаимодействия между CuO и алкилполиглюкозидом представлены на рисунке 1.

В результате анализа полученных данных установлено, что оптимальным является взаимодействие оксида меди с алкилполиглюкозидом через гидроксильную группу, присоединённую к C_2 остатка глюкопиранозы, о чем свидетельствует наибольшее из представленных значения химической жесткости ($\eta = 0,48$ эВ) и большое значение разницы энергии ($\Delta E = 1713,821$ ккал/моль).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-76-10046, <https://rscf.ru/en/project/23-76-10046/>.

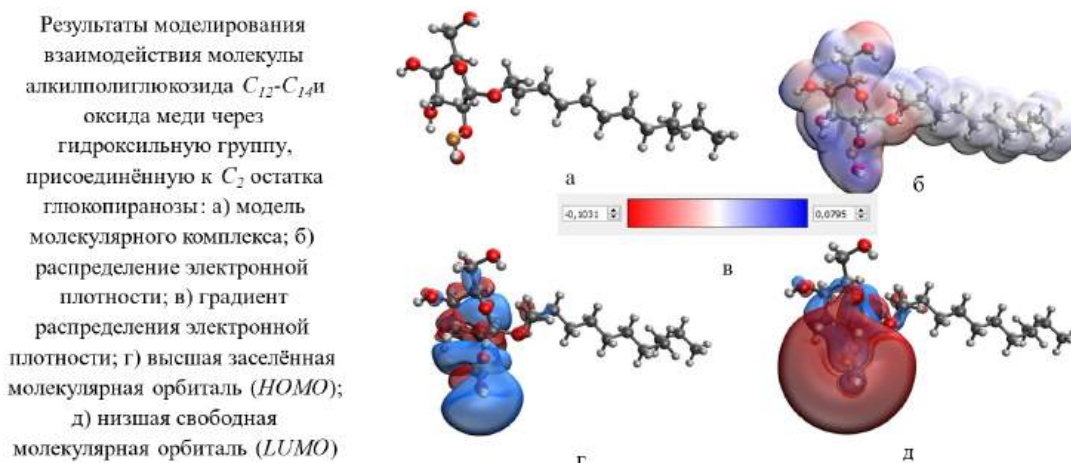


Рис. 1. Результаты квантово-химического моделирования взаимодействия оксида меди (II) и алкилполиглюкозида

Список литературы

1. Блинов А.В., Гвозденко А.А., Голик А.Б. [и др.] // Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия Естественные науки. – 2022. – № 4 (103). – С. 95–109.
2. Ремизов Д.М. и др. // Современная наука и инновации. – 2021. – № 1. – С. 29–34.
3. Невежина А.В., Фадеева Т.В. // Acta Biomedica Scientifica. – 2021. – Т. 6. – № 6–2. – С. 37–50.

ВЛИЯНИЕ ПОСЛОЙНОГО НАНЕСЕНИЯ НА СЕНСОРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ-ПОЛИМЕР

В. Головахин, А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
golovaxin-valera@mail.ru

Потребность в высокоэффективных газовых сенсорах растет с каждым годом. Детектирование низких концентраций опасных газов, NO_2 , CH_4 , NH_3 и многих других, остается актуальной

задачей. Для определения газов активно применяются графеноподобные и нановолокнистые углеродные материалы. Они используются, как

индивидуальные компоненты, а также в виде различных композиций.

В нашем случае использовался композит из модифицированных многостенных углеродных нанотрубок (ММУНТ) и полимера, полианилина (ММУНТ-П). Модификация поверхности углеродных материалов проводилась с использованием раствора хромового ангидрида (CrO_3) концентрацией 6 М [1]. Раствор состоит из смеси полихромовых кислот, с преобладанием в растворе CrO_4 – и Cr_2O_7 – [2]. В качестве углеродного материала использовались многостенные углеродные нанотрубки марки MWNT-4060 (Китай). Полимером служил проводящий полианилин.

Модификация поверхности углеродного материала проводилась в течение 6 ч при температуре 80 °С с постоянным перемешиванием. Затем на текстолитную подложку, методом «drop casting», поочередной наносились слои углерода и полимера от 3 до 7 слоев (рис. 1).

Углерод и полимер наносились тонким слоем с чередованием углерод-полимер от 3 до 7 слоев. Это положительно сказывалось на относительной чувствительности полимер-углеродных композитов по отношению к NO_2 (5–25 ppm) в сухом ($\varphi = 2 \pm 0,5 \%$) и влажном воздухе ($\varphi = 25 \pm 0,5 \%$).

Как видно из рисунка 2 поведение созданных на текстолите сенсоров в сухом воздухе (а) отличается от измеренных во влажном (б). Основное различие заключается в том, что при всех концентрациях (5–25 ppm NO_2) образцы ММУНТ показывают наибольший отклик (более 20 % в диапазоне исследуемых концентраций), исходный углеродный материал не обладает высоким откликом (менее 15 % при 25 ppm). Дополнительно прослеживается тенденция, показывающая влияние полимера на модифици-

рованный материал: с увеличением количества слоев увеличивается и отклик образцов. При этом все образцы не успевают восстановиться полностью при продувке, однако это не сказывается на последующих стадиях контакта с газом.

Измерения во влажном воздухе показали эффективность полимерных слоев. Исходный углеродный материал и ММУНТ имели практически одинаковый отклик (около 10 % при 25 ppm), но влияние слоев остается неоднозначным. При низких концентрациях 3-слойный и 5-слойный композиты имеют примерно одинаковый отклик при 5 ppm, но далее имеются расхождения, которые могут быть связаны с расслоением композитов во влажном воздухе.

Также наблюдается разное время отклика для сухого и влажных измерений: в среднем, это время не превышает диапазона ± 20 с.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что наряду с химической обработкой углеродных наноматериалов, применение композитов для газовой сенсорики, можно рассматривать, как эффективный способ улучшения характеристики подобных устройств.

Работа была выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки (FSUN-2023-0008).

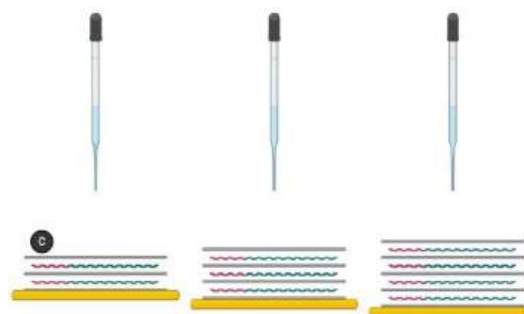


Рис. 1. Схема нанесения слоев

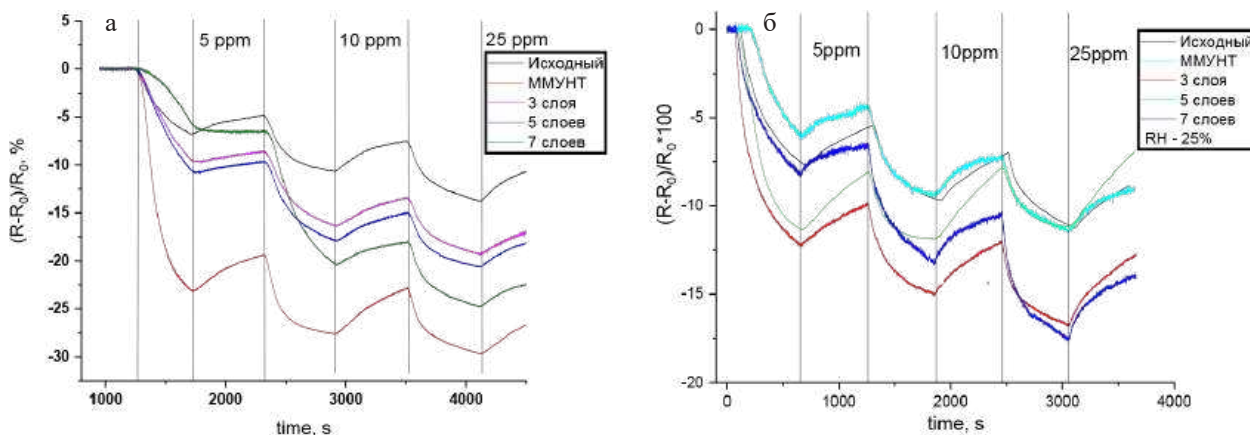


Рис. 2. Отклики сенсоров: а) в сухом воздухе, б) при влажности 25 %

Список литературы

1. Лудин Р.А. Химические свойства неорганических веществ. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
2. Golovakhin V., Kim E.Y., Novgorodtseva O.N., Maksimovskiy E.A., Ukhina A., Ishchenko A.,

Bannov A.G. Treatment of multi-walled carbon nanotubes with dichromic acid: oxidation and appearance of intercalation // Membranes. – 2023. – Vol. 13. – Iss. 8. – Art. 729.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО УПЛОТНЕНИЯ И ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

О. Р. Гордая, А. И. Вершинина, Н. Н. Ерофеева
Научный руководитель – д.ф.-м.н. С. Д. Шандаков

ФГБОУ ВО Кемеровский государственный университет
650000, Россия, г. Кемерово, ул. Красная, 6
mikranscha@mail.ru

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают огромным потенциалом для применения в различных сферах благодаря своим физико-химическим свойствам. На практике зачастую прибегают к созданию макроструктур на их основе, таких как сетки, пленки и волокна. В отличие от индивидуальных ОУНТ волокна имеют более низкие механические и электрические показатели, в частности из-за плохого контакта ОУНТ/пучков ОУНТ между собой в волокне. Поэтому условия изготовления и постобработка волокон ОУНТ имеют большое значение для контроля свойств и дальнейшего применения.

В данной работе для волокон ОУНТ, полученных методом «мокрого вытягивания» [1, 2] из сеток ОУНТ с пропусканием 60 % (при $\lambda = 550$ нм) и длиной пучков нанотрубок 20–40 мкм и диаметрами нанотрубок ~ 1 –2 нм [3, 4], исследовалось влияние механического уплотнения (скручивания) и химической обработки (допирование раствором золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4) на электрические свойства. Скручиванию и допированию подвергались как одинарные волокна, так и 2-х и 3-х прядные волокна, в двух последних случаях два и три волокна скручивались между собой, соответственно. При формировании волокон методом «мокрого вытягивания», суть которого заключается в вытягивании сетки из нанесенного на неё растворителя [1, 2], в качестве растворителя для исходных волокон использовался этанол, а в случае допированных образцов 10 мМ водно-спиртовой раствор HAuCl_4 . Механическое скручивание производилось при помощи

шагового электродвигателя с постоянной скоростью 10 об/мин. Количество оборотов составило 33 и 67 на 1 см длины образца.

Из рисунка 1 зависимости удельной электропроводности от плотности волокон видно, что зависимость имеет линейный характер, при этом удельная электропроводность для допированных волокон примерно в 2,4 раза выше, в сравнении с исходными волокнами при соответствующей плотности волокна. Наибольший эффект уплотнения (400 – 500 кг/м³) получен при скручивании 2-х и 3-х прядных волокон ОУНТ. Кроме того, наблюдается более сильный эффект уплотнения для допированных раствором HAuCl_4 2-х и 3-х прядных волокон в сравнении с соответствующими недопированными волокнами, что вероятно связано с тем фактом, что

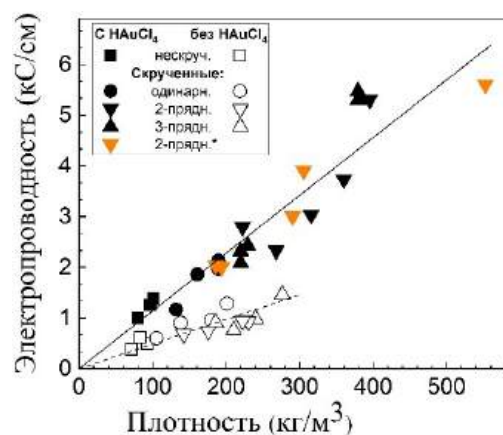


Рис. 1. Зависимость уд. электропроводности от плотности недопированных и допированных волокон (незакрученных и скрученных 1-, 2- и 3-х прядных волокон). Количество оборотов составляло 33 об./см (образец с обозначением «*» – 67 об./см)

допирующий раствор содержал добавку воды (с объемной долей воды 10 %).

Таким образом, показано, что низкая плотность исходных волокон ($\sim 100 \text{ кг/м}^3$) может быть значительно повышена посредством механического уплотнения. Удельная электропроводность возрастает пропорционально плотности

волокон в исследуемом диапазоне $\sim 70\text{--}550 \text{ кг/м}^3$ в независимости от условий скручивания недопированных и допированных волокон.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2024-0005).

Список литературы

1. Zhilyaeva M.A. et al. // *Carbon*. – 2019. – Vol. 150. – P. 69–75.
2. Shandakov S.D. et al. // *Mater. Sci. Eng. B*. – 2021. – Vol. 269. – P. 115178.
3. Moisala A. et al. // *Carbon*. – 2005. – Vol. 43. – P. 2066–2074.
4. Moisala A. et al. // *Chem. Eng. Sci.* – 2006. – Vol. 61. – P. 4393–4402.

НОВЫЙ ПОДХОД К ПОВЕРХНОСТНОМУ МОДИФИЦИРОВАНИЮ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНКЕТОНА И СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

С. И. Горенинский^{1,2}, И. О. Акимченко¹, А. О. Воробьев¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
sig1@tpu.ru

²Институт биоорганической химии РАН

Создание персонифицированных имплантатов для восстановления костной ткани является актуальной задачей медицинского материаловедения. Перспективным подходом для создания подобных имплантатов является метод послойного наплавления (FDM 3D-печати), позволяющий создать пористые полимерные структуры с необходимой архитектурой (пористостью, геометрическими размерами) [1]. Однако полимерные материалы, используемые для создания подобных изделий, зачастую являются биологически инертными и, в частности, не обеспечивают достаточную интеграцию с тканями пациента на ранних сроках имплантации. Объектом настоящего исследования стали поверхности на основе термопластичных полимеров (полиэфиркетонкетона (ПЭКК) и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом (ПВДФ-ТеФЭ)), обладающих высокими прочностными характеристиками. В рамках проведенных работ предложен новый подход, основанный на набухании поверхности полимерных изделий с последующим захватом модифицирующего агента. В качестве модифицирующего агента был выбран гидроксиапатит (ГАП), неорганический компонент костной ткани, обладающий высокой биосовместимостью [2].

Модифицирование поверхности ПЭКК проводили в два этапа. На первом поверхность полимера обрабатывали парами 1,1,1,3,3,3-гексафторпропан-2-ола. Затем обработанный образец помещали в суспензию ГАП в воде. Продемонстрирована иммобилизация частиц ГАП на поверхности ПЭКК (Рисунок 1, а). Максимальное содержание кальция и фосфора (основных компонентов ГАП) на поверхности ПЭКК составило $1,8 \pm 0,6$ и $1,0 \pm 0,3$ мас. %. Показана лучшая адгезия стволовых клеток к модифицированным поверхностям на основе ПЭКК.

Для поверхностей на основе ВДФ-ТеФЭ иммобилизацию ГАП проводили в один этап. Для этого, образцы помещали в суспензию ГАП в смеси ацетона и воды. Иммобилизация частиц ГАП на поверхности ПВДФ-ТеФЭ, также, показана визуально (Рисунок 1, б). Максимальное содержание кальция и фосфора на поверхности ПВДФ-ТеФЭ составило $19,8 \pm 1,8$ и $7,7 \pm 0,4$ мас. %. Модифицированные поверхности ПВДФ-ТеФЭ также обеспечили улучшенную адгезию стволовых клеток.

Таким образом, предложен новый метод поверхностного модифицирования поверхностей на основе полиэфиркетонкетона и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом. В от-

личие от применяемых на сегодняшний день подходов к нанесению кальций-фосфатных покрытий на поверхность полимерных имплантов (магнетронного и лазерного распыления), предложенный метод реализуем с применением стандартного лабораторного оборудования.

Дальнейшие работы будут посвящены исследованию возможности модифицирования пористых полимерных структур, изготовленных методом послойного наплавления.

Работы поддержаны Российским научным фондом (проект № 24-23-00467).

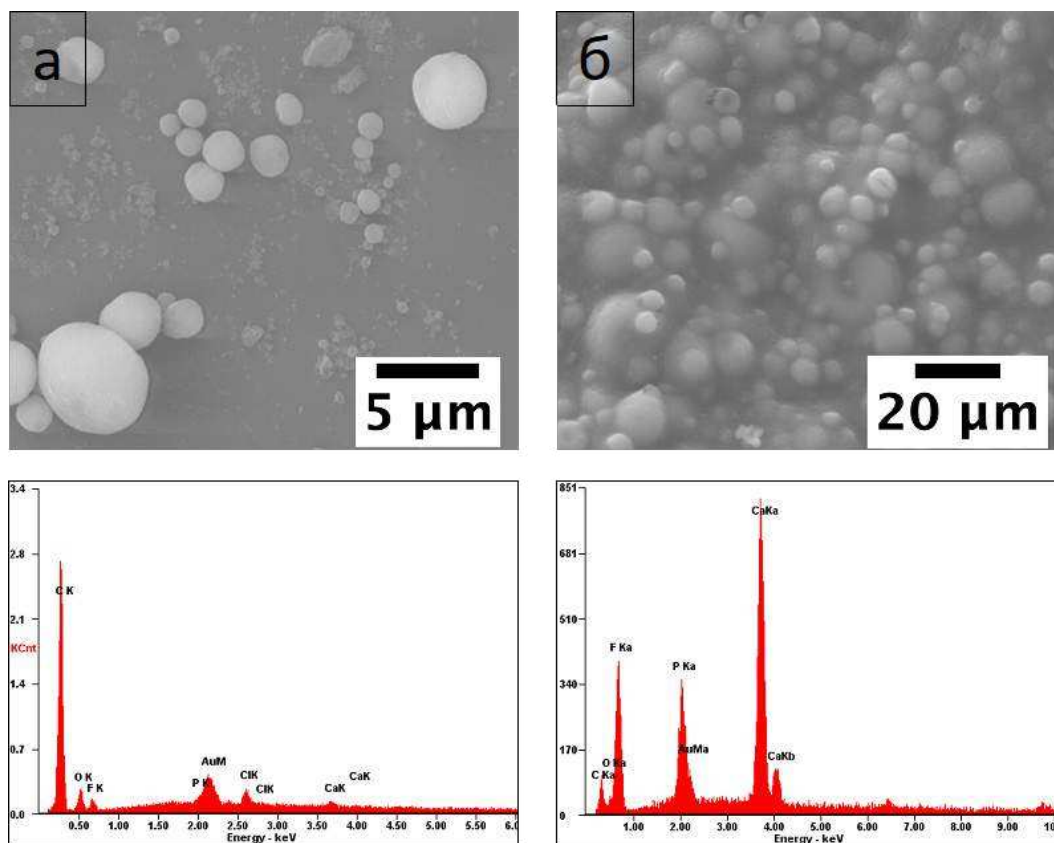


Рис. 1. Имобилизованные частицы ГАП на поверхностях на основе ПЭКК (а) и ПВДФ-ТеФЭ (б) и ЭДС спектры соответствующих образцов

Список литературы

1. Jeffrey Zoltan, Diana Popescu & Seyed Hamid Reza Sanei // *Expert Review of Medical Devices*. – 2023. – V. 20. – № 3. – P. 233–244.
2. LeGeros R.Z. // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108. – P. 4742–4753.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ГИБРИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНАТА ЦИНКА

А. И. Горшкова¹, А. Г. Нугманова²

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. М. А. Калинина

¹МГУ им. М. В. Ломоносова, ФФХИ

119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51

²ИФХЭ РАН

119071, Россия, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4

anhen.gor@mail.ru

Разработка новых экологичных и доступных материалов, способных инициировать химические процессы под действием солнечного света, является приоритетной задачей для современной науки в области супрамолекулярной, коллоидной и физической химии, материаловедения и нанотехнологии.

Одними из наиболее перспективных материалов для фотокатализа являются гибридные материалы, которые способны проявлять синергию свойств за счет интеграции органических и неорганических компонентов в единую структуру, что обеспечивает их высокую фотокаталитическую активность.

В качестве органического компонента могут использоваться фталоцианины, обладающие целым рядом привлекательных свойств: высокая степень экстинкции, устойчивость к воздействию света и фотокаталитическая активность. Оксид графена является перспективным компонентом для гибридного фотокатализатора, так как наличие кислородсодержащих групп, в частности карбоксильных, и планарная геометрия способствуют интеграции с органическим компонентом гибридного фотокатализатора, а оптическая прозрачность и низкий уровень Ферми обеспечат высокую фотокаталитическую активность получаемого материала.

Оксид графена (ОГ) синтезировали из графитовой пудры с помощью модифицированного метода Хаммерса [1]. Получение однослойных частиц ОГ и его состав подтвердили методами атомно-силовой микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. В качестве фотоактивного компонента был выбран цинковый

комплекс 2,3,9,10,16,17,23,24-окта[(3,5-бискарбоксилат натрия) фенокси] фталоцианината (ZnPc_{16}), обладающий фотокаталитической активностью и способностью к генерации синглетного кислорода [2]. Для синтеза гибридных систем на основе ОГ и ZnPc_{16} был применен метод гидротермального синтеза и синтеза в эмульсии Пикеринга.

С помощью СЭМ и ПРД изучена морфология полученной гибридной системы, а также структура полученных материалов. Данные флуоресцентной микроскопии подтвердили успешную интеграцию ZnPc_{16} с нанолитами ОГ. Согласно данным УФ-видимой спектрофотометрии установлено, что система, полученная прямой интеграцией ZnPc_{16} в неорганическую матрицу, не устойчива и не проявляет фотокаталитическую активность. В то время как гибридный материал, полученный за счет координационных связей между компонентами с использованием ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$), в качестве связующего металлокластера, способен проявлять фотокаталитическую активность в реакциях окислительной фотодеградаций таких органических субстратов, как: родамин 6G, 1,5-дигидроксинафталин, 1,4-нитрофенол.

Полученные результаты подтверждают, что метод нековалентной сборки гибридного материала, с использованием металлокластера в качестве связующего компонента, позволяет получить более стабильные и эффективные фотокатализаторы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 23-73-00095.

Список литературы

1. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // *J Am Chem Soc.* – 1958. – Vol. 80. – № 6. – P. 1339.
2. Liu W., Jensen T.J., Fronczek F.R. et al. Synthesis and cellular studies of nonaggregated water-soluble phthalocyanines // *Journal of Medicinal Chemistry.* – 2005. – V. 48. – № 4. – P. 1033–1041. – <https://doi.org/10.1021/jm049375b>.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КЕРАМИКИ B_4C-MeB_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА

Т. С. Гудыма, Д. В. Дик

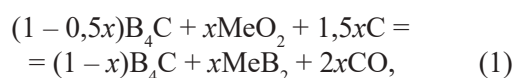
Научный руководитель – д.т.н., профессор Ю. Л. Крутский

Новосибирский государственный технический университет
gudymatan@mail.ru

Карбид бора B_4C представляет собой перспективный материал для изготовления керамики благодаря комбинации таких свойств как низкая плотность и высокая твердость [1]. Благодаря тому, что материал содержит большое количество атомов бора, способных поглощать тепловые нейтроны, его активно используют в системе управления атомных реакторов [2]. К недостаткам карбидоборной керамики можно отнести ее плохую спекаемость и склонность к растрескиванию. Одним из способов решения указанных проблем является добавление диборидов переходных металлов, таких как ZrB_2 и CrB_2 [3–5].

Целью данной работы являлось исследование возможности использования нановолокнистого углерода для синтеза керамики B_4C-ZrB_2 и B_4C-CrB_2 методом карбидоборного восстановления оксидов циркония и хрома. В качестве метода компактирования было выбрано горячее прессование. Максимальная температура прессования составляла 2000 °С при давлении 25 МПа. Время выдержки при максимальных параметрах составляло 10 мин. Содержание диборидов в образцах керамики находилось в диапазоне 10–20 мол. %.

В качестве реагентов использовали карбид бора, соответствующие оксиды переходных металлов и нановолокнистый углерод. Карбидоборный синтез протекал в соответствии с реакцией:



где x – мольная доля соответствующего диборида.

В реакциях карбидоборного восстановления в качестве источника углерода чаще всего применяют сажу, реже органические соединения, такие как глюкоза и сахароза. Интересным направлением исследований является проведение синтеза с использованием реагентов с развитой удельной поверхностью, например, нановолокнистого углерода ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$). Эксперименты проводили несколькими способами. В способе 1 сначала осуществляли синтез порошковых смесей в индукционной печи, а затем проводили компактирование продуктов реакции. В способе 2 синтез и компактирование было совмещено.

Микроструктурный анализ показал, что при протекании реакции синтеза одновременно с процессом прессования, в керамике B_4C-ZrB_2 и B_4C-CrB_2 формируются мелкокристаллические зерна диборидов циркония и хрома. Средний размер зерен фазы диборидов составлял около 1 мкм. Однако, для керамики, содержащей в качестве добавки ZrB_2 , было характерно наличие



Рис. 1. Микроструктура композиционной керамики $B_4C - 10 \text{ мол. \% } ZrB_2$

относительно крупных агрегатов (рис. 1). При этом в образцах, изготовленных прессованием заранее синтезированных смесей, наблюдалось наличие зерен со средним размером до 1,5 мкм.

Относительная плотность образцов керамики, изготовленной со смещением синтеза и прессования, превышала 99 %, в то время как для чистого карбида бора это значение составило

98 %. Трещиностойкость керамики, содержащей добавки диборидов, возрастала более чем на 20 %. Микротвердость композиционной керамики превышала 34 МПа.

Работа выполнена при финансовой поддержке госзадания Минобрнауки (код FSUN-2023-0008).

Список литературы

1. Wu C., Li Y.K., Wan C.L. *Reactive-sintering B₄C matrix composite for armor applications* // *Rare Met.* – 2020. – V. 39. – № 5. – P. 529–544.
2. Shon I.J. // *Ceram. Int.* – 2016. – Vol. 42. – № 16. – P. 19406–19412.
3. Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Maksimovskiy E.A., Cherkasova N.Y., Lapekin N.I., Larina T.V. // *Powder Metall. Functional Coat.* – 2023. – V. 17. – № 2. – P. 35–45.
4. He R., Jing L., Qu Z., Zhou Z., Ai S., Kai W. // *Mater. Des.* – 2015. – V. 71. – P. 56–61.
5. Gudyma T.S., Krutskii Yu.L., Maksimovskiy E.A., Cherkasova N.Y., Lapekin N.I., Larina T.V. // *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya*. – 2023. – V. 17. – № 2. – P. 35–45.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА ИЗ БОРОГИПСА НА СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

С. Н. Данилова¹, П. Н. Тарасова¹, С. Б. Ярусова²,
Ю. В. Капитонова¹, В. Н. Осипова¹, П. С. Гордиенко²
Научный руководитель – д.т.н., профессор А. А. Охлопкова

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М. К. Аммосова
Россия, г. Якутск

²Институт химии ДО РАН
Россия, г. Владивосток

При изготовлении деталей узлов трения для автотранспорта и техники необходимо учитывать ряд факторов, которые в основном определяются выбором материала, отличающегося уникальными триботехническими характеристиками. Для изготовления материалов триботехнического назначения наиболее предпочтительным является политетрафторэтилен (ПТФЭ). Известно, что ПТФЭ имеет низкую износостойкость, вследствие чего матрицу необходимо модифицировать добавлением наполнителей. Для армирования матрицы ПТФЭ предпочтительнее использовать игольчатые или волокнистые частицы. Примечательно, что волластонит, имея игольчатую форму частиц, может эффективно армировать полимер, в результате чего его используют в качестве наполнителя в изготовлении полимерных композиционных материалов (ПКМ). Применение волластонита в композиционных материалах позволяет уве-

личить прочностные показатели полимерных композитов за счет повышения работы разрушения и торможения распространения трещины на границе волокон с матрицей. В данной работе в качестве армирующего наполнителя для ПТФЭ был использован волластонит, представляющий собой продукт обжига гидросиликата кальция, синтезированного гидротермальным методом из борогипса в щелочной среде.

В качестве полимерной матрицы был использован политетрафторэтилен марки ПН-90 (Россия, ГОСТ 10007-80). Волластонит был синтезирован в автоклаве Parr Instrument 4848 (USA) при температуре 220 °С в течение 3 ч, с последующим обжигом осадка в интервале температур 900–1000 °С в течение 1 ч. В качестве исходных компонентов для синтеза волластонита использовался борогипс из шламохранилища горно-химического комбината «Бор» (г. Дальнегорск) и раствор гидроксида калия марки «ч.д.а».

Компоненты смешивали в стехиометрическом соотношении.

Композиты для исследований изготавливали методом холодного прессования. Физико-механические характеристики композитов исследовали на машине “Shimadzu AGS-J” (Япония). Трибологические свойства ПКМ определяли на трибометре CETR UMT-3 (США). Структурные исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-7800F Jeol (Япония) и на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия). Удельную поверхность волластонита определяли на анализаторе Quantachrome NOVAtouch LX (США), а плотность порошков – пикнометрическим методом.

Рентгенофазовый анализ продукта обжига выявил формирование волластонита триклинной модификации и ангидрида. Волластонит формирует агломераты из игольчатых частиц с диаметром ~ от 190 до 229 нм и длиной ~ от 1 до 8 мкм. Удельная поверхность продукта синтеза составляет 4,5 м²/г, а плотность – 3,06 г/см³.

Было установлено, что введение волластонита в полимерную матрицу сопровождается снижением деформационно-прочностных характеристик композита. Так, отмечено умень-

шение значений относительного удлинения при разрыве в 45 раз и предела прочности при растяжении на 70 % по сравнению с исходным ПТФЭ. Тем не менее, добавление 20 мас. % волластонита в ПТФЭ сопровождается повышением модуля упругости на 90 % и прочности при сжатии при 10 % и 25 % деформации на 60 % и 30 %, соответственно. Трибологические исследования свидетельствуют о положительном эффекте волластонита, введение которого в матрицу способствует снижению скорости массового изнашивания в 345 раз.

Таким образом, установлено, что композиционные материалы, модифицированные волластонитом, характеризуются повышенной износостойкостью относительно исходного ПТФЭ, при некотором снижении показателей деформационно-прочностных характеристик. В то же время, с ростом содержания наполнителей наблюдается увеличение модуля упругости и прочности при сжатии композита, что свидетельствует о повышении жесткости ПКМ и нагрузочной способности за счет механического сцепления матрицы с кончиками игольчатых частиц волластонита.

ДИЗАЙН ПЛАЗМОН-АКТИВНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПЭТ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОНТАМИНАНТОВ

Е. В. Деревянкина, А. Горбунова, Д. А. Коголев

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

evd25@tpu.ru

Функциональный апсайклинг – это процесс преобразования полимерных отходов в новые продукты или материалы с улучшенными свойствами и высокой добавленной стоимостью. Одним из наиболее распространенных полимеров, загрязняющих окружающую среду является полиэтилентерефталат (ПЭТ). Переработка использованных ПЭТ изделий в новые продукты не только уменьшает количество отходов, но и снижает потребность в производстве новых материалов, что в свою очередь сокращает потребление энергии и ресурсов. Этот подход поддерживает принципы устойчивого развития и способствует созданию замкнутого круга потребления и переработки материалов [1].

Функциональная переработка является особенно перспективной для получения новых фотокаталитических материалов. Так, ранее нашей научной группой был разработан метод получения гибридных материалов с высокой фотокаталитической активностью, представляющих собой металл-органический каркас UiO-66 с внедренными плазмон-активными наночастицами [2]. Таким образом, нашей задачей являлась разработка концептуально новых подходов к получению 2D-материалов на основе ПЭТ с фотокаталитическими свойствами.

С помощью функционального апсайклинга нами был получен новый плазмон-активный материал PET@UiO-66xAuNPs, содержащим на-

ночастицы золота в качестве плазмон-активного элемента (рисунок 1).

Формирование наночастиц на поверхности материала (рисунок 2А) подтверждали с помощью УФ-вид спектроскопии (рисунок 2Б), по результатам которой видно образование пика плазмонного резонанса, что обуславливает фотокаталитическую активность полученного материала.

Данный материал использовался в качестве катализатора фотокаталитического разложения

органического красителя – метиленового синего. В результате облучения раствора с помещенной в него пластинки лазером с длиной волны 530 нм, что соответствует области возбуждения плазмонного резонанса, через 24 часа удалось разложить 70 % красителя.

Таким образом, данный метод позволяет получать перспективные фотокатализаторы на основе отходов ПЭТ для разложения красителей и лекарственных средств во избежание их попадания в окружающую среду.

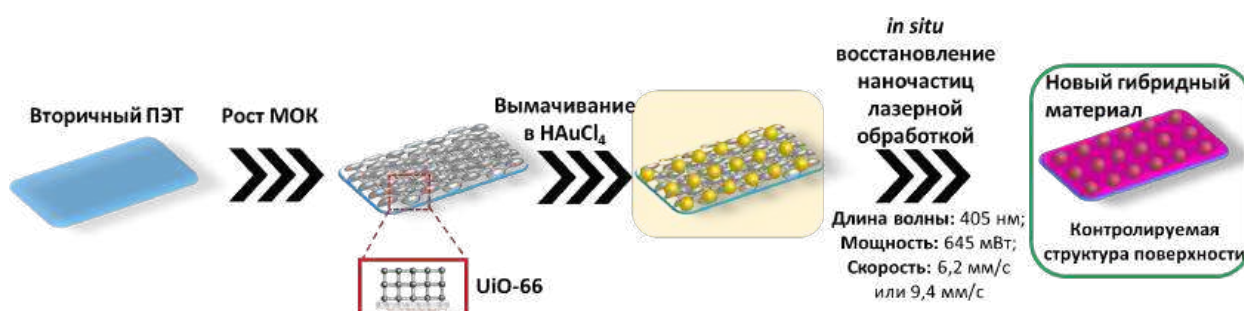


Рис. 1. Схема получения $UiO-66xAuNPs$ на поверхности ПЭТ

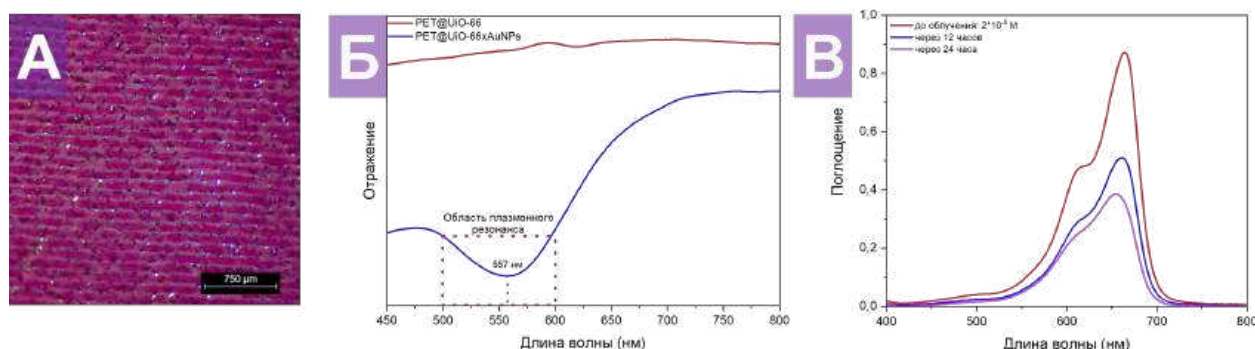


Рис. 2. Оптическое изображение материала после лазерной обработки (А), УФ-вид спектры материалов без образования наночастиц и с наночастицами на поверхности (Б), УФ-вид спектры красителя метиленового синего в результате фотокаталитического разложения с использованием полученного материала (В)

Список литературы

1. Guselnikova O., Postnikov P. et al // Chem Soc Rev. – 2023. – 52. – 14. – P. 4755–4832.
2. Semyonov O., Postnikov P. et al // Chemical Engineering Journal. – 2022. – 431. – 4. – P. 133450.

ВЛИЯНИЕ НАНОВОЛОКОН Al_2O_3 НА ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ MgAl_2O_4

Д. Е. Деулина, И. Н. Шевченко, В. Д. Пайгин

Научный руководитель – д.т.н., профессор ОМ ИШНПТ О. Л. Хасанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

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

ded5@tpu.ru

Оптические керамические материалы на основе оксидных соединений, таких как алюмомагнелиевая шпинель (MgAl_2O_4 ; MAS) являются перспективным объектом для исследований [1]. Это обусловлено рядом их свойств: высокие оптические и механические характеристики, высокая термическая стойкость и химическая стабильность. Прозрачная MAS керамика является перспективным материалом для применения в оптическом приборостроении, аэрокосмической и лазерной технике [1, 2].

Актуальной, с позиции практического применения, является задача повышения физико-механических характеристик прозрачной MAS керамики. Решить указанную задачу возможно при помощи армирующих добавок. В работах [3] для этих целей использовали нитрид кремния. На наш взгляд, перспективной армирующей добавкой являются волокна оксида алюминия [4].

В данной работе проведено электроимпульсное плазменное спекание MAS-керамики и изучено влияние добавки нановолокон оксида алюминия (Al_2O_3) на процесс консолидации при спекании.

Для изготовления керамики были использованы: коммерческий нанопорошок MAS (Baikowski, Франция) и коммерческие нановолокна Al_2O_3 (OCSiAl, Люксембург). Изготовление керамики проводили методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС).

На рисунке 1 представлена закономерность уплотнения исследуемого материала на основе MAS, в процессе электроимпульсного плазменного спекания, максимальная температура которого составила 1400 °С.

Для образца без добавки нановолокон Al_2O_3 в диапазоне температур от 600 до 850 °С на начальном этапе нагрева процессы усадки протекают с низкой интенсивностью. В диапазоне температур от 1000 до 1200 °С интенсивность процессов усадки возрастает. При достижении температуры 1400 °С и на стадии изотермиче-

ской выдержки интенсивность процессов усадки замедляется.

Добавка нановолокон Al_2O_3 в количестве 0,01 об. % не оказывает значительного влияния на процесс интенсивной усадки. Исследование интервалов температур интенсивной усадки показало, что приведенные значения не выходят за пределы погрешности измерения метода. Содержание нановолокон оксида алюминия от 0,1 до 10 об. % способствует снижению температур интенсивной усадки (таблица 1).

В таблице 1 представлены значения относительной усадки на момент изотермической вы-

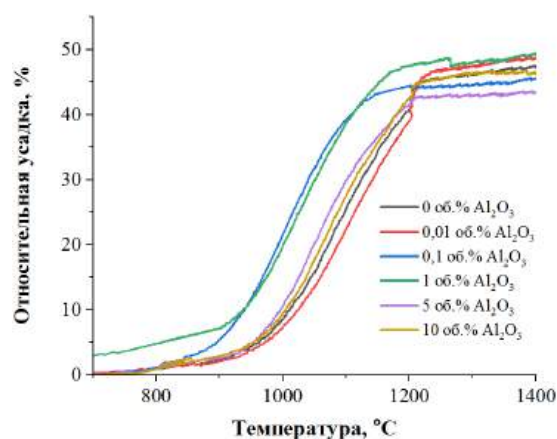


Рис. 1. Динамика относительной усадки образцов в процессе электроимпульсного плазменного спекания

Таблица 1. Значения относительной усадки на момент изотермической выдержки и относительной плотности

Содержание Al_2O_3 , об. %	Диапазоне температур интенсивной усадки, °С	Относительная усадка, %	$\rho_{\text{отн}}$, %
0	1000–1200	47,5	96,5
0,01	1010–1204	48,5	96,6
0,1	925–1145	45,4	96,1
1	915–1170	49,3	98,3
5	966–1200	43,2	98,1
10	970–1203	46,4	98,7

держки при температуре 1400 °С и относительная плотность полученных образцов.

В работе изучено влияние нановолокон оксида алюминия на процесс ЭИПС MAS-керамики. Установлено, что добавление 1 об. % нановолокон позволяет интенсифицировать процесс

усадки и увеличить значение относительной усадки после остывания на 2,5 % по сравнению с образцом без добавления нановолокон Al_2O_3 .

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-73-01241 на оборудование ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Shi Z. et al. // *Mater. Des.* – 2020. – V. 193. – P. 108858.
2. Kato T. et al. // *Opt. Mater.* – 2020. – V. 106. – P. 110028.
3. Nassajpour-Esfahani A.H. et al. // *J. Alloys Compd.* – 2020. – V. 830. – P. 154588.
4. Толкачев О.С. и др. // *Конструкции из композиционных материалов.* – 2019. – Т. 155. – С. 30–36.

КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ НЕЙРОИНТЕРФЕЙСОВ

Е. М. Догадина, М. И. Фаткуллин, К. С. Бразовский,
Е. В. Плотников, Е. С. Шеремет, Р. Д. Родригес
Научный руководитель – PhD, профессор Р. Д. Родригес

НИИ ТПУ

63405, Россия, г. Томск, проспект Ленина, д. 30
elizavetadogadina@gmail.com

Лечение нейродегенеративных заболеваний, хронической боли или восстановление функций органов может становиться более успешным с началом использования нейроинтерфейсов [1]. Нейронный интерфейс представляет собой систему, которая способна считывать и записывать сигналы от нервной системы и электрически стимулировать заданные области. Для успешной работы такой системы необходимо создать механически и электрохимически стабильные электроды, которые не вызывают воспалительных реакций [2]. Анализ современных исследований в этой области указывает на то, что использование восстановленного оксида графена (вОГ) в качестве материала для нейроинтерфейсов обещает быть перспективным, поскольку он обладает необходимыми характеристиками, такими как хорошая проводимость, электрохимическая и импульсная стабильность и механической прочность [3, 4].

В ходе исследования были созданы и изучены гибкие биоэлектроды, на основе вОГ, интегрированного лазером в полимерную подложку из полиэтилентерефталата (ПЭТ) для нейроинтерфейсов. Эти биоэлектроды прошли тести-

рование на электрохимическую стабильность в растворе, имитирующем физиологическую среду человеческого организма. Успешный эксперимент по электрической стимуляции нейробластом человека подтвердил возможность использования электродов из вОГ в качестве нейроинтерфейсов. Эти электроды также могут быть применены для регистрации сигналов с клеток.

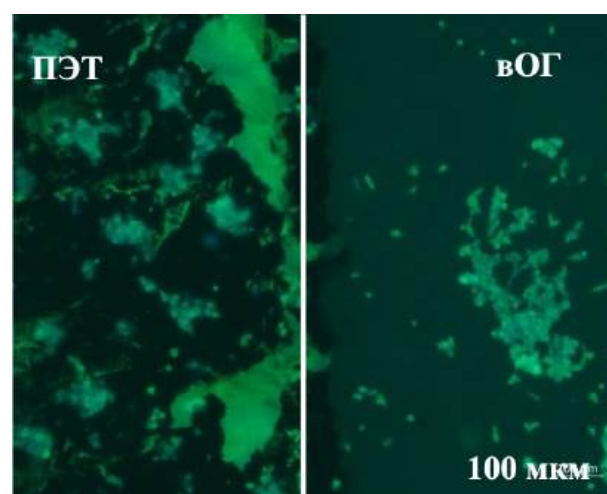


Рис. 1. Колонии клеток-нейробластов на границе ПЭТ/вОГ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 22-12-20027 и администрации Томской области,

«Электронные компоненты на основе лазерной интеграции для биосовместимых/биоразлагаемых гибких электронных устройств».

Список литературы

1. Dougherty D.D. // *The Psychiatric clinics of North America*. – 2018. – Vol. 41. – P. 385–394.
2. Singhal N.S., Adam L. Numis et al. // *Epilepsy Behavior Case Report*. – 2018. – Vol. 10. – P. 21–24.
3. Lawal A.T. // *Biosens. Bioelectron.* – Vol. 106. – P. 149–178. – May 2018.
4. Zhu J. et al // *Biosens. Bioelectron.* – Vol. 193. – P. 113606. – Dec. 2021.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИНГИБИРОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ СТРУКТУР, ПОЛУЧАЕМЫХ ЛАЗЕРНО- ИНДУЦИРОВАННЫМ ОСАЖДЕНИЕМ МЕДИ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Е. А. Ёлтышева, Д. А. Синев

Научный руководитель – к.т.н., н.с. Д. А. Синев

Университет ИТМО

Россия, Санкт-Петербург

e.a.elytsheva@itmo.ru

Метод лазерно-индуцированного осаждения металлов из растворов позволяет эффективно создавать токопроводящие структуры заданной геометрии на жестких и гибких диэлектрических подложках. Ранее была показана эффективность использования глубоких эвтектических растворителей (DES) для данного метода, что позволило достичь лучшей адгезии металла к подложке и увеличить скорость обработки до 10 мм/с [1–3]. Особый интерес представляет осаждение на стеклотекстолит, так как он является основой современных печатных плат, создание морфологии которых многостадийное и длительное.

Ранее была показана возможность осаждения на стеклотекстолит, однако полученные структуры быстро окислялись на воздухе, что приводит к снижению проводимости и затрудняет использование технологии на реальном производстве. Быстрое окисление может быть связано с высокой пористостью структуры, а также высокими температурами во время лазерной обработки. Для решения проблемы быстрого окисления структур в настоящем докладе было предложено использовать бескислородную среду во время осаждения.

В настоящей работе для реализации метода была использована технологическая установка МиниМаркер 2 на базе импульсного волоконного Yb-лазера с длиной волны 1070 нм. Опти-

мальные режимы обработки были подобраны путём варьирования регулируемых параметров лазерного воздействия. Для снижения окислительных процессов в полученных структурах, приводящих к снижению проводимости, было предложено осаждение в атмосфере аргона. Также для упрощения установки было предложено осаждение в растворе глицерина. Выбор обусловлен практически нулевым поглощением глицерина на используемой длине волны [4], а также низкой растворимостью DES. Характеристики полученных структур были исследованы методом оптической, электронной (SEM) и атомно-силовой микроскопии (ACM). Анализ химического состава осадка был проведён с применением энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

В настоящей работе была показана возможность снижения окисления медных структур, полученных методом лазерно-индуцированного осаждения из эвтектических растворителей, путём осаждения в бескислородной среде. Составленная для воздуха карта режимов была оптимизирована под исследуемые среды. Были сделаны выводы о структуре, химическом составе и сопротивлении полученных структур, на основе чего сделан вывод об оптимальной среде для осаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-73-10103). Коллектив авторов благодарит Научный парк СПбГУ за помощь в проведении SEM, EDX и ACM, а именно Междисциплинарный ресурсный центр по направлению «Нанотехнологии», ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы ис-

следования» и «Оптические и лазерные методы исследования вещества». Коллектив авторов благодарит ООО «Лазерный центр» за помощь в проведении экспериментов в среде аргона, И. И. Тумкина, Е. М. Хайруллин и Е. А. Авилову за ценные обсуждения.

Список литературы

1. Shishov A. et al. High rate laser deposition of conductive copper microstructures from deep eutectic solvents // *Chemical Communications*. – 2019. – V. 55. – № 65. – P. 9626–9628.
2. Shestakov D., Khairullina E., Shishov A., Khubezhov S., Makarov S., Tumkin I., Logunov L. Picosecond laser writing of highly conductive copper micro-contacts from deep eutectic solvents. *Optics & Laser Technology*. – 2023. – 167. – 109777.
3. Avilova E.A. et al. Direct laser writing of copper micropatterns from deep eutectic solvents using pulsed near-IR radiation // *Nanomaterials*. – 2022. – V. 12. – № 7. – P. 1127.
4. Izutsu K.I., Hiyama Y., Yomota C., Kawanishi T. Near-infrared analysis of hydrogen-bonding in glass-and rubber-state amorphous saccharide solids. *AAPS PharmSciTech*. – 2009. – 10. – 524–529.

ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В. А. Ермаков^{1,2}, В. А. Кузнецов^{1,2}, Д. И. Фролов^{1,2}, Б. Ч. Холхоев³, В. Ф. Бурдуковский³
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
vova.ermakov111@gmail.com

В последнее время для гибкой электроники все активнее разрабатываются новые полимерные композиты на основе диэлектрических полимеров с электропроводящей фазой. Однако, подавляющее большинство полимерных композитов сохраняет рабочие свойства в довольно узком диапазоне температур, поскольку большинство полимеров при охлаждении становятся хрупкими, а при нагревании – размягчаются.

Для получения электропроводящих композитов на основе диэлектрических полимеров рекомендовавшим себя методом является добавление электропроводящей фазы в полимерную матрицу, что в свою очередь улучшает механические свойства разработанных композитов по отношению к исходным полимерным матрицам.

Это возможно благодаря взаимодействию наполнителей с матрицей. Наиболее подходящими наполнителями для создания электропроводящих композитов являются углеродные наноструктурированные частицы, например, углеродные нанотрубки благодаря их высокому аспектно-му отношению и хорошей диспергируемости в растворах полимеров. Одним из перспективных полимеров с хорошими термомеханическими характеристиками для использования в качестве матрицы таких композитов является полибензимидазол [1, 2]. Полимерные композиционные материалы являются перспективными для использования в сенсорной электронике.

В настоящей работе представлено исследование температурных зависимостей термоэ-

лектрических параметров образцов гибких высокотемпературных полимерных композитов, в которых в качестве полимерной матрицы выступает поли-2,2'-(п-оксидифенилен)-5,5'-дибензимидазол (ОПБИ), а в качестве электропроводящей фазы – одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). ОУНТ использовали коммерческие (ОСИА, Россия). Содержание проводящей фазы составляло от 1 до 5 % (масс.). Для получения композитов дисперсии ОУНТ в растворе полибензимидазола в N-метил-2-пирролидоне подвергали ультразвуковой обработкой по методике, представленной в работе [3].

Экспериментальные образцы вырезались из пленок композитов в виде полосок размером 2×8 мм с толщиной 40 мкм. Коэффициент термоЭДС измерялся дифференциальным методом, подробности метода описаны в [4]. Для создания градиента температур использовался терморезистор типа Pt1000. Электросопротивление измерялось четырехконтактным методом с ис-

пользованием вольтметров типа Keithley 2010 и источника питания типа

АКИП-1142/3. Электрические контакты были выполнены с помощью серебряной пасты ЕРО-ТЕК Н20Е. Использовались нихросил-ни-силовые термопары, в качестве подводящих проводников использовались медная и серебряная проволоки. В рамках работы исследованы температурные зависимости электросопротивления и коэффициента термоЭДС в диапазоне температур от 77 до 573 К для образцов композитов с различным содержанием ОУНТ. Показано влияние высокотемпературных отжигов образцов композитов в условиях высокого вакуума на величину и знак коэффициента термоЭДС. Полученные результаты имеют принципиальное значение для дальнейших исследований композитов ОПБИ-ОУНТ с целью определения перспектив практического применения таких композитов в приложениях сенсорной электроники.

Список литературы

1. Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch., Tkachev E.N., Buinov A.S., Burdukovskii V.F. // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2023. – Vol. 68. – P. 221–226.
2. Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch., Gerasimov E.Yu., Burdukovskii V.F. // *Journal of Structural Chemistry*. – 2023. – Vol. 64. – P. 1212–1219.
3. Kuznetsov V.A., Lavrov A.N., Kholkhoev B.Ch., Makotchenko V.G., Tkachev E.N., Burdukovskii V.F., Romanenko A.I. // *Journal of Contemporary Physics*. – 2020. – Vol. 55. – № 1. – P. 57–62.
4. Бурков А.Т., Федотов А.И., Касьянов А.А., Пантелеев Р.И., Накама Т. // *Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики*. – 2015. – Т. 15. – № 2. – С. 173–195.

ЧАСТОТНЫЙ АНАЛИЗ КАРБЕНИЗИРОВАННОГО МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКОГО КАРКАСА Ni-BDC НА ПОВЕРХНОСТИ ПЭТ

Ю. С. Журавлёв, Е. А. Курцевич, Д. А. Коголев

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

ysz7@tpu.ru

Использование полимерных отходов для применения их в качестве сырья актуально для создания токопроводящих материалов [1]. Одним из перспективных подходов для их получения является карбонизация метал-органических каркасов с образованием проводящих графеновых наноструктур [2].

На основе разработок нашей научной группы [2], нами предложен дизайн резистивного

четырёхполюсника (Рисунок 1) на основе ПЭТ с выращенным на нём Ni-BDC. Карбонизация проводилась с использованием лазера по паттерну, представленному на Рисунке 1 для подключения щупов осциллографа к входу и выходу цепи. Изучение входных и выходных параметров позволяет выявить токопроводящие характеристики данного материала. Используя эти данные, можно определить коэффициент пе-

редачи, необходимый для оценки частотного интервала и перепада между полосой пропускания и полосой подавления.

Данный материал будет применяться в схемах с интегральными микросхемами логики, которые используют низкое напряжение, так как с этими микросхемами можно проверить работоспособность платы без технологических затруднений.

Полученные материалы были исследованы на частотные свойства с помощью осциллографа (Рисунок 2).

На образцы было подано напряжение 10 В постоянного тока, треугольные, прямоугольные

и синусоидальные формы сигналов при напряжении 5 В и частотах в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц (Рисунок 2А). По результатам исследований данный материал сохраняет форму сигнала при частотах от 50 кГц до 190–200 кГц при синусоидальной форме сигнала, сигнал на осциллографе становится амплитудно-модулированным (Рисунок 2Б). На высоких частотах сигнал кратко уменьшается, не передаёт и не сохраняет начальных параметров (Рисунок 2В). Прямоугольный и треугольный сигналы не изменяют форму до 800 кГц. Из этого следует, что данный материал можно применять в маломощных цепях с низким напряжением и на частотах до 55 кГц.

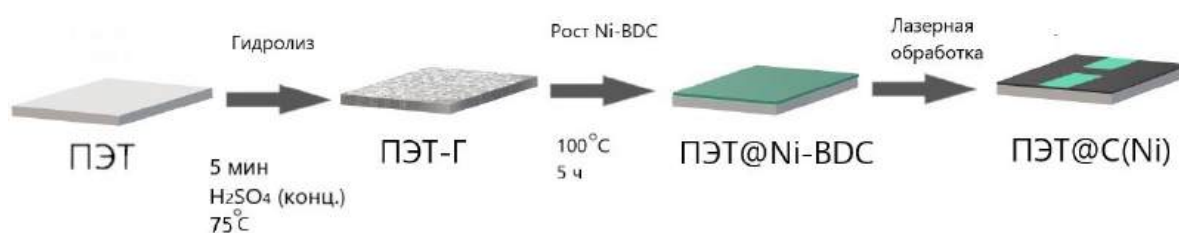


Рис. 1. Схема получения резистивного четырёхполюсника на ПЭТ

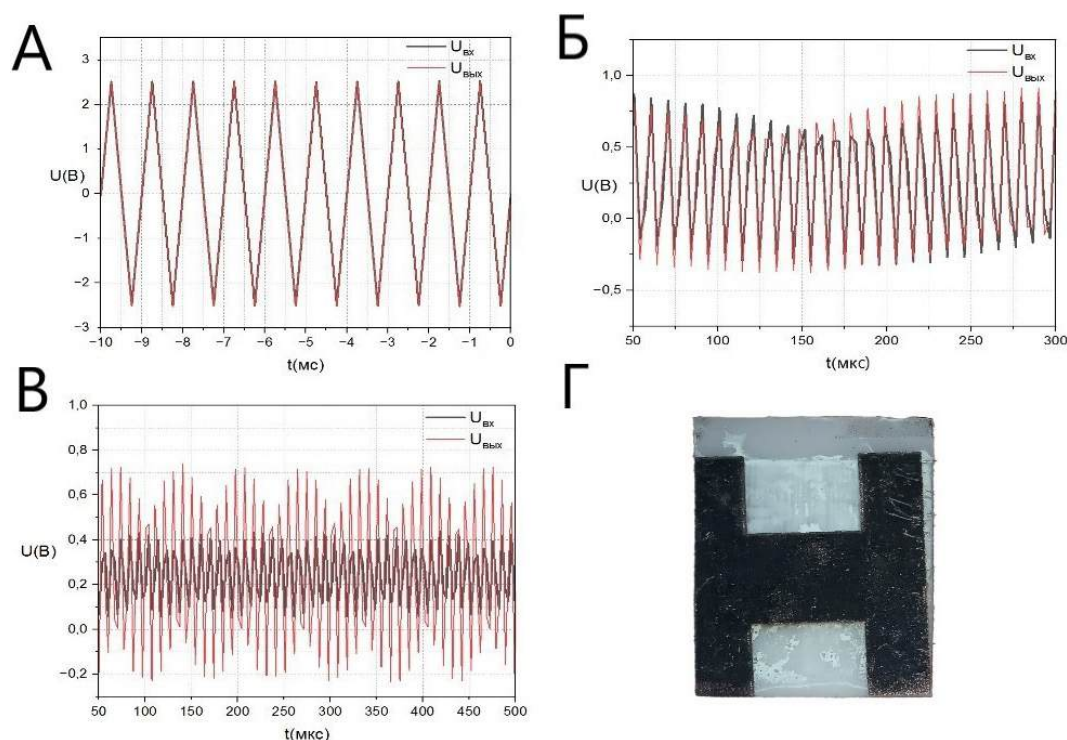


Рис. 2. Пример качественного пилообразного сигнала (А), амплитудная модуляция сигнала на 100 кГц (Б), подавление сигнала на 1 МГц (В), изображение резистивного четырёхполюсника на ПЭТ (Г)

Список литературы

1. Guselnikova O. et al. // Chem. Soc. Rev. – 2023.
2. Kogolev D. et al. // J. Mater. Chem. A. – 2022. – Vol. 11. – № 3. – P. 1108–1115.

МИКРОВОЛНОВЫЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ФТОРИД-ФОСФАТА ВАНАДИЯ (III)–НАТРИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Н. И. Зайцев, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов, В. Г. Курявый, А. Г. Завидная, С. В. Гнеденков

Институт химии ДО РАН

690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159

zaitcev.ni@ich.dvo.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) – перспективная электрохимическая система для создания накопителей электроэнергии нового поколения. Среди основных преимуществ НИА по сравнению с литий-ионными аккумуляторами – низкая стоимость; в отличие от лития натрий является одним из самых распространенных химических элементов на планете. Цена Na_2CO_3 более чем в 40 раз меньше, чем Li_2CO_3 . Также НИА характеризуются доступностью входящих в аккумулятор компонентов, при условии рационального подхода к выбору материалов электродов. Учитывая ограничения, обусловленные свойствами натрия, НИА, как предполагается, смогут быть внедрены в качестве систем авто-

номного и аварийного электроснабжения, как накопители энергии от возобновляемых источников, а также для обеспечения питанием тяговых установок в транспорте. В настоящее время одной из задач, стоящих перед разработчиками НИА, является подбор стабильного и безопасного соединения для положительного электрода, способного обеспечить необходимые электрохимические параметры (мощность, потенциал, емкость и т. д.). Многообещающие материалы для НИА – фторид-фосфаты ванадия-натрия (NVPF). Данные соединения обладают структурой типа НАСИКОН (NASICON), обеспечивающей высокую ионную проводимость. Значимым соединением данной группы веществ

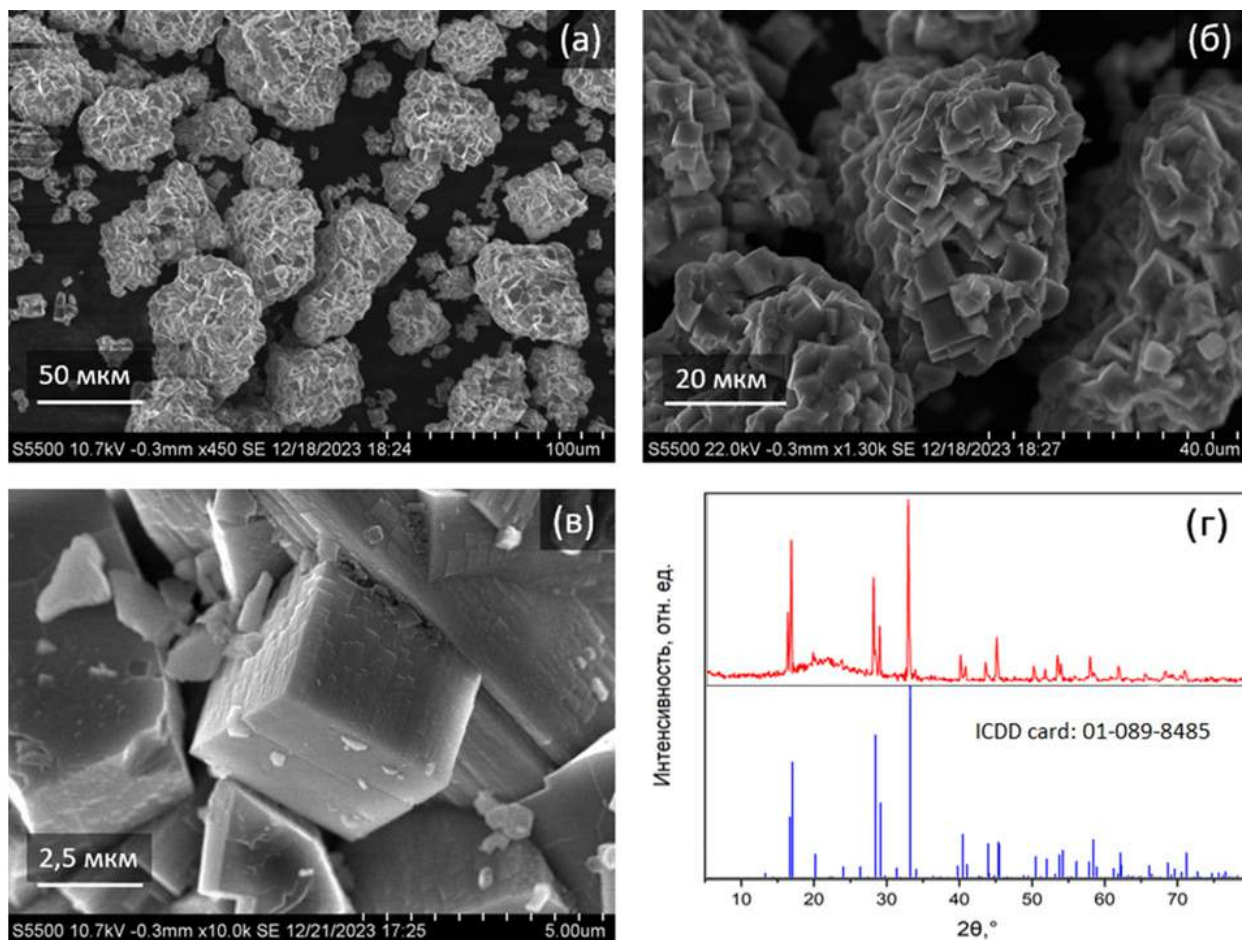


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности частиц (а, б, в) при различном увеличении, рентгеновская дифрактограмма (г) $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, полученного микроволновым гидротермальным способом

является $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ с достаточно высокими рабочими показателями в НИА (потенциал равен 3,95 В, удельная энергоёмкость – 506 Вт·ч/кг, что близко к данному параметру для LiFePO_4 – 530 Вт·ч/кг), синтез которого обычно реализуется классическим гидротермальным способом. Однако у данного метода есть значимый недостаток – продолжительное время синтеза.

Одним из современных способов увеличения скорости химических процессов является переход от традиционного нагрева гидротермального реактора к нагреву посредством воздействия микроволновым излучением. Данный способ может сократить время реакции в десятки, а то и сотни раз, так как происходит объёмный нагрев непосредственно реакционной смеси.

В рамках представленного исследования разработан метод одностадийного синтеза $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ микроволновым гидротермальным способом. Благодаря использованию микроволнового нагрева удалось синтезировать $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ за 1 ч (в случае классической гидротермальной реакции синтез длится 12 часов). Полученный материал состоит из агломератов, со средним диаметром порядка 50–100 мкм (рис. 1а, 1б), образованных из тетрагональных микрокристаллов (рис. 1в). Рефлексы на дифрактограмме материала (рис. 1г) отвечают фазе $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (пр. гр. $P4_2/mnm$, $a = 9,047 \text{ \AA}$, $c = 10,705 \text{ \AA}$).

Разработанный метод одностадийного гидротермального синтеза с использованием микроволнового излучения безусловно является перспективным для практической реализации.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКТОПЛАСТА

А. Е. Зверев, А. В. Марков, Е. В. Калугина

Научный руководитель – д.т.н., профессор А. В. Марков

МИРЭА – Российский технологический университет

119454, г. Москва, проспект Вернадского, 78

mirea@mirea.ru

Одно из важных достоинств углеродных наполнителей, к которым относятся технический углерод, углеродные нанотрубки и графеновые нанопластины, является способность материалов на их основе проводить электрический ток. Типичным примером таких электропроводящих и/или антистатических материалов являются полимерные композиционные материалы (ПКМ), получившие широкое распространение в авиации, автомобилестроении, производстве электропроводящих деталей, в частности саморегулирующихся нагревательных элементов [1].

Углеродные наполнители обеспечивают электрическую проводимость композитам на их основе за счёт образования в объеме материала протяженной и непрерывной цепи. Данный механизм называется контактной проводимостью и характерен для содержания наполнителя в ПКМ выше порогового значения. Однако помимо контактной проводимости, существует второй механизм, в рамках которого электропроводность ПКМ осуществляется за счёт туннельной проводимости. Данный механизм возникает за

счёт эффекта туннелирования электронов через тонкие, порядка 5 нм, слои диэлектрика. Диэлектриком в этом случае является полимерная матрица композиционного материала. Стоит отметить, что данные механизмы следуют рассматривать не как взаимоисключающие, а наоборот, как взаимодополняющие.

Важной особенностью, которую следует учитывать при работе с электропроводящими ПКМ является влияние эффектов положительного и отрицательного температурного коэффициентов (ПТК и ОТК соответственно). Данные эффекты характеризуются резким увеличением (ПТК) или уменьшением (ОТК) электрического сопротивления материала при его нагревании. С практической точки зрения данные эффект ПТК используют при производстве саморегулирующихся нагревательных элементов. Саморегулирующиеся нагревательные элементы на основе полиэтилена и полипропилена, наполненные техническим углеродом были подробно изучены в работах [1]. При этом нежелательный эффект ОТК устраняют дополнительной ста-

дией сшивания термопластичной матрицы. У реактопластичных композитов эту роль может играть отверждение. Поэтому с научной точки зрения интересным является изучение влияния эффектов ПТК и ОТК на электрические характеристики ПКМ на основе реактопластов и электропроводного технического углерода (ТУ), модифицированных сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ), повышающим эффективность использования ТУ.

Методика изготовления образцов была следующей. Сначала на дно формы заданной геометрии выкладывали латунную сетку. Далее в форму заливали эпоксидиановый олигомер ЭД-20 и отвердитель холодного отверждения ПЭПА. Затем добавляли от 18,5 до 24,1 масс. % технического углерода С-140/УМ76 и тщательно перемешивали полученную систему. В образованную гетерогенную систему добавляли 9,1 мас. % порошкообразного СВМПЭ GUR 2122, а после выкладывали еще одну латунную сетку поверх заполненной формы. Во избежание образования излишней пористости образцы отверждали под давлением в течение суток при комнатной температуре. Для измерения электрического сопротивления образцов при повышенных температурах была использована термокамера СНОЛ 3.5.

Образцы устанавливались на специальную подставку в сушильном шкафу. К свободным концам латунной сетки присоединялись щупы омметра DT9208A, после чего дверца термокамеры закрывалась и включался нагрев. В данном аппарате нагревали образцы до 150 °С со скоростью 1,5 °С/мин. Такое плавное повышение температуры способствовало стабильному и ровному прогреву образца в момент измерения.

По результатам исследования было установлено, что ПКМ на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20 и технического углерода не проявляют устойчивого эффекта ПТК при воздействии температуры вплоть до 150 °С. Введение СВМПЭ в исследованную систему решает данную проблему. ПКМ на основе ЭД-20 и технического углерода, модифицированного СВМПЭ проявляют устойчивый эффект ПТК при отсутствии нежелательного эффекта ОТК.

Проведенные исследования позволили разработать электропроводящий полимерный композиционный материал на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20, технического углерода и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, рекомендуемый для производства саморегулирующихся нагревательных элементов.

Список литературы

1. Марков А.В., Тарасова К.С., Марков В.А. // *Тонкие Химические Технологии*. – 2021. – № 16 (4). – С. 9–15.

СУПРАМОЛЕКУЛЯРНАЯ САМОСБОРКА МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ГИБРИДОВ ДЛЯ ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ ПО ТЕХНОЛОГИИ «В ОДИН ШАГ»

А. И. Звягина, А. Е. Александров, А. А. Аверин, И. Н. Сенчихин, А. Р. Тамеев, М. А. Калинина

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31 к4
zvyagina.ai@phych.ea.ru*

Самосборка наноструктур на межфазной границе является перспективным подходом к получению ультратонких гибридов для фотовольтаики, поскольку имеет ряд преимуществ по сравнению с общепринятыми методами получения таких материалов. Во-первых, самосборка обеспечивает взаимодействие компонентов на наноразмерном уровне, при котором

возможен эффективный перенос энергии/заряда, сохраняющийся даже в ультратонких пленках. Во-вторых, межфазная граница выступает в роли структурирующей матрицы для организации компонентов в ультратонкие слои с заданной ориентацией компонентов. В-третьих, сборка на межфазной границе позволяет объединять компоненты с различной растворимостью, тем

самым расширяя спектр свойств гибрида. Так неорганический компонент может придавать устойчивость гибриду, а с помощью варьирования органического компонента можно тонко настраивать характеристики системы, например диапазон поглощения света или соотношение энергетических уровней. И наконец, самосборка позволяет сократить карбоновый след, поскольку, с одной стороны, она является безотходным методом получения за счет реализации стратегии «снизу-вверх», а с другой – благодаря тому, что процесс протекает самопроизвольно, не требует затраты энергии и использования технологически сложного оборудования.

Особый интерес представляют гибриды на основе оксида графена (ОГ) – функционализированного производного графена, обладающего поверхностной активностью. Наличие большого числа кислород-содержащих групп с известным распределением на поверхности листов ОГ позволяет контролируемо прививать к ним широкий спектр органических соединений как с помощью ковалентных, так и нековалентных взаимодействий. Двумерные листы ОГ большой площади (до десятков микрон) способны адсорбироваться на межфазных границах воздух/вода, масло/вода и выступать в качестве структурирующего темплата для сборки гибридной системы.

В работе предложена новая супрамолекулярная стратегия самосборки ОГ, глутаминзамещенного перилендиимида (ПДИ-глу), 10,12-пентакосадиеновой кислоты (ПДК) и ацетата цинка за счет водородной и координационной связи в трех- и четырехкомпонентные гибридные нанопленки на межфазной границе воздух/вода. Для сборки системы на поверхность водной субфазы, содержащей ОГ, ПДИ-глу и ацетат цинка в различных сочетаниях, наносят ультратонкий слой ПДК. Систему выдерживают некоторое

время до формирования адсорбционного слоя на границе раздела фаз, переносят на твердую подложку с помощью вертикального автоматического диппера и облучают УФ светом для полимеризации ПДК до сопряженного линейного полимера. Показано, что гибриды, собранные за счет водородных связей, способны поддерживать индуцированный светом перенос энергии Фёрстера от ПДИ-глу к полимеризованному ПДК и затем к ОГ, что приводит к тушению флуоресценции. В гибридах, собранных за счет координационных связей с ионами цинка, перенос энергии происходит только от ПДИ-глу к ПДК. Важной особенностью таких сверхтонких гибридов является их устойчивость к фотодеградации хромофоров за счет акцепторных свойств ОГ. При интеграции с дырочно-транспортным слоем гибриды, содержащие ионы цинка, проявляют свойства фотодиодов. Соотношение фототок/темновой ток электрической ячейки на основе четырехкомпонентного гибрида, включающего как ПДИ-глу, так и ПДК, почти на порядок выше, чем в случае трехкомпонентного гибрида, включающего только один хромофор – ПДК.

Предложенный подход можно рассматривать как универсальную стратегию сборки ультратонких многокомпонентных гибридов на основе двумерных неорганических матриц (сульфид молибдена, нитрид бора, нитрид углерода) и широкого спектра органических хромофоров, которая позволяет легко оптимизировать состав гибридов для получения элементов органической электроники с высокими операционными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-73-00095).

Список литературы

1. Zvyagina A.I., Alexandrov A.E., Averin A.A., Senchikhin I.N., Sokolov M.R., Ezhov A.A., Tameev A.R., Kalinina M.A. // *Langmuir*. – 2022. – Vol. 38. – № 49. – P. 15145–15155.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА АГРЕГАЦИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Д. О. Зеленцов, О. С. Краснова, Ю. Ю. Петрова
Научный руководитель – к.х.н., доцент Ю. Ю. Петрова

БУВО Ханты-Мансийского автономного округа – Югры
«Сургутский государственный университет»
zelentsov_do@surgu.ru

Углеродные наночастицы (C-NPts) представляют большой интерес в качестве реагентов для химических методов увеличения нефтеотдачи. Однако в силу их гидрофобности, и как следствие высокой агрегации в водных растворах, их применение ограничено в условиях низкопроницаемых коллекторов, поскольку они могут приводить к закупориванию порового пространства. Добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) в дисперсии C-NPts может привести к уменьшению их агрегации в водных системах. В работе исследовали влияние ПАВ различной

природы на стабильность углеродных наночастиц в воде.

Углеродные наночастицы были получены плазменной переработкой технологического асфальта. В качестве ПАВ использовали: анионный – додецилсульфат натрия (SDS), катионный – цетилтриметиламмония бромид (СТАВ), неионогенный – Твин-80 (Tween 80) и амфотерный – кокамидопропил бетаин (CAPB). Стабильность 0,01 % дисперсий наночастиц в воде и в присутствии ПАВ оценивали методом динамического светорассеяния (DLS) по гидродинамическому

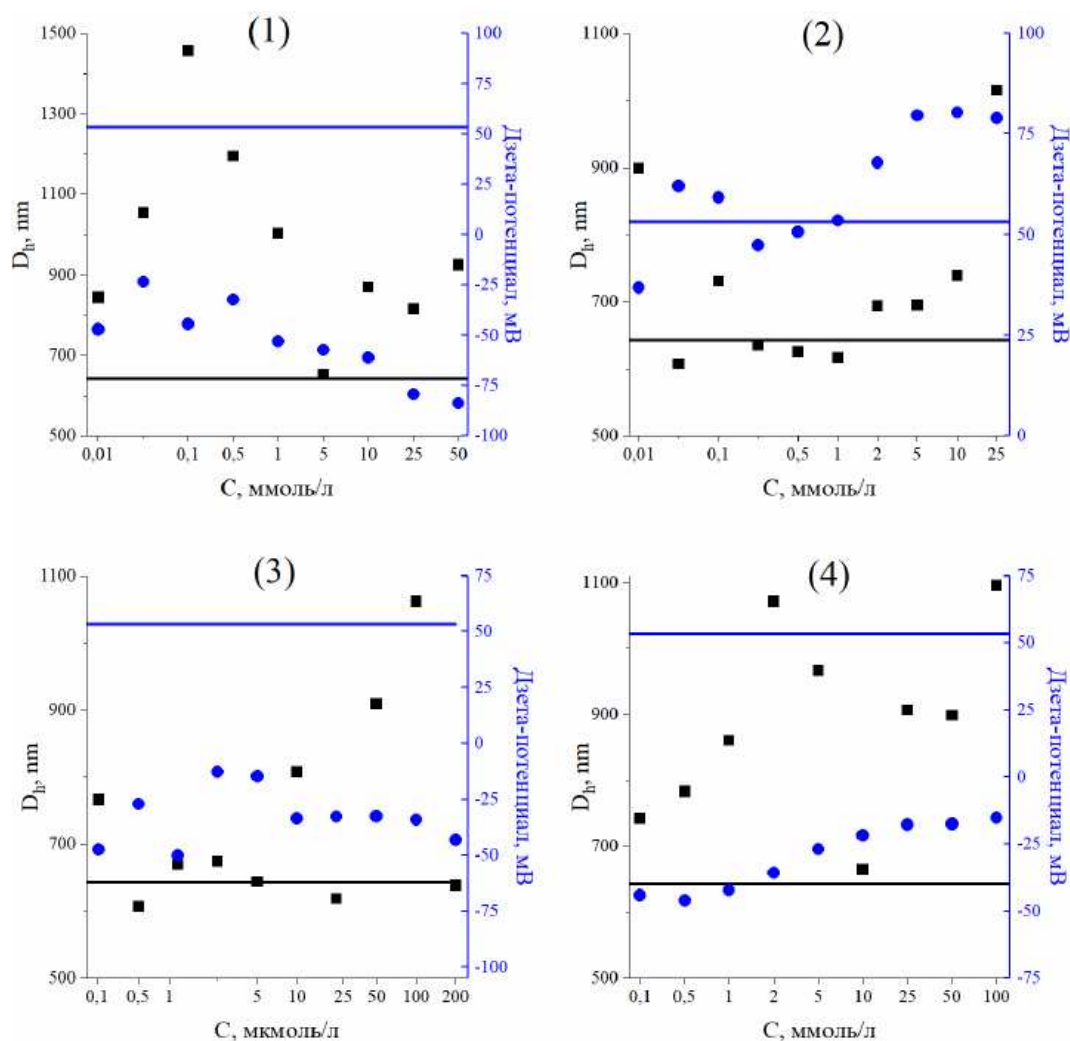


Рис. 1. Результаты DLS (черным) и ELS (синим) для C-NPts в растворах SDS (1), СТАВ (2), Tween-80 (3), CAPB (4) и в воде без ПАВ (линии)

диаметру (D_h) частиц, а также методом электрофоретического светорассеяния (ELS) по дзета-потенциалу частиц.

На рис. 1 (1) показано, что в растворах SDS в диапазоне концентраций от 0,1 до 50,0 мМ углеродные наночастицы склонны к агрегации, образуя крупные агрегаты размерами вплоть до 1460 нм.

В воде C-NPts имеют положительный дзета-потенциал (53 мВ). Однако, в растворе SDS уже при малых концентрациях ПАВ происходит перезарядка поверхности агрегатов – дзета-потенциал снижается до отрицательных значений. При повышении концентрации SDS в растворе дзета-потенциал продолжает снижаться вплоть до –80 мВ, подтверждая гипотезу об адсорбции молекул SDS на поверхности C-NPts даже в мицеллярных растворах ($C > 8,2$ мМ), что приводит к стабилизации дисперсии C-NPts.

В растворах катионного ПАВ СТАВ наблюдали некоторое снижение агрегации углеродных наночастиц ($D_h < 650$ нм) в диапазоне концентраций от 0,25 до 1,00 мМ, рис. 1 (2). Вероятно, это можно объяснить тем, что до достижения критической концентрации мицеллообразования

(ККМ) $\sim 0,9$ мМ СТАВ наблюдается адсорбция молекул ПАВ. При концентрациях СТАВ выше ККМ в дисперсии присутствуют мицеллы ПАВ, которые, вероятно, адсорбируются на поверхности C-NPts, что приводит к увеличению дзета-потенциала, однако, при дальнейшем увеличении концентрации СТАВ увеличивается и D_h .

В мицеллярных растворах неионогенного Tween-80 ($C > 12$ мкМ) наблюдали высокую неоднородность системы и изменение заряда частиц: дзета-потенциал менялся от –25 до –50 мВ. В растворах амфотерного CAPB наблюдали изменение заряда C-NPts, подобно Tween 80, и увеличение размеров агрегатов частиц с повышением концентрации ПАВ, что сопровождалось увеличением дзета-потенциала с –44 до –15 мВ.

Следовательно, мицеллярные растворы катионного ПАВ СТАВ (1–5 мМ) способствуют стабилизации C-NPts. При этом в дальнейшем перспективно изучение влияния СТАВ в области низких концентраций ($< 0,1$ мМ).

Исследования проведены при поддержке гранта Российского научного фонда (№ 22-13-20016).

ГИБКИЕ 2D ПЕЧАТНЫЕ МЕМРИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

А. И. Иванов¹, Р. А. Соотс¹, А. Д. Пулик¹, И. В. Антонова^{1,2}

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева 13, art.iv@mail.ru

²Новосибирский государственный технический университет
630078, Россия, Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

Нейроморфные сети переживают сегодня резкий подъем научного интереса [1] и одно из наиболее востребованных направлений развития подобных структур является реализация искусственной сети мемристоров для вычислений с использованием нейроморфных процессов [2, 3]. Современные двумерные материалы, такие как оксид графена, MoS_2 , фторированный графен и другие продемонстрировали перспективы разработки на их основе тонкопленочных мемристоров. Нами был предложен метод формирования мемристорных структур с использованием активных слоев на основе фторированного графена [4]. Фторированный графен является наиболее стабильным диэлектрическим соединением графена, прозрачным и гибким материалом, и, благодаря его способ-

ности оборачивать и капсулировать наночастицы другого вещества, композиты на его основе позволяют создавать частицы ядро-оболочка на основе фторированного графена (например, $\text{FG}/\text{V}_2\text{O}_5$) и использовать их для создания мемристорных структур [5].

Для создания активного слоя использовался фторированный графен (FG) и суспензия наночастиц пентоксида ванадия, диаметром $\sim 5\text{--}7$ нм. Фторированный графен был получен обработкой графеновых частиц, созданных химическим расслоением графита, в плавиковой кислоте [6], а пентоксид ванадия химически синтезирован с использованием золь-гель метода [7]. После процесса фторирования графена проводилась замена раствора на воду с этиловым спиртом в пропорции 30 % : 70 % и получалась суспен-

зия с содержанием фторированного графена ~ 2 мг/мл. Такое же содержание наночастиц V_2O_5 было и во второй суспензии. Следующим шагом суспензии смешивались в соотношении 1 : 1. Исследуемые кроссбар структуры были сформированы с помощью струйной печати на подложке PET (polyethylene terephthalate) толщиной 100 нм на принтере Dimatix FUJIFILM DMP-2831 с разрешением печати 50 мкм. В качестве контактов были напечатаны слои состоящие из частиц графена (Gr) смешанных с полимером PEDOT:PSS (poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate), улучшающим связывание графеновых чешуек и увеличивающим проводимость композитных слоев. Сопротивление пленки из частиц графена уменьшается после добавления 10^{-4} массовых % PEDOT:PSS от 4,5 кОм/кв до 20–50 Ом/кв, при толщине ~ 400 нм. На рисунке 1 представлено фотоизображение гибкой печатной матрицы из 25 мемристоров и характерная вольт-амперная зависимость элемента.

Таким образом, отработана технология создания и использована для 2D печати массивов структур Gr/FG/ V_2O_5 /Gr с рабочим слоем из наночастиц V_2O_5 , капсулированных фторированным графеном, и контактными слоями из графена (без использования металлических частиц). На таких мемристорах были показаны переключения до двух порядков с напряжениями переключения 1–1,5 В при толщине активного слоя ~ 20 –40 нм. Структуры с графеновыми контактами были исследованы при приложении к ним растягивающей деформаций, возникающих при изгибе. Ток открытого состояния не менялся до достижения радиуса изгиба 2,5 мм, что соответствует деформации ~ 2 %, после этого значение тока уменьшилось. Однако после снятия деформации параметры переключений вернулись в исходное состояние. Это свидетельствует о том, что мемристоры на основе этого материала могут быть использованы в устройствах гибкой электроники.

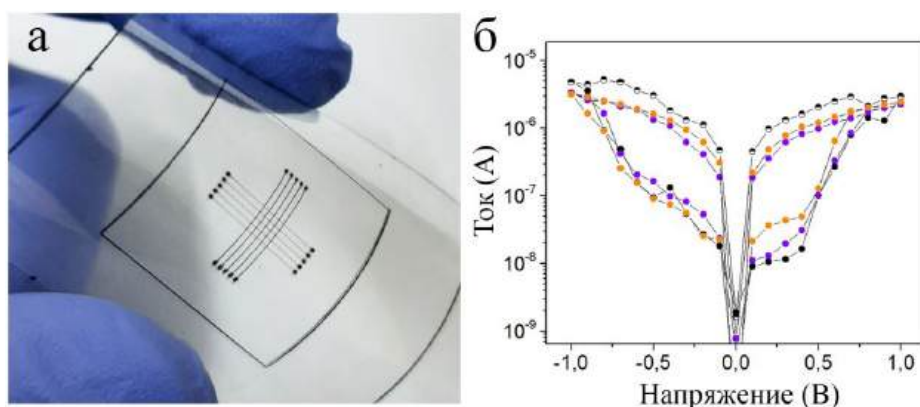


Рис. 1. а) фотоизображение напечатанной структуры на гибкой полимерной подложке, б) Вольт – амперная характеристика мемристормого элемента матрицы

Список литературы

1. Ielmini D. // *APL Materials*. – 2021. – V. 9. – P. 050702.
2. Chen Y. // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 2020. – V. 67. – P. 1420–1433.
3. Bengel C. // *Front. Neurosci.* – 2021. – V. 15. – P. 661856.
4. Ivanov A.I. // *Advanced Electronic Materials*. – 2019. – V. 5. – № 10. – P. 1900310.
5. Ivanov A.I. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2021. – V. 23. – P. 20434.
6. Antonova I.V. // *Materials & Design*. – 2019. – V. 164. – P. 107526.
7. Berezina O. // *Thin Solid Films*. – 2015. – V. 574. – P. 15.

ДИНАМИЧЕСКАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ НА ОСНОВЕ КЕПЛЕРАТА $\{Mo_{132}\}$ И ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ЙОДОНИЯ

С. А. Ионин¹, Н. С. Солдатова², П. С. Постников², О. С. Ельцов¹,
А. В. Прокофьева¹, К. В. Гргегоржевский¹

Научный руководитель – к.х.н., заведующий Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов НИИ ФПМ ИЕиМ УрФУ им. Б. Н. Ельцина К. В. Гргегоржевский

¹УрФУ им. Б. Н. Ельцина

Россия, Екатеринбург, пр. Мира, 19

²ТПУ

Россия, Томск, пр. Ленина, 30

savvaionin@gmail.com

Изучение супрамолекулярных процессов в гибридных органо-неорганических системах является актуальной задачей в контексте создания новых функциональных материалов. В частности, анализ актов молекулярного распознавания – взаимодействий типа «хозяин-гость» – между диарилowymi солями йодония и нанокластерным кеплератным полиоксометаллатом (ПОМ) $\{Mo_{132}\}$ представляет большой интерес как для понимания фундаментальных процессов самосборки с участием σ -дырочных соединений, так и для дизайна фотокаталитических систем и нанореакторов. Благодаря локализации отрицательного заряда на димолибденовых мостиковых фрагментах $\{Mo_2O_4\}$, образующих гексагональные субнанометровые поры (20 пор) на поверхности $\{Mo_{132}\}$, возможна координация гостевых молекул катионной природы. В этом контексте, использование солей йодония обусловлено их способностью к фотолизу с образованием активных арильных радикалов, которые могут участвовать в реакциях арилирования, в частности по неактивированной двойной связи и инициации радикальной полимеризации.

Нами изучено взаимодействие ПОМ $\{Mo_{132}\}$ с тремя диарильными (Ar_2I^+) солями йодония, где в качестве противоиона выступает трифлат (OTf): дифенил- (Ph_2I^+), диксил- (Xyl_2I^+) и димезитилйодоний (Mes_2I^+). Серия водно-метанольных растворов йодония с различными соотношениями $\{Mo_{132}\}:Ar_2I^+$ (1:1, 1:4, 1:8, 1:10, 1:16, 1:24, 1:30, 1:40, 1:50, 1:60, 1:70, 1:80, 1:90) была исследована с помощью ¹H ЯМР спектроскопии. В результате было установлено, что система $\{Mo_{132}\}-Ar_2I^+$ выходит на равновесие в течение 3 дней. При этом поведение дифенил и диксил производных радикально отличается от димезитилйодония. В случае первых двух соединений, до изоэлектрической точки ($\{Mo_{132}\}:Ar_2I^+ = 1:10$) наблюдается три группы

сигналов в области ароматических соединений. В случае дифенилйодония, первая группа сигналов смещена в сильное поле относительно исходного $Ph_2I \cdot OTf$ (дублет, 2H – 6,91 м. д., $\Delta\delta = -1,23$ м. д.; триплет, 1H – 6,99 м. д., $\Delta\delta = -0,74$ м. д.; триплет, 2H – 7,32 м. д., $\Delta\delta = -0,22$ м. д.), при этом тонкая структура спектральных линий сохраняется, что не характерно молекул, ассоциированных с ПОМ, а самым экранированным становится орто- и пара-положение в фенильном кольце, что противоположно исходному положению сигналов для $Ph_2I \cdot OTf$. Вторая группа сигналов претерпевает меньшее смещение (дублет, 0,7 H – 7,80 м. д., $\Delta\delta = -0,34$ м. д.; триплет, 0,33 H – 7,43 м. д., $\Delta\delta = -0,30$ м. д.; триплет, 0,7 H – 7,20 м. д., $\Delta\delta = -0,34$ м. д.) и сохраняет нормальный порядок сигналов для дифенила (орто, пара, мета – от слабого к сильному полю), но форма сигналов уширена. Третья группа сигналов имеет также уширенную форму, но при этом сдвиг происходит в слабое поле: дублет, 6 H – 8,1 м. д., $\Delta\delta = +0,47$ м. д.; мультип., 9 H – 8,69 м. д.

Первая группа сигналов, вероятно, относится к йодбензолу, возникающему при деструкции соли йодония на поверхности ПОМ. Вторая группа сигналов – это свободный Ph_2I^+ , который находится в динамическом равновесии с ПОМ. Третья группа сигналов, предположительно, является продуктом реакции арильного радикала, полученного при распаде $Ph_2I \cdot OTf$, и целой молекулой Ph_2I^+ . Учитывая природу химических сдвигов, можно предположить, что в субнанометровых порах на поверхности ПОМ происходит образование и стабилизация структуры трифенилйодония. В пользу этой гипотезы также говорят данные циклической вольтамперометрии, указывающей на возникновение новой окислительной полуволны, соответствующей гибричному ВЗМО уровню. Кроме того, по данным ¹H ЯМР DOSY, сигналы третьей группы ассоции-

рованы с ПОМ, тогда как сигналы первых двух групп имеют коэффициенты диффузии свободных молекул. Схожая картина наблюдается и при замене дифенилйодония на диксилилйодоний. Но в случае Me_2I^+ , при добавлении ещё одной метильной группы характер взаимодействия кардинально меняется. Вплоть до соотношения $\{\text{Mo}_{132}\}:\text{Ar}_2\text{I}^+ = 1:60$ в ЯМР спектре отсутствуют сигналы от димезетилйодония и продуктов его деструкции. Такое поведение характерно при

планаризации гостевых молекул на поверхности ПОМ и их жесткой иммобилизации. Таким образом, нами показано как структура солей диарилйодония влияет на процессы молекулярного распознавания на поверхности ПОМ $\{\text{Mo}_{132}\}$ и позволяет использовать поры в его каркасе в качестве нанореакторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего Образования РФ, проект № FEUZ-2023-0016.

ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ВАНАДИЯ С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ ПОЛУПРОВОДНИК-МЕТАЛЛ

К. Е. Капогузов^{1,2}, Д. М. Милюшин^{1,2}, В. С. Тумашев¹,
Л. В. Яковкина³, В. Н. Кичай³, С. В. Мутилин¹

Научный руководитель – к.ф.-м.н., и.о. заведующего лабораторией, н.с. С. В. Мутилин

¹Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова

²Новосибирский государственный университет

³Институт неорганической химии им. А. В. Николаева
k.karoguzov@isp.nsc.ru

В настоящее время, активно ведется поиск новых материалов и подходов, которые могут быть использованы для преодоления ограничений кремниевой электроники и архитектуры фон-Неймана в вычислениях. Нейроморфные системы, имитирующие работу человеческого мозга, считаются многообещающим решением [1]. Диоксид ванадия (VO_2) – один из наиболее перспективных функциональных материалов для нейроморфных систем. При внешних воздействиях (температура, электрический ток) в нем происходит сверхбыстрый (до 26 фс) резкий и обратимый фазовый переход полупроводник-металл [2], который сопровождается изменением основных физических характеристик VO_2 на несколько порядков. Благодаря таким уникальным свойствам фазового перехода, а также возможности управления его параметрами, VO_2 считается чрезвычайно перспективным для применений во множестве новых устройств, в том числе, показано, что переключатели на основе VO_2 демонстрируют все функции биологических нейронов [3].

Актуальной на данный момент задачей является формирование и исследование наноструктур на основе поликристаллических пленок VO_2 , которые потенциально применимы в оптических и электронных устройствах, сенсорах, резистивных переключателях и нейроморфных вычисли-

тельных системах. Для синтеза поликристаллических пленок VO_2 обычно применяют методы химического осаждения из газовой фазы, атомно-слоевого осаждения, золь-гель метод или эпитаксиальный рост [3]. При этом, независимо от метода синтеза, отмечается корреляция между условиями синтеза и физико-химическими свойствами синтезированных пленок VO_2 . Очевидно, что для практических применений VO_2 необходим такой метод синтеза, который позволяет получать высококачественные структуры и который при этом совместим со стандартной кремниевой технологией. Химическое осаждение из газовой фазы (chemical vapor deposition – CVD) совмещает в себе эти преимущества, являясь при этом относительно простым и дешевым.

В данной работе на основе поликристаллических пленок VO_2 были сформированы наноструктуры, в которых реализуются двухконтактные резистивные переключения при фазовом переходе. Синтез поликристаллических пленок происходил методом CVD в течении 60–120 минут, при этом условия синтеза оптимизировались таким образом, чтобы сформированные пленки имели наибольший скачок сопротивления при фазовом переходе. Впоследствии, для формирования нанопереключателей, на поликристаллических пленках VO_2 методом взрывной литографии и плазмохимического травле-

ния создавалась планарная структура контактов. Кристаллическая структура всех сформированных образцов была определена с помощью рентгенофазового анализа, который показал наличие только VO_2 М-фазы. Были исследованы параметры температурного фазового перехода полупроводник-металл, а также резистивные переключения при протекании электрического тока.

В результате исследований были определены оптимальные параметры CVD синтеза для получения высококачественных поликристаллических пленок VO_2 . На них сформированы литографические наноструктуры, в которых наблюдаются резистивные переключения при фазовом переходе. Показано, что в сформированных образцах температурный фазовый переход около 68°C приводит к скачку сопротивления на величину до 4 порядков, что говорит об их высоком качестве. Формирование литографических контактов шириной от 1 до 60 мкм и расстоянием между ними от 2 до 8 мкм позволяет локали-

зовать область, в которой происходят резистивные переключения при приложении внешнего электрического напряжения. Показано, что переключения в таких структурах происходят при напряжениях около 10 В. При последующем локальном плазмохимическом травлении пленки VO_2 были сформированы мезоструктуры, в которых величина порогового напряжения уменьшается в 1,5–3 раза за счет еще большего уменьшения области протекания тока, а также за счет уменьшения рассеяния тепла.

Предложенный подход к созданию наноразмерных мезоструктур на основе VO_2 позволяет повысить их энергоэффективность и быстродействие, а метод их формирования может быть относительно просто интегрирован в стандартную кремниевую технологию. Рассмотренные нанопереключатели являются интересным объектом для исследований и перспективны для создания функциональных вычислительных устройств.

Список литературы

1. Prinz V.Y. et al. A new approach to the fabrication of VO_2 nanoswitches with ultra-low energy consumption // *Nanoscale*. – 2020.
2. Ke Y. et al. Vanadium Dioxide: The Multistimuli Responsive Material and Its Applications // *Small*. – 2018.
3. Yi W. et al. Biological plausibility and stochasticity in scalable VO_2 active memristor neurons // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9. – № 1. – P. 4661.
4. Zhang Y. et al. Recent Progress on Vanadium Dioxide Nanostructures and Devices: Fabrication, Properties, Applications and Perspectives // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11. – № 2. – P. 338.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ЦИНКА, ВЫСАЖЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ

Л. С. Козлов¹, К. О. Ухин², М. А. Савастьянова², В. А. Вальцифер², В. Н. Стрельников²

¹ФКП «Пермский пороховой завод»
Россия, г. Пермь

²Институт технической химии УрО РАН – филиал
ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН
614068, г. Пермь
Ukhin_k@mail.ru

Оксид цинка является одним из ключевых компонентов резиновой и шинной промышленности [1]. Ввиду экологических ограничений, актуальной задачей является снижение содержания оксида цинка в составе резиновой смеси одновременно с сохранением его функции и эф-

фективности действия как активатора процесса вулканизации [2]. Одним из возможных способов решения данной проблемы является использование нанодисперсных частиц оксида цинка, высаженных на поверхность дисперсного носителя. Данный подход позволит уменьшить дозу

металлооксидного активатора вулканизации в составе смеси, повысив при этом эффективность его действия за счет более высокой удельной поверхности, а также решить проблему агломерации нанодисперсных металлооксидных частиц. Подходящим для данных целей дисперсным носителем является углеродная сажа (технический углерод).

В настоящей работе приводятся данные по разработке метода поверхностной модификации частиц углеродного носителя оксидом цинка. Сообщается о результатах исследования влияния условий получения на фазовый состав и текстурные параметры синтезируемых образцов.

Для поверхностной модификации частиц углеродного носителя использовались два метода – пропитки и химического осаждения.

С помощью метода рентгенофазового анализа показано, что образец, полученный методом пропитки с использованием в качестве прекурсора оксидной составляющей нитрата цинка, позволяет сформировать на поверхности частиц углеродного носителя оксид цинка в фазе цинкита (JCPDS #00-036-1451) со средним размером кристаллитов около 15 нм.

Фазовый состав образцов, полученных методом химического осаждения с использованием в качестве прекурсора оксидной составля-

ющей хлорида цинка вне зависимости от вида щелочного осадителя и температуры прокаливания, является более многообразным и представлен сложными комплексными соединениями. При этом искомой фазы оксида цинка в данных образцах обнаружено не было.

Методом низкотемпературной сорбции газообразного азота изучены текстурные параметры (удельная поверхность, общий объем и средний размер пор) синтезированных образцов, представленные в таблице 1.

Образец поверхностно модифицированного углеродного носителя оксидом цинка, полученный методом пропитки с использованием в качестве прекурсора оксидной фазы нитрата цинка, обладает текстурными параметрами близкими к значениям, полученными для немодифицированной углеродной основы. Образцы, полученные с использованием в качестве прекурсора оксидной фазы хлорида цинка и карбоната аммония, в качестве щелочного осадителя, обладают менее развитыми текстурными параметрами. При этом повышение температуры прокаливания (до 650 °С) для образца полученного с использованием хлорида цинка и гидроксида натрия, приводит к значительному росту удельной поверхности.

Таблица 1. Текстурные параметры полученных образцов поверхностно модифицированного углеродного носителя и немодифицированной углеродной основой

Образец	Вид щелочного осадителя	Прекурсор оксидной фазы	S, м²/г	V _{пор} , см³/г	D _{пор} , нм
Технический углерод П-803	—	—	19,6	0,06	12,3
П-803-ZnO	—	Zn(NO ₃) ₂ •6H ₂ O	21,6	0,07	13,9
П-803-ZnO-(NH ₄) ₂ CO ₃	(NH ₄) ₂ CO ₃	ZnCl ₂	8,3	0,02	9,2
П-803-ZnO-(NH ₄) ₂ CO ₃ (650С)			12,3	0,04	15,2
П-803-ZnO-NaOH	NaOH		9,4	0,03	14,8
П-803-ZnO-NaOH (650С)			27,6	0,06	9,7

Список литературы

1. Mostoni S. Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process // *Catalysts*. – 2019. – V. 9. – № 8. – P. 664–686.
2. Sanpradit P. Ecotoxicological, ecophysiological, and mechanistic studies on zinc oxide (ZnO) toxicity in freshwater environment // *Comparative Biochemistry and Physiology Part C: Toxicology & Pharmacology*. – 2023. – V. 273. – P. 109720.

ДИЗАЙН И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИХ КЕРАМИКОПОДОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ АМГЗ

Я. И. Кононенко, А. С. Гнеденков, В. С. Марченко, С. Л. Синябрюхов, С. В. Гнеденков
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. А. С. Гнеденков

ФГБУН Институт химии ДО РАН

690022, Россия, Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
referent@ich.dvo.ru

В данной работе представлены результаты исследования эффективности композиционных покрытий для защиты конструкционного алюминиевого сплава АМГЗ. Антикоррозионные свойства сформированных слоев были обусловлены химически стойкой керамикоподобной матрицей, полученной методом плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), модифицированной ингибитором коррозии. В качестве базового слоя на алюминиевый сплав АМГЗ были нанесены два вида ПЭО-покрытий, сформированных в силикатном (ПЭО(Si)) и тартратно-фторидном (ПЭО(TF)) электролитах [1–3]. Далее пористая часть базовых ПЭО-слоев была импрегнирована под вакуумом ингибитором коррозии 1,2,4-триазолом (1,2,4-ТА) в концентрации 0,05 М [4, 5].

Анализ морфологии поверхности и поперечного сечения базовых ПЭО-слоев, был проведен методом растровой электронной микроскопии. Установлено, что для ПЭО(TF)-покрытия характерна самоорганизованная микротрубчатая структура, в то время как ПЭО(Si)-покрытие имеет неструктурированную пористую структуру и полости в толще защитного слоя. Диаметр пор ПЭО(TF)-покрытия составил 200–400 нм, толщина покрытия ~ 10 мкм (Рисунок 1(а)). Диаметр пор ПЭО(Si)-покрытия варьируется от 70 нм до 1,5 мкм, а толщина покрытия от 27 до 36 мкм (Рисунок 1(б)).

Методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) были оценены защитные свойства сформированных покрытий. Съёмка импедансных спектров производилась в 3,5 масс. % растворе NaCl с использованием трёх-электродной ячейки с Ag/AgCl и платинированной ниобиевой сеткой в качестве электрода сравнения и противоэлектрода соответственно. Для сравнения уровня барьерных свойств, установленных для защитных покрытий методом ЭИС, за основу было взято значение модуля

импеданса на частоте 0,1 Гц ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$), измеренное после 1 ч выдержки образцов в электролите. По результатам оценки данных ЭИС, образцы с ингибиторсодержащим ПЭО(TF)- и ПЭО(Si)-слоем ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,98 \cdot 10^7$ и $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 3,11 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, соответственно) демонстрируют повышенную коррозионную стойкость в сравнении с образцами сплава АМГЗ без покрытия ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 2,56 \cdot 10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$) и с базовым ПЭО(TF)- и ПЭО(Si)-слоем ($|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,51 \cdot 10^6$ и $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}} = 1,05 \cdot 10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$, соответственно). Лучшие защитные характеристики были установлены для образца с композиционным ПЭО(TF)-покрытием, импрегнированным 1,2,4-ТА, значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ которого было в 13 раз выше, чем для образца с базовым ПЭО(TF)-слоем. Для образца с ПЭО(Si)-слоем, импрегнированным 1,2,4-ТА, значение $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ было в три раза выше в сравнении с величиной данного параметра для образца, не содержащего ингибитор коррозии (базовое ПЭО(Si)-покрытие).

Таким образом, было установлено, что сформированные композиционные покрытия увеличивают антикоррозионные свойства сплава АМГЗ. Анализ данных ЭИС показал, что лучшими защитными свойствами обладает образец с композиционным покрытием на основе ПЭО(TF)-слоя, модифицированного ингибитором коррозии 1,2,4-триазолом. Полученный результат может быть обусловлен морфологией ПЭО(TF)-покрытия, содержащего микротрубки, которые являются более подходящим контейнером для ингибитора коррозии, в сравнении с неструктурированными порами ПЭО(Si)-слоя.

Формирование защитных покрытий выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10148. Анализ химического состава и электрохимических свойств проведен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130.

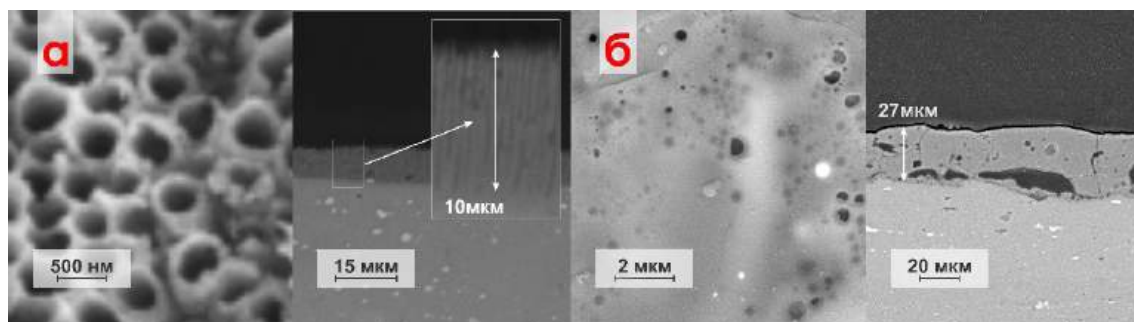


Рис. 1. а) фотоизображение напечатанной структуры на гибкой полимерной подложке, б) Вольт – амперная характеристика мемристормого элемента матрицы

Список литературы

1. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtal'yar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. // *Materials*. – 2018. – V. 11. – I. 11. – P. 2177.
2. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtal'yar D.V., Vyaliy I.E., Egorkin V.S., Gnedenkov S.V. // *Materials*. – 2018. – V. 11. – I. 10. – P. 2053.
3. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Mashtal'yar D.V., Imshinetskiy I.M., Vyaliy I.E., Gnedenkov S.V. // *Materials*. – 2019. – V. 12. – I. 16. – P. 2615.
4. Gnedenkov A.S., Kononenko Ya.I., Sinebryukhov S.L., Filonina V. S., Vyaliy I.E., Nomerovskii A.D., Ustinov A.Yu., Gnedenkov S.V. // *Materials*. – 2023. – V. 16. – I. 6. – P. 2215.
5. Nadimi M., Dehghanian C., Etemadmoghadam A. // *Mater. Today Commun.* – 2022. – V. 31. – P. 103587.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 С ПОВЕРХНОСТЬЮ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФЕНА

В. А. Кореньков, Т. М. Макарова, Г. И. Макаров
Научный руководитель – к.х.н., м.н.с. НИЛ МММФМ Т. М. Макарова

Южно-Уральский государственный университет
454080, Россия, Челябинск
i@vkorenkov.ru

Одними из важнейших композитных материалов являются сочетания эпоксидных матриц с углеродными волокнами, так называемые углепластики, чьи прочностные характеристики в большой степени определяются сродством полимерной матрицы к поверхности волокон наполнителя [1]. Для повышения сродства к матрице поверхность углеродных волокон модифицируют различными способами перед сочетанием с эпоксидным связующим. Одним из способов такой модификации углеродных волокон является внесение окислительных дефектов с помощью обработки озоном или иными окислителями. Однако экспериментальное исследование структурной организации как самого эпоксидного связующего, так и границы раздела между ним и углеродным волокном затруднено отсутствием дальнего порядка в таких системах. Тем не

менее, методы молекулярно-динамического моделирования позволяют изучать структуру и вытекающие из неё свойства таких композитных материалов [2].

Мы исследовали взаимодействие такого распространённого связующего, как эпоксидная смола ЭД-20, отверждённая триэтилентетрамином, с графеновыми листами, несущими окислительные дефекты (рис. 1г), которые моделировали поверхность углеродного волокна. Мы смоделировали пять систем: с бездефектным графеном и с графеновыми листами, несущими гидроксильную, эпоксидную, карбонильную и карбоксильную группы. Эпоксидная смола была отверждена в их присутствии тем же способом, что и в [3] так, что эпоксидная смола образовывала один большой агрегат.

Мы нашли, что энергия нековалентных взаимодействий между эпоксидной матрицей и прилежащим к ней графеновым листом, несущим дефект, несколько выше, чем для бездефектного графенового листа (рис. 1а). Наибольшие энергии взаимодействий с эпоксидной матрицей наблюдаются у графеновых листов, несущих гидроксильную или карбонильную группу (рис. 1б). При этом наибольшие энергии взаимодействия между прилежащим графеновым листом и ближайшим к нему листом графена наблюдаются для листов с гидроксильной и эпоксидной группами.

Эпоксидная матрица уплотняется вблизи поверхности графеновых листов, формируя мезофазу, которая обеднена остатками триэтилен-тетрамина и обогащена остатками бисфенола А и эпихлоргидрина (рис. 1в), в силу того, что они способны образовывать π -стэкинг-взаимодействия с графеном. Стоит отметить, что наличие окислительного дефекта увеличивало плотность сети водородных связей внутри эпоксидной матрицы.

Работа выполнена по проекту FENU-2024-0003.

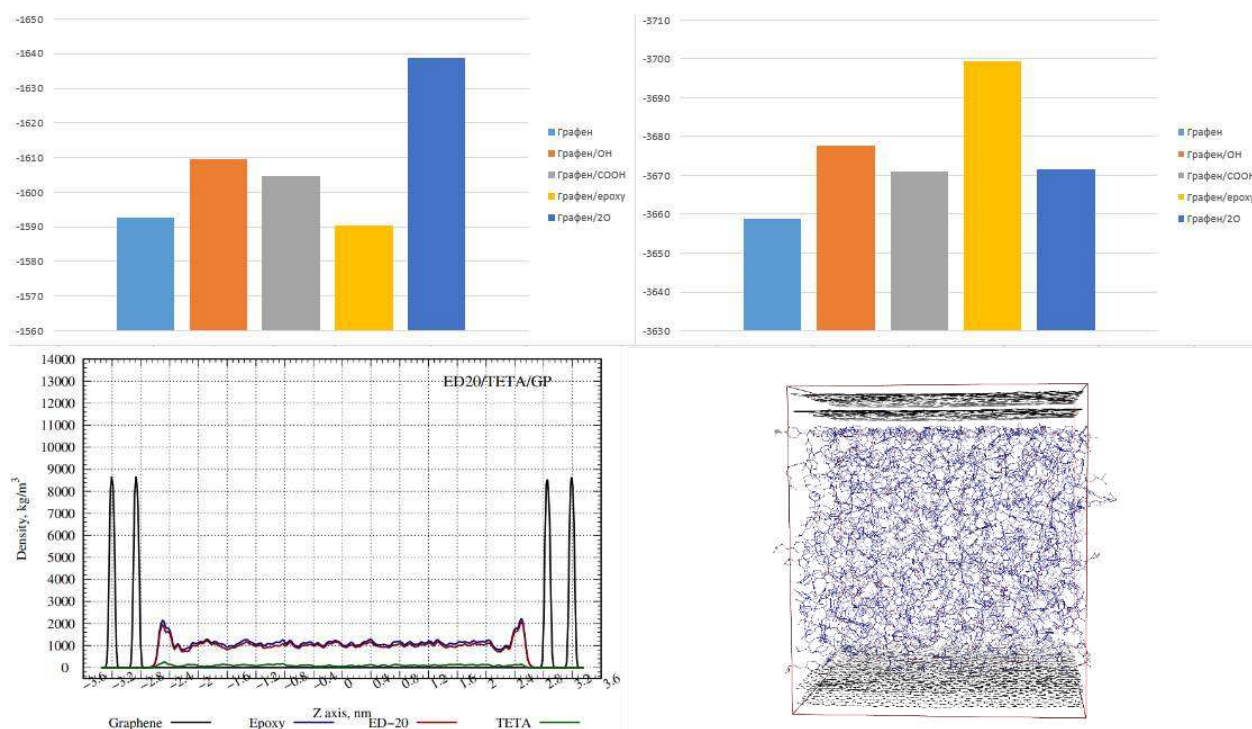


Рис. 1. а) энергии взаимодействия графеновых листов с эпоксидной матрицей; б) энергии взаимодействия прилежащих графеновых листов; в) график плотности по оси OZ ; г) моделируемая ячейка

Список литературы

1. Калгин А.В. Теория и технологии процессов производства, обработки и переработки композитных материалов. – Воронеж : Воронежский государственный технический университет, 2015. – 42 с.
2. Patil U.S. Reactive molecular dynamics simulation of epoxy for the full cross-linking process // ACS Appl. Polym. Mater. – 2021. – V. 3. – № 11. – P. 5788–5797.
3. Makarov G.I., Molecular Dynamics Study of Cured ED-20 Epoxy Resin for Predicting the Glass Transition Temperature and Relationship with Structure Features // J. Phys. Chem. A. – 2023. – V. 127. – № 17. – P. 3894–3905.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЕФОРМАЦИИ НА ШИРИНУ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ В МОНОСЛОЕ ЧЁРНОГО ФОСФОРА

А. В. Коровина

Научный руководитель – д.ф.-м.н., доцент Д. Г. Квашнин

ФГБУН институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН

119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

ibcp@sky.chph.ras.ru

Чёрный фосфор — полупроводник с регулируемой шириной запрещенной зоны (от 0,33 до 2 эВ). Возможность регулировки запрещенной зоны является преимуществом этого материала по сравнению с графеном и дихалькогенидами переходных металлов, таких как сульфид молибдена и др. [1]. Это дает черному фосфору большой потенциал для оптоэлектронных и биологических применений.

Ширина запрещенной зоны и подвижность носителей могут быть чувствительны к количеству атомных слоев материала, его деформации, температуре, подложке, смещению электрического поля и т. д. [2]

В настоящей работе с помощью теории функционала электронной плотности были вы-

полнены расчеты для подтверждения изменений структуры зон при изгибе монослоя черного фосфора. Было обнаружено, что даже небольшая степень изгиба приводит к уменьшению запрещенной зоны, а последующее увеличение радиуса кривизны приводит к более сложному поведению запрещенной зоны, что связано со сложным механизмом возникновения расширенных и сжатых связей во внешней и внутренней частях монослоя черного фосфора.

Исследования в этой области должны способствовать дальнейшему развитию электромеханических преобразователей, тензодатчиков, фотоприемников и гибкой оптоэлектроники на основе многослойного черного фосфора.

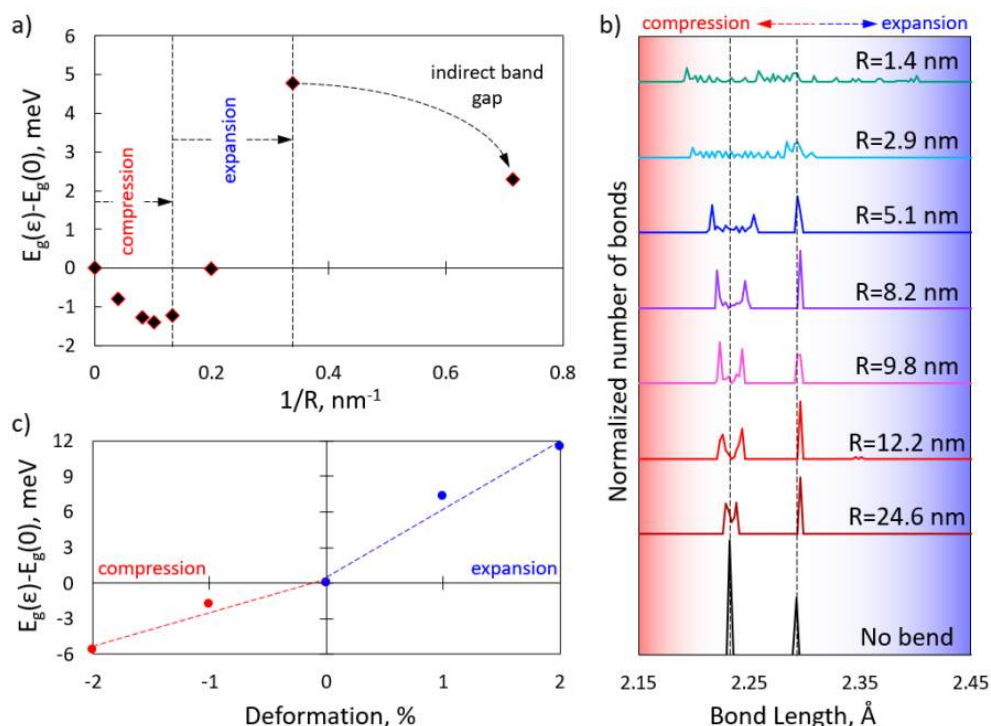


Рис. 1. (a) зависимость изменения ширины запрещенной зоны от кривизны для монослоев черного фосфора, изогнутых в направлении зигзага; (b) распределение длины связи P–P в монослоях черного фосфора с различными радиусами изгиба; (c) зависимость изменения ширины запрещенной зоны от коэффициента одноосной деформации

Список литературы

1. Qu G., Xia T., Zhou W., Zhang X., Zhang H., Hu L., Shi J., Yu X.-F., Jiang G. // *Chem. Rev.* – 2020. – 120. – 2288.
2. Zhong Q., Mater // *Today Phys.* – 2022. – 28. – 100895.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНА

В. В. Кревсун¹, А. В. Денисенко²

Научный руководитель – д.т.н., профессор В. Г. Бондалетов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
vvk78@tpu.ru

²ООО «МК-Полимер»
denisenko@mk-polymer.ru

Для получения полимерных композиционных материалов функционального назначения широко применяют углеродные наполнители, обладающие особыми электрическими, термическими, механическими, оптическими свойствами [1]. Наиболее часто используемым в промышленности углеродным наполнителем является технический углерод. Настоящая работа посвящена исследованию углеродсодержащих композитов на основе полиуретана. Полиуретаны характеризуются сочетанием высокой прочности и эластичности, хорошей износостойкостью, химической стойкостью, широким интервалом рабочих температур. Эти свойства обуславливают использование полиуретанов и композитов на их основе для изготовления ответственных деталей, работающих в тяжелых условиях, где комплекс проявляемых физико-механических свойств имеет большое значение.

Целью работы являлось получение углеродсодержащих композиционных материалов на основе литьевого полиуретана и исследование их физико-механических характеристик. Полимерной матрицей выступал полиуретановый двухкомпонентный заливочный компаунд марки Силагерм 6050П, в качестве наполнителя был выбран технический углерод марки OMCARB CH85. Содержание наполнителя варьировали от 0 до 10 % с шагом 2,5 %.

Экспериментальная часть. Образцы полимерных материалов получали в виде пластин толщиной 4 мм методом шприцевого ввода композиций в закрытые силиконовые формы. Компонент А полиуретанового компаунда переносили в полипропиленовый шприц, после чего порциями вводили технический углерод. После добавления каждой порции наполнителя

вели перемешивание смеси с помощью трехлопастной мешалки в течение 5 мин при частоте вращения мешалки 500 об/мин. По окончании ввода технического углерода добавляли компонент Б, перемешивали композицию в течение 3 мин и производили ее заливку в форму. Процесс отверждения протекал при 20–25 °С. Извлечение пластин из формы производили по прошествии 1–2 суток с момента заливки. Из полученных пластин с содержанием технического углерода 0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 % вырубали образцы для проведения испытаний на растяжение в соответствии с ГОСТ 270-75. Скорость растяжения образцов была установлена равной 200 мм/мин.

Ненаполненный отвержденный полиуретан был исследован методом ИК-спектроскопии (Рисунок 1).

Результаты измерения физико-механических характеристик (прочности при растяжении σ_p и относительного удлинения при разрыве ε_p) приведены в таблице 1. Представлены средние значения по результатам трех параллельных измерений.

Согласно результатам испытаний, введение в полиуретан технического углерода привело к снижению прочности материала на 17–21 % по сравнению с прочностью ненаполненного полимера. С увеличением содержания технического углерода наблюдалось снижение значений относительного удлинения при разрыве.

Вывод. Таким образом, введение в литевой полиуретан от 2,5 до 10 % технического углерода марки OMCARB CH85 повлияло на физико-механические характеристики полимерного материала, вызвав снижение прочности и относительного удлинения при разрыве.

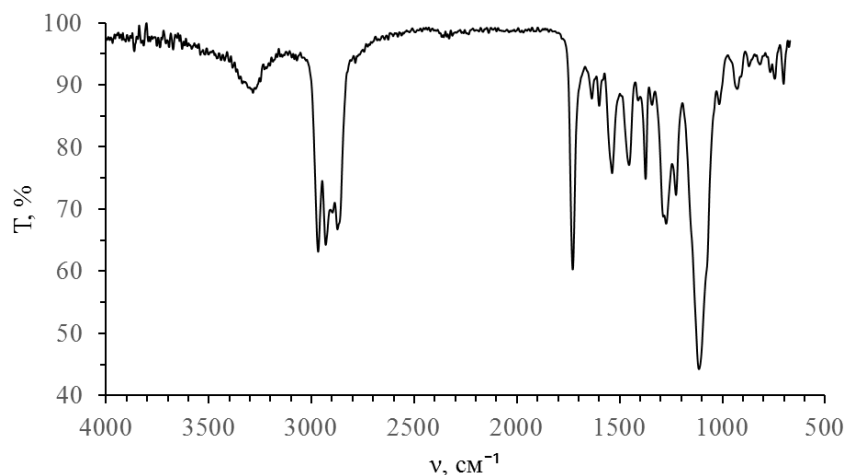


Рис. 1. ИК-спектр полиуретана

Таблица 1. Результаты испытаний на растяжение

Показатель	Содержание наполнителя, %				
	0	2,5	5,0	7,5	10,0
σ_p , МПа	5,3	4,3	4,2	4,4	4,3
ε_p , %	672	514	507	505	467

Список литературы

1. Barhoum A., Bechelany M., Makhoulf A.S.H. *Handbook of Nanofibers*. – New York : Springer, 2020. – P. 1–40.

УТИЛИЗАЦИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В ПЛАЗМЕ ДУГОВОГО РАЗРЯДА

А. Д. Кротик

Научный руководитель – к.т.н., доцент ОЭЭ ИШЭ ТПУ Ю. Л. Шаненкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
adk25@tpu.ru

Углекислый газ (CO_2) – это газ, вырабатываемый как природными, так и искусственными источниками, в виде сжигаемого ископаемого топлива для производства электроэнергии.

Активное потребление ископаемых видов топлива для энергообеспечения производственных процессов способствовало общемировому экономическому росту, но также привело к проблемам загрязнения окружающей среды парниковыми газами. Углекислый газ является самым распространенным парниковым газом антропогенного происхождения, концентрация которого в атмосфере увеличилась на 47 % с момента индустриальной революции [1–3]. CO_2 является основным продуктом полного сгорания ископаемого топлива, поглощает тепло из атмосферы и способствует изменению климата [4].

Энергетическая отрасль сталкивается с серьезными проблемами в достижении цели углеродной нейтральности. Основными производителями электроэнергии являются теплоэлектростанции. ТЭС за счет меньших размеров, возможности их расположения позволяют получать относительно дешевую энергию за счет сжигания угля [5]. Ископаемое топливо в совокупности является крупнейшим источником выбросов CO_2 , на долю которого приходится почти 65 % глобальных выбросов парниковых газов [6].

Углекислый газ можно рассматривать как дешевый и обильный источник мягкого окислителя для производства продуктов с добавленной стоимостью в виде оксидов металлов. При разложении CO_2 образуются молекулы CO и O_2 ,

который и будет являться окислителем. Однако разрыв молекул диоксида углерода требует значительного количества энергии. Плазменные технологии позволяют добиться этого, благодаря достижению высоких температур и давления.

Конструктивно система плазмодинамического синтеза состоит из трех основных элементов: а) секционный емкостный накопитель энергии; б) коаксиальный магнитоплазменный ускоритель с металлическими электродами; в) рабочая камера, где происходит плазмохимическая реакция.

Главной особенностью емкостного накопителя энергии является его секционная конструкция, позволяющая варьировать энергетические параметры процесса (максимум напряжение зарядки $U_{ch} = 5,0$ кВ, максимальная емкость $C_{ch} = 28,8$ мФ, максимальная запасенная энергия

$W_{ch} = 360$ кДж) и количество последовательных импульсов питания.

Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель – это классический ускоритель Z-пинч, размещенный внутри мощной индуктивной системы, которая необходима для выравнивания электроэрозионного износа по длине стержневого электрода и дополнительного ускорения генерируемой плазмы. Дуговой разряд инициируется с помощью токопроводящей перемычки, выполненной в виде слоя графита, нанесенного на внутреннюю поверхность изолятора центрального электрода.

Для плазмохимической реакции пространство рабочей камеры заполняется двуокисью углерода (CO_2) при нормальном давлении и комнатной температуре [9].

Список литературы

1. Zandalinas S.I., Fritschi F.B., Mittler R. *Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster* // *Trends Plant Science*. – 2021. – V. 26. – I. 6. – P. 588–599.
2. Creutzig F., Erb K.H., Haberl H., Hof C., Hunsberger C., Roe S. *Considering sustainability thresholds for BECCS in IPCC and biodiversity assessments* // *GCB Bioenergy*. – 2021. – V. 16. – I. 6. – P. 510–515.
3. Qin J., Gong N. *The estimation of the carbon dioxide emission and driving factors in China based on machine learning methods* // *Sustainable Production and Consumption*. – 2022. – V. 33. – P. 218–229.
4. Ahmad F., Michelle L.B., Xingbao Z., Xueyi M., Marek K., Nima H., Yexin Z. *Engine emissions with air pollutants and greenhouse gases and their control technologies* // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – V. 358.
5. Dzikuć M., Gorączkowska J., Piwowar A., Dzikuć M., Smoleński R., Kułyk P. *The analysis of the innovative potential of the energy sector and low-carbon development: A case study for Poland* // *Energy Strategy Reviews*. – 2021. – V. 38.
6. Turgut M.G. *Carbon Dioxide Emissions, Capture, Storage and Utilization: Review of Materials, Processes and Technologies* // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2022. – V. 89.
7. Shanenkov I., Tsimmerman A., Nassyrbayev A., Nikitin D., Tabakaev R., Sivkov A. *Plasma dynamic synthesis of dispersed metal oxide materials in CO_2 medium* // *Ceramics International*. – 2023. – V. 49. – P. 34232–34247.

СРАВНЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ И ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

Б. С. Кудряшов¹, А. Е. Резванова¹, Д. Д. Скоробогатов^{1,2}, А. Н. Пономарев^{1,2}
Научный руководитель – д.ф.-м.н., с.н.с., заведующий ЛМИИФ ИФПМ СО РАН А. Н. Пономарев¹

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, г. Томск, Академический пр., 2/4
bsk3@ispms.ru, ranast@ispms.ru, alex@ispms.ru

²Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 40
danilskor2000@gmail.ru

Восстановление поврежденных тканей костей и зубов человека может осуществляться за счет их реконструкции и замещения дефектов при помощи имплантатов. Материалы для имплантатов должны удовлетворять таким требованиям, как биосовместимость с человеческими костными тканями, а также обладать близкими к ним структурой и физико-механическими свойствами [1]. Наиболее предпочтительным материалом для этой цели является гидроксиапатит (ГА), который относится к биоматериалам из ортофосфатов кальция и обладает превосходной биосовместимостью и биологической активностью с костной тканью [2, 3].

Одним из важных структурных параметров материалов является пористость, которая напрямую оказывает влияние на свойства материалов [4]. Структуру керамики на основе ГА можно изменять варьированием добавок многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), которые приводят к снижению их пористости и улучшению физико-механических свойств [5].

Одним из способов качественного анализа пористой структуры материалов является терагерцовая (ТГц) спектроскопия во временной области, позволяющая определять оптические свойства в терагерцовом диапазоне частот без механических повреждений структуры материалов [6].

В работе рассматривается разработка компьютерных моделей и корректность их применения для определения оптических свойств

композитной керамики ГА-МУНТ с целью минимизации временных затрат исследовательского процесса.

Проведен компьютерный эксперимент по моделированию структуры представительного объема керамического материала с варьированием его геометрических параметров, а также по вычислению временной задержки, коэффициента поглощения и показателя преломления построенных структурных моделей с использованием метода конечных элементов. Данные моделирования показали, что при добавлении 0,1 и 0,5 масс.% МУНТ временная задержка прохождения терагерцового импульса сквозь образцы и показатель преломления увеличиваются, а коэффициент поглощения, наоборот, уменьшается, что подтверждается данными экспериментального исследования [7].

Представленная модель демонстрирует качественное согласие с экспериментальными данными. Количественные расхождения, выявленные при моделировании, объясняются принятыми допущениями и упрощениями, а также различиями в начальных условиях. Созданные компьютерные модели предоставляют возможность сократить временные затраты, как при получении образцов, так и при проведении исследований, благодаря дополнению экспериментальных данных результатами моделирования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема № FWRW-2022-0002.

Список литературы

1. Moussy F. // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2010. – V. 94. – № 4. – P. 1001–1003.
2. Fiume E., et al. // *Ceramics*. – 2021. – V. 4. – № 4. – P. 542–563.
3. Díaz M., et al. // *Journal of Nanomaterials*. – 2009. – V. 2009. – P. 1–6.
4. Guarino V., et al. // *Journal of Applied Biomaterials and Biomechanics*. – 2007. – V. 5. – № 3. – P. 149–157.

5. Faingold A., et al. // *Journal of Biomechanics*. – 2014. – V. 47. – № 2. – P. 367–372.
6. Bawuah P., et al. // *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*. – 2020. – V. 41. – № 4. – P. 450–469.
7. Rezvanova A.E., et al. // *Nanosystems: Physics. Chemistry. Mathematics*. – 2023. – V. 14. – № 5. – P. 530–538.

СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$

Е. С. Кузнецова^{1,2}, С. В. Першина², В. И. Воронин^{2,3}, С. Г. Власова¹
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. С. В. Першина²

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

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
Россия, Екатеринбург, ул. Академическая, 20

³Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН
Россия, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
leno4kakuznetsova2019@gmail.com

Проводники семейства $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ являются перспективными твердыми электролитами для литий-ионных аккумуляторов [1–2]. Нами было установлено, что допирование Si улучшает их функциональные свойства [3]. В связи с этим необходимо установить позиции, которые занимают ионы Si^{4+} , что является целью работы.

Твердые электролиты $\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ при $x \leq 0,5$ получены стеклокерамическим способом. Фазовый состав определен методом РФА. Наиболее интенсивные пики соответствуют $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ с гексагональной структурой, $R\bar{3}c$. При анализе методом Ритвельда атомы P и Si размещены в одном узле решетки с теоретической концентрацией, принятой при синтезе

образцов. Сходимость расчета и эксперимента подтверждает правильность выбранной модели.

В табл. 1 приведены рассчитанные параметры решетки по данным РФА. Их изменение указывает на то, что кремний располагается в

Таблица 1. Параметры решетки

$\text{Li}_{1,5+x}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$			
x	$a = b$ (Å) $\pm 0,002$	c (Å) $\pm 0,002$	V (Å ³) $\pm 0,4$
0	8,259	20,620	1217,4
0,1	8,260	20,642	1219,6
0,2	8,261	20,644	1220,1
0,3	8,262	20,644	1220,2
0,4	8,261	20,644	1220,0
0,5	8,261	20,652	1220,5

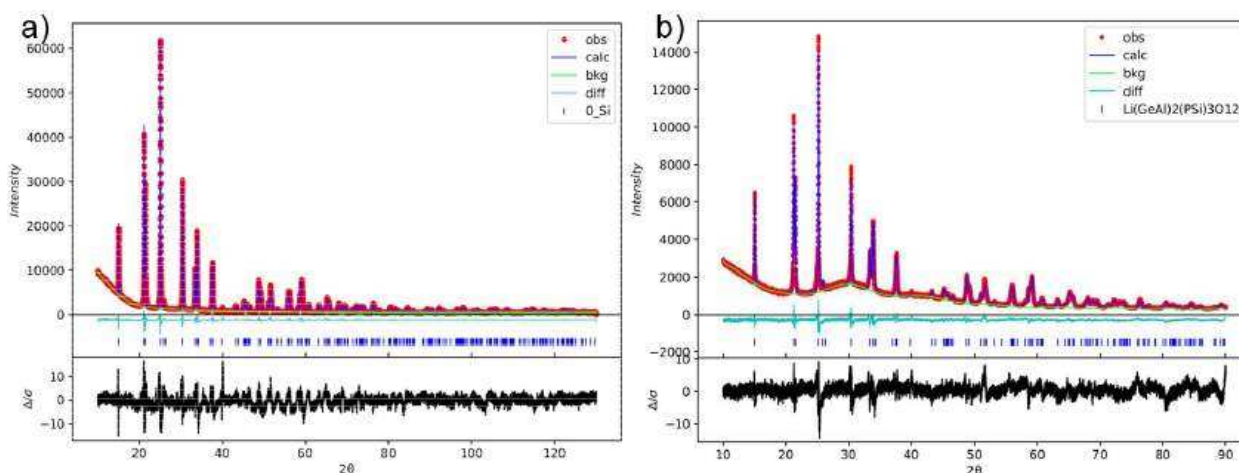


Рис. 1. Уточнение рентгенограммы образцов $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{P}_3\text{O}_{12}$ (а) и $\text{Li}_{1,52}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}\text{Si}_{0,02}\text{P}_{2,98}\text{O}_{12}$ (б) методом Ритвельда

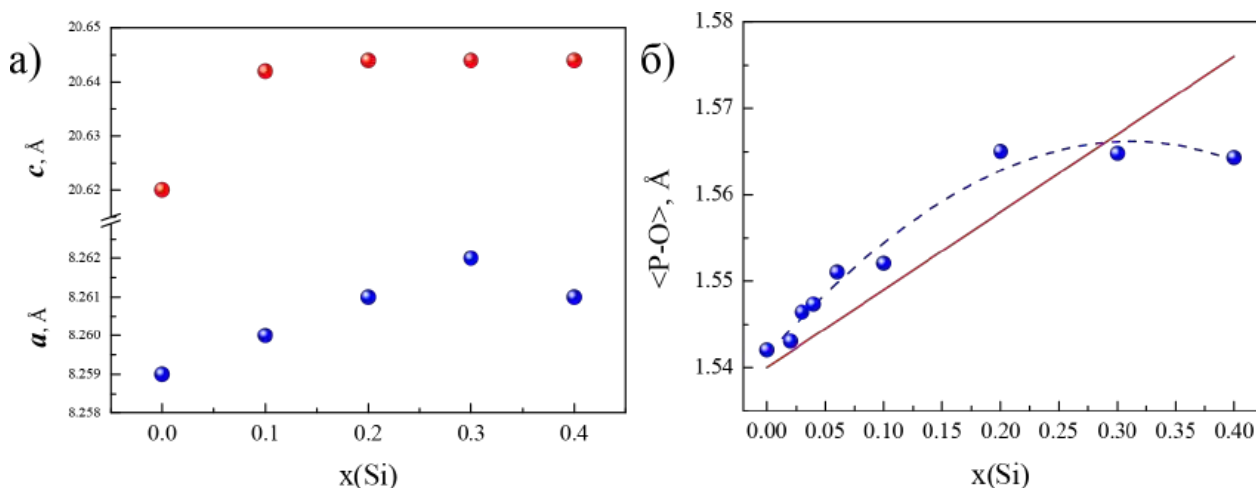


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров кристаллической решетки $Li_{1.5+x}Al_{0.5}Ge_{1.5}Si_xP_{3-x}O_{12}$ (а) и расстояния P–O (б) Красная линия – расчетные значения

объеме, а не на границах зерен, что приводит к изменению размера узкого места в структуре («бутылочного горлышка»).

Небольшое увеличение параметров ячейки описывается различием в ионных радиусах P и Si (рис. 2а и табл. 1). На рис. 2б представлена зависимость межатомного расстояния (P/Si)–O

от содержания Si. Оно увеличивается с ростом содержания Si, т. к. ионный радиус Si больше, чем P. При $x = 0,2$ увеличение расстояния P–O прекращается, достигается предел растворения Si. Таким образом ионы Si^{4+} замещают P^{5+} , т. е. находятся в тетраэдрическом окружении.

Список литературы

1. Thokchom J.S., Kumar B. // *J. Power Sourc.* – 2010. – V. 195. – P. 2870–2876.
2. Fu J. // *Solid State Ionics.* – 1997. – V. 104. – P. 191–194.
3. Kuznetsova E.S. Pershina S.V., Kuznetsova T.A. // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2023. – V. 93. – № 10. – P. 1–7.

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ Zr–C–N

Е. Д. Кузьменко

Научный руководитель – к.т.н., доцент С. В. Матренин

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
edk10@tpu.ru

Керамика на основе карбида и нитрида циркония отличается высокой твердостью, стойкостью к агрессивным химическим средам, значительной температурой плавления. Наличие указанных свойств делает материалы на основе данных компонентов перспективными термостойкими и инструментальными материалами [1, 2].

В проведенной работе были подготовлены порошковые шихты керамик следующих составов: ZrC, ZrC/ZrN 80 мас. %/20 мас. %, ZrC/ZrN 50 мас. %/50 мас. %, ZrC/ZrN 20 мас. %/80 мас. %, ZrN. Консолидация шихт производилась

методом горячего прессования при температуре 2000 °С и давлении 30 МПа. Аттестация физико-механических свойств выполнялась с применением твердомера ПМТ-3, наноиндентора NanoIndenter G200.

Подготовка шихт керамических порошков включала в себя смешивание заданных составов мокрым способом. После консолидации была осуществлена подготовка образцов к аттестации физико-механических свойств путем шлифования и последующего полирования образцов.

Было установлено, что твердость и модули упругости исследуемых образцов увеличива-

ются с усложнением их кристаллохимического строения, рисунок 1.

В исследуемых образцах твердость увеличивалась до значений 2284 HV. При этом для образца содержащего карбид и нитрид циркония в равных долях наблюдается снижение твердости с повышением трещиностойкости, рисунок 2.

Для указанного образца был определен модуль упругости. Его значение составило 512 ГПа. В исследовании [3] авторы отмечают, что для керамики на основе нитрида циркония консолидированной методом горячего изостатического прессования наблюдается значительная

зависимость достигаемого модуля упругости от пористости образцов, его параметры находятся в интервале от 290 ГПа до 390 ГПа, а параметр критического коэффициента интенсивности напряжений $4 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. В работе [4] авторы определяют твердости керамики на основе карбида циркония по Мартенсу. Для исследуемых образцов твердость составила 23 ГПа.

Следует отметить, что с усложнением кристаллохимического строения исследуемых образцов увеличивается их твердость и модуль упругости.

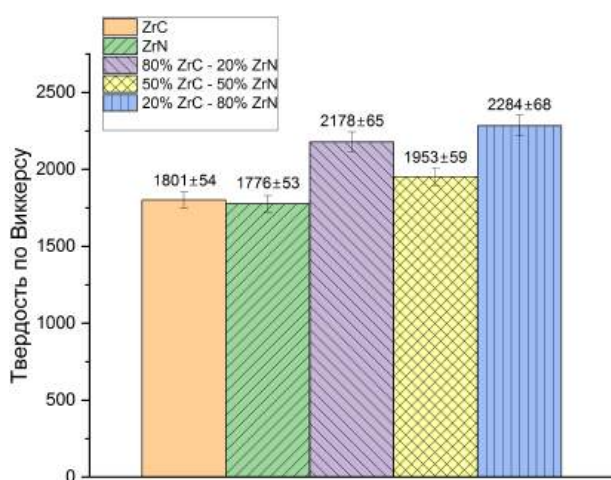


Рис. 1. Твердость по Виккерсу исследуемых образцов

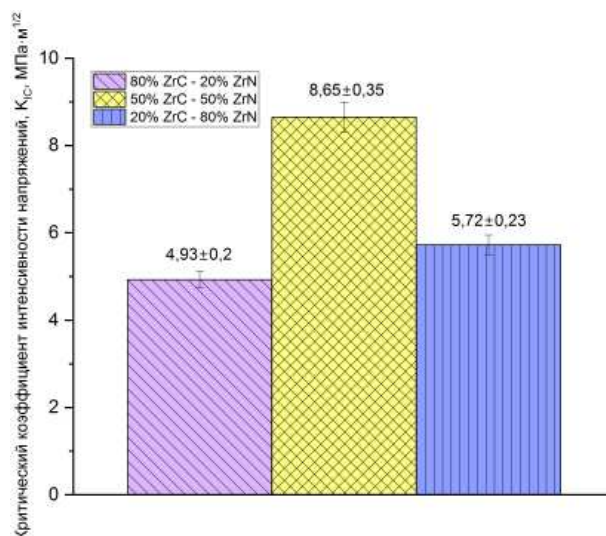


Рис. 2. Критический коэффициент интенсивности напряжений исследуемых образцов

Список литературы

1. Lengauer W. *Transition Metal Carbides, Nitrides, and Carbonitrides*. – Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008. – P. 202–252.
2. Harrison R.W., Lee W.E. // *Adv. Appl. Ceram.* – 2016. – V. 115. – № 5. – P. 294–307.
3. Adachi J., Kurosaki K., Uno M., Yamanaka S. // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 432. – № 12. – P. 7–10.
4. Harrison R.W., Rapaud O., Pradeilles N., et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2015. – V. 35. – № 5. – P. 1413–1421.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С ПАРАФИНОМ

Л. Э. Кулиева, А. М. Янатьева, Т. В. Курчатова

Научный руководитель – д.х.н., профессор М. Ю. Королёва

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
laymurlay@gmail.com

Актуальной задачей для современной науки является разработка материалов для эффективного аккумулирования тепловой энергии. Особый интерес представляют наноконкомпозиты с парафином. Благодаря своей экологичности, до-

ступности и небольшого перепада между точкой плавления и точкой затвердевания парафина являются перспективными материалами для хранения тепловой энергии. Склонность вещества к растеканию, в большинстве случаев, ограничи-

вает возможности его применения. Хорошим решением данной проблемы является микрокапсулирование парафина. Заключенный в различные оболочки материал, устойчив к механическим воздействиям и повышенным температурам, а увеличение площади поверхности может привести к повышению скорости теплопередачи во время фазового перехода. Многообещающим подходом к получению вышеупомянутых материалов является капсулирование парафина в высокопористые полимерные оболочки. Одним из динамично развивающихся способов получения такого типа материалов является метод основанный на полимеризации дисперсионной среды обратных высококонцентрированных эмульсий [1, 2].

В данной работе были получены полимерные нанокомпозиты с парафином. Полимерный наноматериал представляет собой сополимер стирола и дивинилбензола и обладает развитой структурой пор, что позволяет использовать его в качестве матрицы для получения теплоаккумулирующего композита с парафином. Пористые материалы были получены путём радикальной полимеризации дисперсионной среды обратных эмульсий с концентрацией дисперсной фазы от 90 до 95 об. %. В качестве стабилизатора использовалось поверхностно-активное вещество сорбитанмоноолеат (ГЛБ 4,3) в количестве 10 об. % от объема дисперсионной среды. В качестве инициатора радикальной полимеризации использовался водорастворимый персульфат аммония. После получения эмульсии были исследованы на оптическом микроскопе. Средний диаметр капель для эмульсии, содержащей 90 об. % дис-

персной фазы, составил $2,3 \pm 0,2$ и $2,7 \pm 0,2$ мкм для эмульсии с долей дисперсной фазы 95 %. Для окончания полимеризации дисперсионной среды и удаления водной фазы образцы помещали в муфельную печь при температуре 65 °С. Средний диаметр пор в высокопористых материалах из сополимера стирола и дивинилбензола был равен $3,4 \pm 0,3$ и $4,0 \pm 0,3$ мкм соответственно. Толщина полимерных прослоек во многих случаях не превышала 100 нм. Микрофотографии полученных полимеров представлены на рис. 1.

Инкапсуляция парафина в высокопористый полимерный наноматериал проводилась методом пропитки. Для определения температур плавления парафина в порах полимерного материала использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Температура плавления парафина в объёмном состоянии составляла 51 °С. Результаты исследования представлены в таблице 1.

В ходе исследования было выявлено заметное снижение температуры плавления парафина при инкапсулировании его в порах полимерного наноматериала в тем большей степени, чем меньше был размер пор.

Таблица 1. Свойства полимерного нанокомпозита с парафином

Доля дисперсной фазы в исходной эмульсии, об. %	Средний размер пор в полимерном материале, мкм	Температура плавления парафина в пористом полимере, °С
90	$3,4 \pm 0,3$	45,8
95	$4,0 \pm 0,3$	47,4

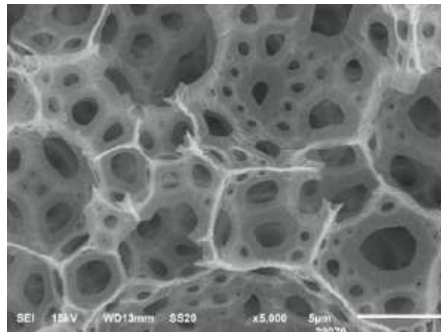
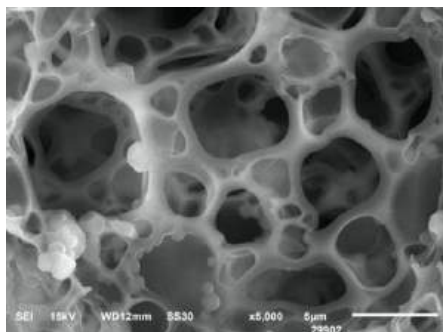


Рис. 1. СЭМ-изображения сополимеров стирола и дивинилбензола. Доля водной фазы в исходных эмульсиях: 90 (слева) и 95 об. % (справа)

Список литературы

1. Широких С.А., Кулиева Л.Э., Королева М.Ю., Юртов Е.В. // Коллоидный журнал. – 2020. – Т. 82. – № 6. – С. 771–780.
2. Королева М.Ю., Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Ракитин А.И., Широких С.А., Юртов Е.В. // Коллоидный журнал. – 2018. – Т. 80. – № 3. – С. 290–299.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АПСАЙКЛИНГ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ ДАТЧИКОВ ГИБКОСТИ

Е. А. Курцевич, Д. А. Коголев, М. И. Фаткуллин

Научный руководитель – д.х.н., профессор П. С. Постников

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

katyacha95@mail.ru

Повсеместное использование недорогих и распространенных отходов в качестве сырья крайне перспективно для развития таких технологий, как, например, датчики гибкости, имеющие знаковое значение для концепции «Интернета вещей» (IoT) [1].

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является наиболее распространенным среди всех других видов пластика, занимающий в функциональной переработке полимерных отходов уникальное положение, из-за способности превращать полимерную основу в реакционноспособные группы [2], а именно, звеньев терефталевой кислоты, являющейся структурным фрагментом одного из классов металл-органических каркасов (МОК). МОК может быть использован в качестве основы для получения графеноподобных токопроводящих структур в результате лазер-опосредованной карбонизации [3].

В ходе текущего исследования был разработан способ получения датчика гибкости посредством функциональной переработки ПЭТ с применением лазер-опосредованной карбонизации МОК на его поверхности (Рис. 1).

Были проведены исследования датчика гибкости на изгиб и прочность при растяжении,

оценена производительность датчика при 1000 циклах изгиба при угле изгиба 44° (Рис. 2).

Датчик гибкости (Рис. 2А) продемонстрировал четкую и воспроизводимую реакцию на углы изгиба. При увеличении угла изгиба линейный отклик наблюдался в области значений $32 \pm 1\%$ до 44° (Рис. 2Б). Отклик датчика в результате длительных испытаний на долговечность оставался стабильным в течение всего испытания с разницей в $\sim 3\%$ между начальной точкой и концом, что указывает на надежность и стабильность датчика при циклическом изгибе (Рис. 2В, вставка). Прочность ПЭТ@C(Ni) значительно увеличилась с 38,2 до 57,1 МПа при том же относительном удлинении на 5,4 % по сравнению с первичным ПЭТ (Рис. 2Г), что может быть связано с уплотнением структуры композитного материала в результате карбонизации.

Таким образом, композит ПЭТ@C(Ni) может быть использован как датчик гибкости в рамках концепции IoT.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России, Соглашение № 075-15-2022-244 от 15.04.2022.

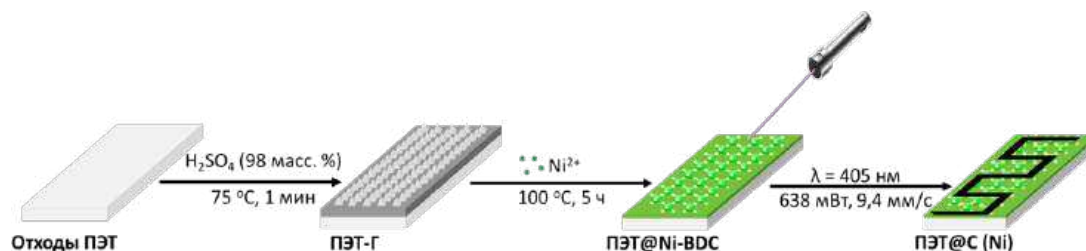


Рис. 1. Схема лазер-опосредованной карбонизации Ni-BDC на поверхности ПЭТ

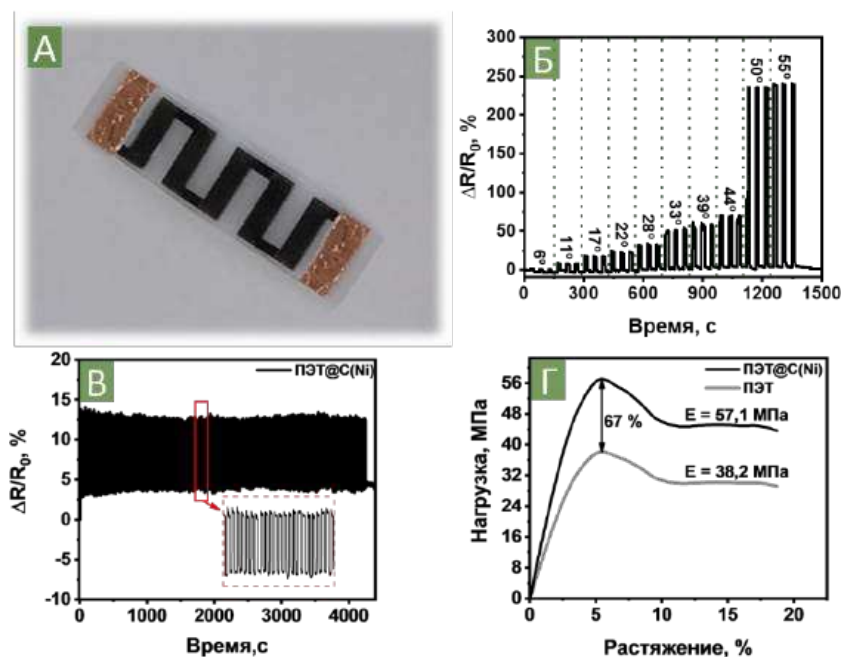


Рис. 2. Исследования резистивных и механических характеристик датчика ПЭТ@C(Ni):

- А) Изображение датчика; Б) Реакция сопротивления датчика на глубину изгиба;
 В) Испытание датчика на долговечность в течение 1000 циклов нагрузка-разгрузка (изгиб); Г) Измерение предельной прочности на разрыв ПЭТ и ПЭТ@C(Ni)

Список литературы

1. Cardenas J.A. et al. // *Nano Futures*, 2020. – Vol. 4. – № 1. – P. 012001.
2. Guselnikova O. et al. // *Chem. Soc. Rev.*, 2023.
3. Kogolev D. et al. // *J. Mater. Chem. A*, 2022. – Vol. 11. – № 3. – P. 1108–1115.

МЕДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕКТАТА НАТРИЯ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА

Э. М. Лебедева^{1,2}, Г. Р. Низамеева^{1,2}, И. Р. Низамеев^{1,2}, М. К. Кадиров^{1,2}
 Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. М. К. Кадиров

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –
 обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
 elgina.lebed@mail.ru

²Казанский национальный исследовательский технологический университет
 elgina.lebed@mail.ru

Самым дорогим компонентом в топливных элементах является катализатор, которым в основном выступает дорогостоящая и мало распространенная в земной коре платина [1, 2]. Поэтому в настоящее время одной из актуальных задач является поиск высокоэффективных и долговечных материалов на основе неплатиновых металлов [3] для использования в качестве катализаторов в реакциях восстановления кислорода и окисления водорода в топливных элементах.

В данной работе в качестве объектов исследования в реакции восстановления кислорода (РВК) предлагается использовать координационные биополимеры на основе медных комплексов пектата натрия. Пектат натрия получают из природного цитрусового пектина путем гидролиза. Последующая реакция лигандного обмена, в ходе которого происходит процесс замещения ионов натрия на ионы двухвалентной меди, приводит к образованию медных комплексов пекта-

та натрия с различным содержанием ионов меди Cu^{2+} – $\text{Cu}(n\%)$ –NaPG ($n = 5, 10, 15, 20, 25\%$).

Электрохимические свойства приготовленных катализаторов на основе этих комплексов были исследованы в трехэлектродной ячейке в среде кислорода и аргона. Комплексы проявляют высокую каталитическую активность и ведут себя как эффективные катализаторы в РВК, что подтверждается наличием в полученных циклических вольтамперограммах (ЦВА) катодного пика в атмосфере кислорода в отличие от аргона. На рисунке 1 представлены ЦВА-кривые для соединения $\text{Cu}(20\%)$ –NaPG.

Для определения механизма протекания РВК испытания проводили с разной скоростью вращения дискового электрода (ВДЭ). На основе данных ВДЭ с помощью уравнения Коутецко-го-Левича было рассчитано перенесенное число электронов в РВК для каждого катализатора (таблица 1). Наиболее оптимальным считается протекание реакции восстановления кислорода по четырёхэлектронному механизму.

Таким образом, исходя из рассчитанных данных в таблице 1, соединение $\text{Cu}(20\%)$ –NaPG из всей серии исследованных образцов является наиболее эффективным в РВК, поскольку сред-

нее число переносимых электронов для этого катализатора наиболее близко к четырем.

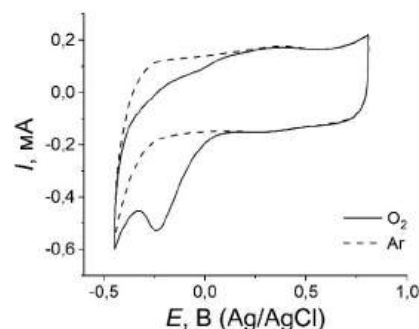


Рис. 1. ЦВА-кривые для соединения $\text{Cu}(20\%)$ –NaPG в 0,5 М водном растворе H_2SO_4 насыщенном кислородом и аргоном

Таблица 1. Число переносимых электронов в РВК для $\text{Cu}(n\%)$ –NaPG

n, %	Число электронов
5	3,4
10	3,0
15	3,0
20	3,9
25	3,2

Список литературы

1. Wang Y., Luo H., Li G., Jiang J. // *Applied Energy*. – 2016. – V. 173. – P. 59–66.
2. Yi S., Jiang H., Bao X., Zou S., Liao J., Zhang Z. // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2019. – V. 848. – P. 113279.
3. Kiani M., Tian X.Q., Zhang W. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2021. – V. 441. – P. 213954.

ГИДРОГЕЛЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ РЕЛИЗИНГА ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ

А. Е. Левченко¹, Д. В. Зайцев^{1,2}, К. В. Гржегоржевский¹

Научный руководитель – к.х.н., заведующий Лабораторией функционального дизайна нанокластерных полиоксометаллатов НИИ ФПМ ИЕИМ УрФУ им. Б. Н. Ельцина

¹УрФУ им. Б. Н. Ельцина

Россия, Екатеринбург, пр. Мира, 19

²УГГУ

Россия, Екатеринбург, ул. Куйбышева, 30

lew4enko.nas2012@mail.ru

Пролонгированный релизинг лекарственных препаратов является актуальной задачей в области персонализированной медицины. Контролируемое высвобождение таких веществ, как гормоны, антибиотики, иммуносупрессоры, раз-

личные химиотерапевтические препараты, требует локальности, небольших доз и длительного воздействия. В качестве систем релизинга могут выступать биосовместимые гидрогели, структура которых оптимизирована под особенности

лекарства и фармакокинетики для конкретного пациента.

Нами была разработана методика фотополимеризации гидрогеля на основе акриламида, полиакриламида (ПААм) заданной молекулярной массы, N,N-метиленисакриламида и рибофлавина с включенными в его структуру через невалентные взаимодействия полиоксометаллата (ПОМ) кеплератного типа $\{Mo_{132}\}$. В ходе исследований нами обнаружены концентрационные границы по введению ПОМ и N,N-метиленисакриламида, а также ограничения по молекулярной массе ПААм и по порядку смешения компонентов с целью получения гидрогелевой композиции с заданными механическими характеристиками.

Анализ механических характеристик на разрывной машине показал, что увеличение молекулярной массы ПААм с 2,7 МДа до 4,7 МДа приводит к существенному росту величины максимальной деформации с 79 до 150 %, при этом, модуль упругости остается почти неизменным – 14,8–15,0 кПа. Такая величина модуля упругости промотирует пролиферацию фибробластов на гидрогелевых подложках [1], что является важным аспектом в контексте будущих биоприложений получаемых гидрогелей для задач регенеративной медицины.

Методом набухания в рамках теории Флори-Ренера нами установлено влияние молекулярной массы ПААм на размера сетки гидрогеля. Так при увеличении молекулярной массы полимера от 1,3 МДа до 7,5 МДа, размер пор уменьшается от 6,7 нм до 4,2 нм. Исходя из оптимальных механических характеристик, можно сфокусировать внимание на гидрогеле с размером сетки 4,5–5 нм, который характерен для фотополимеризации гидрогелевой композиции,

содержащей ПААм с молекулярной массой 2,9 МДа.

С целью расширения функциональной нагрузки гидрогеля нами также предложен способ включения в его структуру флуоресцентных молекул (родамин-Б, РдБ), обеспечивающих мониторинг процесса рилизинга биоактивных компонентов. Суть подхода заключается в эффекте тушения флуоресценции РдБ при ассоциации с ПОМ [2] и ее разгорании при рН-зависимой деструкции $\{Mo_{132}\}$, что напрямую коррелирует с выходом биоактивных соединений, которые иммобилизованы на поверхности ПОМ. Для включения РдБ в структуру гидрогеля нами реализована стратегия последовательной модификации РдБ молекулой N-гидроксисукцинимидом с последующим конъюгированием с цистеамином. Полученная производная РдБ-SH участвует в сополимеризации с акриламидом по механизму тиол-еновой клик-реакции в условиях фотооблучения. Структура и степень ПААм-РдБ изучена методом ^1H ЯМР спектроскопии. В результате было установлено, что на 573 звена акриламида в ПААм приходится 1 молекулами РдБ-SH. Исходя из химизма процесса, мы полагаем, что РдБ-SH терминирует один или оба конца макромолекул ПААм. Для синтезированного образца ПААм-РдБ исследована кинетика процесса раскрытия лактамного цикла в молекуле красителя при изменении рН и температуры.

Полученные результаты позволяют осуществить направленный дизайн структуры гидрогеля для оптимизации процесса рилизинга биоактивных соединений с последующим приложением в области регенерации раневых поверхностей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 23-73-10158.

Список литературы

1. Smithmyer M.E., Sawicki L.A., Kloxin A.M. Hydrogel scaffolds as in vitro models to study fibroblast activation in wound healing and disease // *Biomater. Sci.* – 2014. – Vol. 2. – № 5. – P. 634–650.
2. Fazylova V. et al. Fundamental Aspects of Xanthene Dye Aggregation on the Surfaces of Nanocluster Polyoxometalates: H to J Aggregate Switching // *Chem. – A Eur. J.* – 2020. – Vol. 26. – № 25. – P. 5685–5693.

СПЛАВ NaK-78 КАК ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ, СТРУКТУРООБРАЗУЮЩИЙ И ПОРООБРАЗУЮЩИЙ АГЕНТ В СИНТЕЗЕ ПОРИСТЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

С. С. Леончук, А. С. Фальчевская

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. В. Виноградов

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский университет ИТМО»

химико-биологический кластер, Институт SCAMT

191002, г. Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

leonchuk@scamt-itmo.ru

Функциональные материалы с контролируемой пористой структурой имеют множество перспективных и уже развитых применений в химии материалов, включая гетерогенный катализ, энергетику, методы очистки и разделения веществ, а также технологии зеленой химии [1]. Существует множество подходов к синтезу пористых наноматериалов, среди которых наиболее простыми и экологичными являются растворные методы (золь-гель, сольвотермальный и темплатный методы, селективное травление, самосборка и т. п.). Однако большинство данных методов специфичны и применимы для синтеза отдельных типов материалов. Существуют альтернативные растворные методы синтеза полых микро- и наноматериалов сферической морфологии на основе жидкометаллических жертвенных темплатов (эмульсии и коллоиды сплавов галлия GaIn, GaInSn) [2, 3]. В то же время, данный подход остается непригодным для синтеза пористых материалов, а также большинства металлоидов и полупроводников, поскольку восстановительного потенциала галлия недостаточно. Другой жидкий металл, сплав NaK, может быть использован для решения данной проблемы [4], так как натрий и калий обладают одними из самых мощных восстановительных потенциалов среди всех металлов, что позволило использовать их в синтезе мезопористых C, Si и Ge [5–7]. Однако данный синтетический подход также не совершенен в возможностях контроля пористости, структуры, морфологии получаемых материалов.

Целью данного исследования является потенциальное решение вышеупомянутых проблем с использованием жидкого сплава NaK-78 как универсального восстановительного, структурообразующего и порообразующего агента. Разработан новый подход к синтезу пористых

наноматериалов на основе металлов и металлоидов. С помощью предложенного метода получен широкий спектр функциональных материалов, включая C, Si, Ge, Sn, Sb, Fe, Ru, Ta, Nb, Ti и их оксиды, с иерархической структурой пор и удельной площадью поверхности от 10 до 2000 м², который также может считаться зеленым методом в силу образования нетоксичных побочных продуктов, а также возможности рекуперации используемых растворителей. Синтезированные материалы проанализированы сканирующей электронной микроскопией (Tescan Vega 3), энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (Oxford X-act), порошковой дифрактометрией (Bruker D2 Phaser), сорбометрией и порометрией (по сорбции-десорбции азота) с расчетом удельной площади поверхности по БЭТ и размера пор по БДХ (Quantachrome Nova 1200e). Материалы на основе олова и сурьмы протестированы в качестве компонентов анодов в натрий- и калий-ионных аккумуляторах.

Таким образом, представлена новая платформа для безтемплатного зеленого синтеза пористых материалов на основе металлов и металлоидов. Проведен синтез широкого спектра материалов с регулируемой пористостью, морфологией и составом. Впервые эмульсии жидкого металла NaK-78 в органических растворителях использованы в качестве жертвенного темплата для получения полых наноструктурированных материалов. Все полученные наноматериалы обладают макро- и мезопористой структурой. Показана возможность применения данного метода для создания компонентов анодных материалов в металл-ионных аккумуляторах.

Работа выполнена в рамках программы «Приоритет 2030», а также при поддержке Гранта № 24-23-00270 Российского научного фонда.

Список литературы

1. Bennett T.D., Coudert F.X., James S.L., Cooper A.I. // *Nat. Mater.* – 2021. – V. 20. – P. 1179–1187.
2. Falchevskaya A.S., Prilepskii A.Y., Tsvetikova S.A., Koshel E.I., Vinogradov V.V. // *Chem. Mater.* – 2021. – V. 33. – № 5. – P. 1571.
3. Sharova E.A., Falchevskaya A.S., Leonchuk S.S., Redkov A.V., Nikolaev V., Vinogradov V.V. // *Chem. Commun.* – 2023. – V. 59. – P. 10928–10931.
4. Leonchuk S.S., Falchevskaya A.S., Nikolaev V., Vinogradov V.V. // *J. Mater. Chem. A.* – 2022. – V. 10. – P. 22955.
5. Dai F., Zai J., Yi R., Gordin M.L., Sohn H., Chen S., Wang D. // *Nat. Commun.* – 2014. – V. 5. – № 3605. – P. 1.
6. Tang D., Hu S., Dai F., Yi R., Gordin M.L., Chen S., Song J., Wang D. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* – 2016. – V. 8. – № 11. – P. 6779.
7. Tang D., Yu H., Zhao J., Liu W., Zhang W., Miao S., Qiao Z.-A., Song J., Zhao Z. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2020. – V. 561. – P. 494.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ НА ХЕМОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ НА ОСНОВЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А. Д. Лозбень, А. Г. Баннов

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет

г. Новосибирск

arina_lozben@mail.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (далее ОУНТ) обладают большой площадью поверхности, высокой стабильностью и прочностью, а также хорошими проводниковыми и полупроводниковыми свойствами. ОУНТ перспективный материал для создания газовой сенсорики, которая актуальна для мониторинга окружающей среды и промышленных выбросов [1–2].

В данной работе представлены данные, подтверждающие возможность использования одностенных углеродных нанотрубок в газовых сенсорах, приведены исследования, касающиеся уникальных физико-химических свойств ОУНТ, в частности, проводниковых, а также, зависимости газочувствительных свойств от влажности. В данной работе использовались ОУНТ (OCSIAL Co.), которые предварительно обрабатывались азотной кислотой («хч» 65 % ГОСТ 4461-77) в течении 2 ч для увеличения смачиваемости материала. Нанесение ОУНТ осуществлялось методом «drop casting» на текстолитовую подложку. Было получено 3 образца на базе суспензии с разной концентрацией ОУНТ в спирте: 3, 1,5 и 0,75 г/л.

Полученные сенсоры помещались в установку динамического типа. Измерение сенсоров

проводится двухточечным методом. Газ-аналит – диоксид азота (NO_2). Благодаря своим электронным свойствам при пропускании газа через сенсор, наблюдается выраженная зависимость сопротивления активного слоя от концентрации газа.

Были проведены измерения с разными значениями относительной влажности воздуха (RH) 2–75 %.

Из рисунка 1, видно, что с увеличением относительной влажности время отклика и степень восстановления увеличивались, а начальное сопротивление уменьшалось.

Помимо влияния влажности была исследована зависимость чувствительности, времени отклика и степени восстановления от массы навески (рисунок 2).

В результате был сделан вывод о непосредственном влиянии влажности и концентрации навески на чувствительность углеродных нанотрубок. Повышение влажности приводило к увеличению времени отклика, при этом относительная чувствительность сенсора падала. Увеличение концентрации, наоборот, сокращало время отклика.

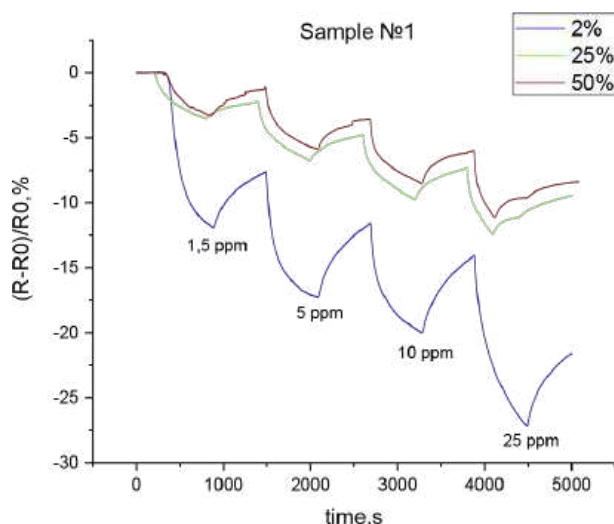


Рис. 1. Сводный график относительных откликов сенсоров на базе ОУНТ от влажности воздуха при комнатной температуре

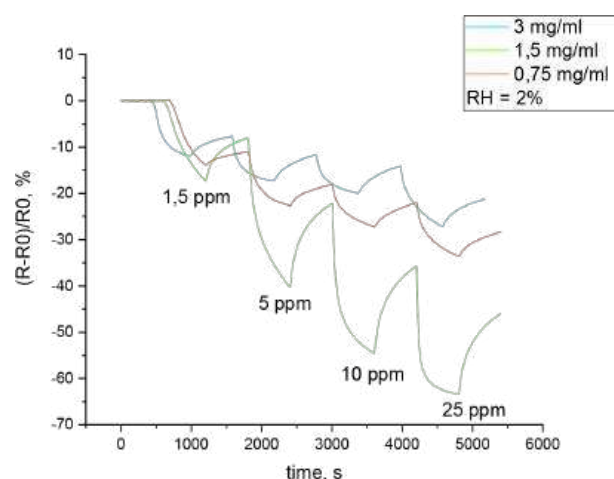


Рис. 2. Сводный график относительных откликов сенсоров на базе ОУНТ от массы навески при комнатной температуре

Список литературы

1. Shu-Yu Guo, Peng-Xiang Hou, Feng Zhang, Chang Liu, Hui-Ming Cheng Gas Sensors Based on Single-Wall Carbon Nanotubes // *Molecules* © – 2022. – Vol. 27. – Iss. 17 – doi: 10.3390/mi12020186.
2. Bannov A.G., Popov M.V., Brester A.E., Kurmashov P.B. Recent advances in ammonia gas sensors based on carbon nanomaterials. – DOI 10.3390/mi12020186. – Text : electronic // *Micromachines*. – 2021. – Vol. 12. – Iss. 2. – Art. 186 (30 p).

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕДИ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЮ ГИДРОСИЛИКАТОВ КОБАЛЬТА

Ю. Д. Максимова, Н. А. Бельская, А. А. Иванова, Е. К. Храпова, А. А. Красилин
Научный руководитель – д.х.н., с.н.с., заведующий лабораторией А. А. Красилин

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
maksimovaunia@gmail.com

Некоторые слоистые гидросиликаты $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ имеют возможность сворачиваться в нанотрубки, на длину и диаметр которых можно повлиять путем изменения катионного состава соединения [1]. Также замещение Mg^{2+} на такие катионы как Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} позволяет использовать гидросиликаты как магнитоуправляемые материалы [2, 3] и катализаторы на основе нескольких металлов [4, 5]. В данной работе рассматривается возможность создания гидросиликатов состава $(\text{Co}_{1-x}\text{Cu}_x)_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со структурой хризотила, где $x = 0,05, 0,1, 0,15, 0,2$.

Исходные композиции были получены путем добавления раствора сульфатов кобальта и меди в раствор Na_2SiO_3 при постоянном перемешивании. После очистки, сушки, измельчения

была проведена гидротермальная обработка в течение семи дней при 200°C в трёх различных средах: H_2O , 0,1 М растворе NaOH и 0,15 М растворе Na_2SO_3 . Полученные образцы исследовались методами порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом.

Рентгенофазовый анализ показал, что продукты гидротермальной обработки исходных композиций в воде или в водном растворе NaOH представляют собой многофазные системы с основной примесью в виде оксида и силиката кобальта, а также оксида меди. Стехиометрическое соотношение $(\text{Co} + \text{Cu})/\text{Si}$ при этом отклонялось от заданного в меньшую сторону. В

случае использования раствора Na_2SO_3 удалось частично подавить процессы окисления ионов Co^{2+} растворённым кислородом, что значительно уменьшило содержание примеси и привело к образованию гидросиликата с требуемой структурой.

Электрон-микроскопическое исследование образцов выявило формирование частиц различной морфологии, в том числе гексагональных пластин и полых сфероподобных частиц диаметром около 500 нм (см. рисунок).

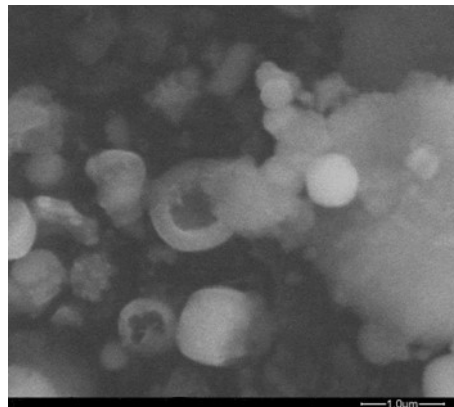


Рис. 1. Сфероподобные частицы гидросиликата кобальта с 15 % замещением меди

Список литературы

1. Krasilin A.A., Khrapova E.K., Maslennikova T.P. // *Crystals*. – 2020. – V. 10. – № 8. – P. 654.
2. Belskaya N.A., Khrapova E.K., Ivanova A.A., Eremin E.V., Pavlov S.I., Krasilin A.A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2023. – V. 587. – P. 171262.
3. Ankudinov A.V., Belskaya N.A., Kozlov D.A., Krasilin A.A., Kunkel T.S., Khalisov M.M., Khrapova E.K. // *Ferroelectrics*. – 2023. – V. 604. – P. 1–7.
4. Khrapova E.K., Ugolkov V.L., Straumal E.A., Lermontov S.A., Lebedev V.A., Kozlov D.A., Kunkel T.S., Nominé A., Bruyere S., Ghanbaja J., Belmonte T., Krasilin A.A. // *ChemNanoMat*. – 2021. – V. 7. – P. 257–269.
5. Bian Z., Das S., Hui Wai M., Hongmanorom P., Kawi S. // *ChemPhysChem*. – 2017. – V. 18. – P. 3117–3134.

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ 9ХС АНОДНЫМ И КАТОДНЫМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНЫМ АЗОТИРОВАНИЕМ

Ф. Г. Мамедова¹, Л. М. Маркина¹, М. А. Носова¹, И. М. Наумов¹,
А. М. Колесников¹, В. А. Гапонов², А. С. Петровичева²
Научный руководитель – к.т.н., доцент И. В. Тамбовский

¹Костромской государственный университет
156005, Россия, Кострома, ул. Дзержинского, д. 17/11
faride1515@mail.ru

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
127055, Россия, Москва, Вадковский переулок, д. 3а

Целью данного исследования является изучение влияния плазменно-электролитной химико-термической обработки (азотирования) при анодной и катодной полярности с последующей закалкой после нагрева на эксплуатационные свойства инструментальной стали 9ХС.

Обработка цилиндрических образцов высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилась в водном растворе электролита, содержащем 5 %

хлорида аммония и 5 % аммиака, при оптимальной для азотирования температуре 750 °С в течение 5 минут для анодного процесса и 10 минут для катодного. Продолжительность процесса соответствует оптимальным условиям для каждого из указанных способов реализации плазменно-электролитной химико-термической обработки. Раствор электролита циркулировал в

системе со скоростью 2,5 л/мин, а его температура поддерживалась равной 22 ± 2 °С.

Анодное плазменно-электролитное азотирование (ПЭА) снижает шероховатость стальных образцов в 2,7 раза по R_a (табл. 1) и способствует удалению рисок механического шлифования (показаны на рис. 1, а для необработанного материала) с формированием однородного пористого оксидного слоя (рис. 1, б) на поверхности. Снижение шероховатости обеспечивается анодным растворением, а образование наружного оксидного слоя высокотемпературным окислением парами воды. После катодного ПЭА шероховатость R_a незначительно возрастает (табл. 1), что связано с разрушающим действием электри-

ческих разрядов на наружный оксидный слой (особенность катодного процесса) и приводит к образованию развитого поверхностного рельефа (рис. 1, в).

На рисунке 2 показана микроструктура поперечных сечений образцов после анодного и катодного ПЭА. Максимальная микротвердость модифицированного слоя практически не зависит от способа насыщения и составляет 1110–1120 HV, но при этом отчетливо наблюдаются различия структурно-фазового состава в поверхностном слое, что в совокупности с характеристиками поверхности определяет трибологическое поведение материала. Минимальный коэффициент трения и интенсивность

Таблица 1. Температура T , напряжение U и сила тока I при ПЭА, убыль массы Δm , средняя R_a шероховатость поверхности, температура в зоне фрикционного контакта T_{fr} , коэффициент трения μ и убыль массы при трении Δm_{fr} после анодного и катодного азотирования образцов из стали 9ХС с последующей закалкой

Способ обработки	T , °C	t , мин	U , В	I , А	Δm , мг	R_a , мкм	T_{fr} , °C	μ	Δm_{fr} , мг
АЭПА	750	5	225	7,5	32,5	$0,37 \pm 0,07$	102	0,464	3,16
КЭПА		10	115	11,4	101	$1,16 \pm 0,11$	99	0,300	1,8
До обработки						$1,00 \pm 0,10$	51	0,361	28,4

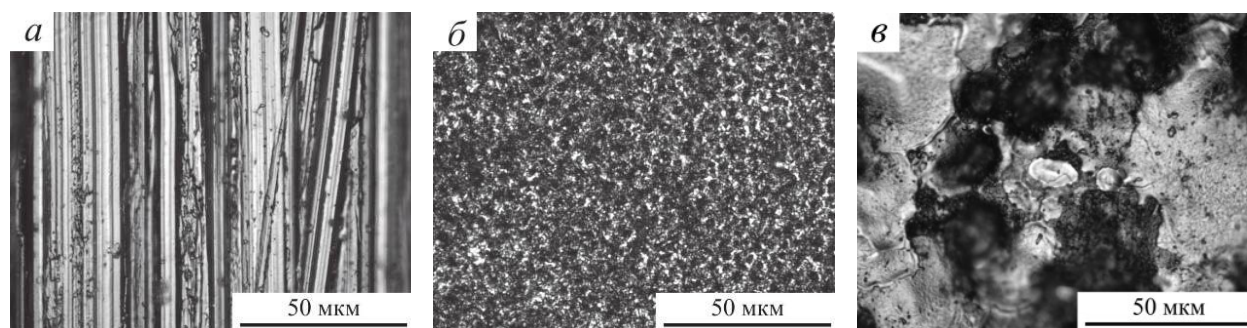


Рис. 1. Морфология поверхности стали 9ХС до (а), после (б) анодного ПЭА и (в) катодного ПЭА при 750 °С в электролите, содержащем 5 % хлорида аммония и 5 % аммиака

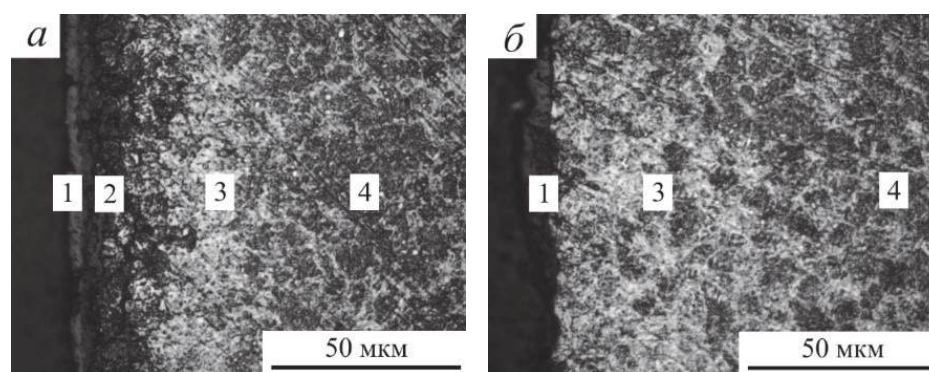


Рис. 2. Микроструктура поперечного сечения поверхностного слоя стали 9ХС после анодного ПЭА (а) и катодного ПЭА (б): 1 – оксидный слой, 2 – наружный модифицированный слой, 3 – внутренний модифицированный слой, 4 – мартенситный подслои

изнашивания характерны для поверхности, модифицированной в условиях катодного ПЭА, после которого снижаются в 1,2 раза и 16 раз

соответственно по сравнению с необработанной сталью 9ХС (табл. 1).

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АУСТЕНИТНОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ ЦЕМЕНТАЦИЕЙ

Л. М. Маркина¹, Ф. Г. Мамедова¹, И. М. Наумов¹, А. И. Колесников¹,
В. А. Гапонов², Р. А. Вдовиченко², А. С. Петровичева²
Научный руководитель – к.п.н., доцент И. А. Кусманова

¹Костромской государственный университет
156005, Россия, Кострома, ул. Дзержинского, д. 17/11
markinaluba2@gmail.com

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
127055, Россия, Москва, Вадковский переулок, д. 3а

Целью данного исследования является изучение влияния плазменно-электролитной химико-термической обработки (цементация) при анодной полярности с последующей закалкой после нагрева на эксплуатационные свойства аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т.

Обработка цилиндрических образцов высотой 15 мм и диаметром 11 мм проводилась в водном растворе электролита, содержащем 10% хлорида аммония и 10 % глицерина, при температурах 750–900 °С в течение 5 минут. Температура образцов измерялась с помощью хромель-алюмелевой термопары, устанавливаемой в глухое осевое отверстие (с резьбой) в образце, выполняющего также роль резьбового соединения с токоподводом. Раствор электролита циркулировал в системе со скоростью 2,5 л/мин и подавался в ячейку электролизера через осевое отверстие, расположенное на дне рабочей камеры. После контакта с обрабатываемой деталью раствор стекал в приемную емкость, откуда

поступал на прием насоса, и для стабилизации температуры раствора перед подачей в рабочую зону пропускаться через теплообменник, где отдавал тепло охлаждающей воде. В качестве источника тока использовался блок питания постоянного тока с цифровым управлением.

Анодная плазменно-электролитная цементация (ПЭЦ) приводит к формированию в поверхностном слое образцов из нержавеющей стали диффузионного слоя и образованию упрочненного подслоя общей толщиной до 60–70 мкм (рис. 1). Изменение структурно-фазового состава подтверждается результатами рентгеновского анализа поверхности (рис. 2) после обработки и объясняет упрочнение материала. Максимальная микротвердость диффузионного слоя на глубине 5–10 мкм от края поверхности наблюдается после ПЭЦ при 900 °С и составляет $700 \pm 10 HV_{0,050}$ (рис. 1), что в 2,5 раза выше, чем у образцов до обработки. Увеличение микротвердости связано не только с диффузией углеро-

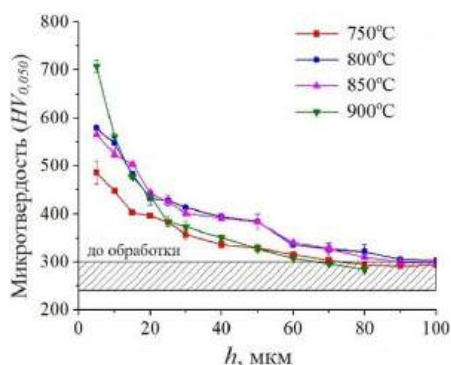


Рис. 1. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 12Х18Н10Т после ПЭЦ в течение 5 мин при различных температурах

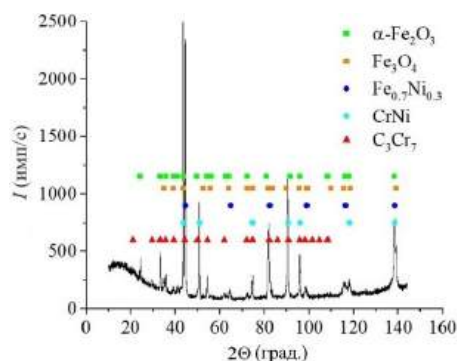


Рис. 2. Дифрактограмма поверхностного слоя стали 12Х18Н10Т после ПЭЦ при 850 °С в течение 5 мин

Таблица 1. Температура T , напряжение U и сила тока I при анодной ПЭЦ, убыль массы Δm (при анодном растворении), средняя R_a шероховатость поверхности, температура в зоне фрикционного контакта T_{fr} , коэффициент трения μ и убыль массы при трении Δm_{fr} после диффузионного насыщения и закалки

$T, ^\circ\text{C}$	$U, \text{В}$	$I, \text{А}$	$\Delta m, \text{мг}$	$R_a, \text{мкм}$	$T_{fr}, ^\circ\text{C}$	μ	$\Delta m_{fr}, \text{мг}$
750	138	10,2	90,9	$0,33 \pm 0,04$	45	0,313	$0,3 \pm 0,1$
800	157	8,8	64,1	$0,17 \pm 0,04$	51	0,452	$0,5 \pm 0,1$
850	175	8,2	52,5	$0,23 \pm 0,03$	79	0,354	$0,3 \pm 0,1$
900	195	6,9	41,6	$0,24 \pm 0,01$	76	0,497	$0,1 \pm 0,1$
До обработки				$0,8 \pm 0,05$	68	0,401	$23,2 \pm 0,3$

да в стальную матрицу и образованием раствора внедрения, но и с выделением карбида хрома C_3Cr_7 в диффузионной зоне, которого не наблюдается у необработанной стали. Последнее, в сочетании с оксидами железа, формирующихся при высокотемпературном окислении поверхности парами воды (сопутствующий процесс) и снижением средней шероховатости в результате анодного растворения, благоприятно влияет на трибологическое поведение материала (табл. 1). Интенсивность изнашивания опытных образцов

после ПЭЦ на 2 порядка ниже по сравнению с необработанной нержавеющей сталью, при этом наблюдается отсутствие линейной зависимости параметров трения от температуры насыщения.

Таким образом, анодная плазменно-электролитная цементация аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н10Т изменяет структурно-фазовое состояние поверхностного слоя, обеспечивает упрочнение поверхности и многократно повышает износостойкость материала.

ГИБРИДНЫЕ ИНГИБИТОРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДЕГРАДАЦИИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА8

В. С. Марченко, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. А. С. Гнеденков

Институт химии ДО РАН
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159
filonina.vs@gmail.com

Формирование защитных покрытий на поверхности биорезорбируемых металлов (в частности магния и его сплавов) в настоящее время является наиболее эффективным способом контроля коррозионной деградации материала, позволяющим расширить область его практического применения [1, 2]. Среди различных методов защиты металлов от коррозии и износа наибольшей технологичностью и универсальностью характеризуется метод плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) [3, 4]. Применение технологии ПЭО позволяет формировать на поверхности металлической подложки многофункциональные композиционные слои с широким спектром свойств, в частности, smart-покрытия с функцией самозалечивания/самовосстановления [5–8]. Морфологическая структура получаемых гетерооксидных ПЭО-слоев, характеризующейся наличием пор и

микродефектов, позволяет модифицировать поверхность посредством заполнения сформированных микроконтейнеров различными защитными агентами.

В рамках представленного исследования, на поверхности биорезорбируемого магниевого сплава МА8 (масс. %: Mn – 1,3–2,2, Се – 0,15–0,35, Zn – до 0,3, Si – до 0,1, Al – до 0,1, Fe – до 0,05, Cu – до 0,05, Ni – до 0,007, Be – до 0,002, Mg – остальное), обработанного методом ПЭО, были получены различные типы многофункциональных защитных слоев. Были сформированы композиционные покрытия (КП), содержащие в пористой ПЭО-матрице безвредный для человека ингибитор коррозии олеат натрия (ОН) в различных концентрациях (0,05 М и 0,1 М, КП-0,05 и КП-1, соответственно), а также гибридные покрытия (ГП), полученные путем последовательной обработки образцов с КП биорезорби-

руемым полимерным материалом поликапролактоном (ПКЛ) (ГП-0,05-2, ГП-0,1-2). Кроме того, для проведения исследований были сформированы ГП посредством обработки образцов с базовым ПЭО-слоем защитными агентами ОН и ПКЛ из раствора на основе дихлорметана в одну стадию (ГП-0,05-1, ГП-0,1-1).

На основании анализа результатов долговременной (24 ч) оценки коррозионной стойкости исследуемых образцов методами электрохимической импедансной спектроскопии и потенциодинамической поляризации было установлено, что наилучшими барьерными свойствами в 0,9 масс. % растворе NaCl и растворе Хэнкса характеризуются гибридные покрытия, полученные последовательной обработкой олеатом натрия и поликапролактоном (ГП-0,1-2). Для данного типа образцов наибольшая зафиксированная

величина модуля импеданса, измеренного на низкой частоте $|Z|_{f=0,1 \text{ Гц}}$ (15 ч выдержки в 0,9 % растворе NaCl), составила 1140 кОм·см². Образцы с гибридным покрытием также проявляют наилучшую коррозионную стойкость при поляризационном воздействии реализуемом методом ПДП. Плотность тока коррозии I_C и значение поляризационного сопротивления R_p после выдержки материала в агрессивной среде в течение 24 ч составили, соответственно, $I_C = 2,98 \cdot 10^{-9}$ А/см², $R_p = 2,99 \cdot 10^7$ Ом·см².

Формирование защитных покрытий выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10148. Анализ электрохимических свойств проведен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130.

Список литературы

1. Mohedano M., Luthringer B.J.C., Mingo B., Feyerabend F., Arrabal R., Sanchez-Egido P.J., Blawert C., Willumeit-Römer R., Zheludkevich M.L., Matykina E. // *Surf. Coatings Technol.* – 2017. – P. 315.
2. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Gnedenkov S.V., // *J. Magnes. Alloy.* – 2022.
3. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Plekhova N.G., Gnedenkov, S.V. // *J. Magnes. Alloy.* – 2022. – Iss. 10. – P. 3589–3611.
4. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Egorkin V.S., Ustinov A.Yu., Sergienko V.I., Gnedenkov S.V. // *J. Magnes. Alloy.* – 2022. – Iss. 10. – P. 1326–1350.
5. Gnedenkov A.S., Filonina V.S., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V., // *Molecules.* – 2023. – Iss. 28. – P. 2538.
6. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Sukhoverkhov S.V., Gnedenkov S.V. // *Polymers (Basel).* – 2023. – Iss. 15. – P. 202.
7. Gnedenkov A.S., Sinebryukhov S.L., Filonina V.S., Ustinov A.Y., Gnedenkov S.V. // *Polymers (Basel).* – 2023. – Iss. 15. – P. 3035.
8. Montemor M.F. // *Surf. Coatings Technol.* – 2014.

ИСКУССТВЕННЫЙ ПЕРИКАРД НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ИЗГОТОВЛЕННЫЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕСТНОЙ РЕАКЦИИ ТКАНЕЙ ПРИ ИМПЛАНТАЦИИ

Е. Ю. Мельник¹, Ш. Д. Ахмедов², В. А. Луговский²,
Б. Н. Козлов², В. М. Бузник³, Е. Н. Больбасов¹
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. ИШХБМТ Е. Н. Больбасов

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск

²Научно-исследовательский институт кардиологии – филиал ФГБНУ
«Томский национальный исследовательский медицинский центр РАН»
г. Томск

³Национальный исследовательский Томский государственный университет
г. Томск
eum13@tpu.ru

Использование искусственного перикарда в сердечно-сосудистой хирургии важно для пациентов, подлежащих повторным операциям на сердце. Это особенно актуально для детей с врожденными пороками сердца. Искусственный перикард помогает минимизировать спаячный процесс и упрощает повторный доступ к различным отделам сердца, что снижает риски осложнений. В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований экспериментальных образцов отечественного искусственного перикарда основе ПТФЭ, изготовленного методом электроспиннинга с

различной структурой с образцом клинически используемого искусственного перикарда компании Gore®. Для исследований было подготовлена два типа образцов. Образцы первого типа сформированы спечёнными между собой сферами диаметром $3,88 \pm 0,65$ мкм для внешней и $3,95 \pm 0,76$ мкм для внутренней поверхности. Пористость образцов составила $33,56 \pm 1,53$ % для внешней и $33,02 \pm 1,67$ % для внутренней

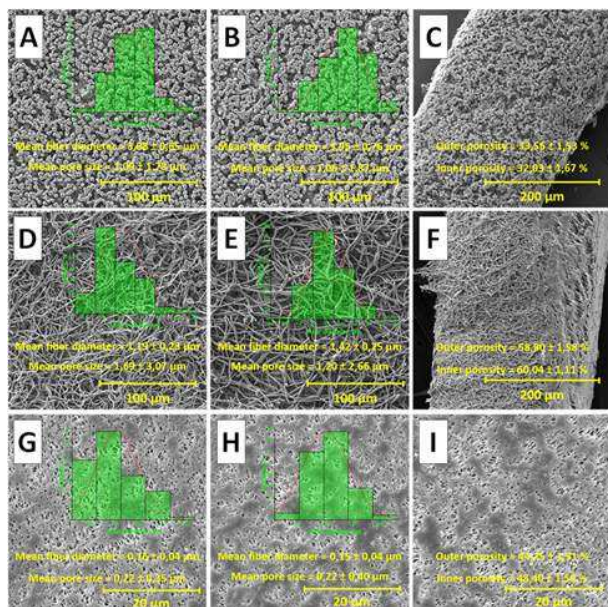


Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемых образцов на основе ПТФЭ: а–с образцы со сферической структурой изготовленный методом электроспиннинга, d–f образцы с волокнистой структурой изготовленный методом электроспиннинга, g–i образец компании Gore®

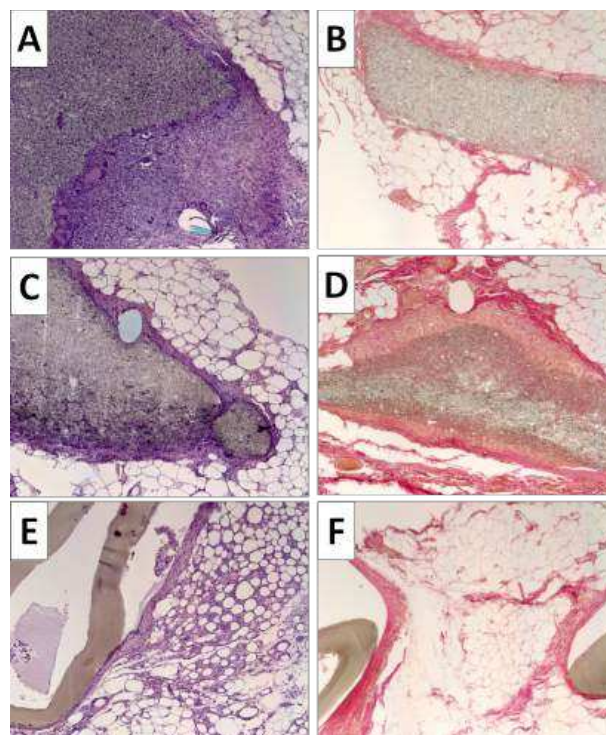


Рис. 2. Морфологические изображения исследуемых образцов: а, b – образцы со сферической структурой изготовленный методом электроспиннинга, с, d – образцы с волокнистой структурой изготовленный методом электроспиннинга, е, f – образец компании Gore®

поверхности (Рис. 1а–с). Образцы второго типа сформированы хаотично переплетающимися волокнами диаметром $1,19 \pm 0,23$ мкм для внешней и $1,42 \pm 0,25$ мкм для внутренней поверхности. Пористость образцов составила $58,80 \pm 1,58$ % для внешней и $60,04 \pm 1,11$ % для внутренней поверхности (Рис. 1d–f). Образец компании Gore® обладает типичной структурой для образцов экспандированного ПТФЭ и представляет узелково-волоконистую структуру.

Морфологические исследования показали наличие воспалительных явлений на границах контакта образцов с большим сальником лабораторных животных во всех исследуемых группах,

что является нормальной реакцией организма на имплантат. Однако, использование образца со сферической пористой структурой (Рис. 2а, б) минимизирует эти проявления, даже в сравнении с образцом компании Gore® (Рис. 2с, d) и образцом с волоконистой структурой (Рис. 2е, f).

Все типы имплантированных экспериментальных образцов искусственных перикардов, показали свою относительную инертность. При этом, образец со сферической пористой структурой вызывал наименьшую воспалительную реакцию по сравнению как с образцом компании Gore®, так и образцом, имеющим волоконистую структуру.

ВЗАИМОСВЯЗЬ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ СКОРЛУПЫ КЕДРОВОГО ОРЕХА

М. А. Мозылева

Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией композитных материалов для электроники М. В. Лебедева

*Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
m.mozyleva@g.nsu.ru*

В настоящее время исследование химических источников тока и систем хранения энергии идет взрывными темпами. Суперконденсаторы – устройства, накапливающие энергию за счет электрохимических процессов. Они могут быть использованы самостоятельно и в сочетании с аккумуляторами или топливными элементами, и находят применение в промышленности, электронике, медицине и транспорте. В качестве электродов в суперконденсаторах используются активированные углеродные материалы, обладающие развитой поверхностью, контролируемой морфологией, электрохимической стабильностью и высокой электропроводностью [1]. Углеродные материалы могут быть получены из природного возобновляемого сырья, что соответствует современным тенденциям в «зеленых» технологиях и привлекает особое внимание из-за низкой стоимости и доступности исходных материалов.

В работе была исследована серия пористых углеродных материалов из скорлупы кедрового ореха. Синтез материала проводили в две стадии: 1) карбонизация сырья в реакторе с кипящим слоем катализатора при $T = 460$ °С, 2) активация карбонизированной скорлупы гидроксидом

калия в диапазоне температур 600–1000 °С [2]. Далее проводилась температурная обработка образцов при 900 °С в инертной атмосфере с целью удаления кислородсодержащих функциональных групп с поверхности материала, наличие которых может приводить к нестабильности электродов суперконденсатора.

С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определен элементный состав активированных углеродных материалов. Текстуальные характеристики образцов рассчитывали на основе изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием методов БЭТ и ТФП.

Электрохимические исследования проводили в 3-х электродной титановой ячейке и в прототипе суперконденсатора в электролите 1-бутил-3-метилимидазолий тетрафторборат в ацетонитриле [3]. В качестве электрода сравнения использовали титановый диск, вспомогательного электрода – таблетка высоко поверхностного углеродного материала.

Из данных хронопотенциометрии рассчитаны величины удельной емкости, которые при плотности тока 0,6 А/г составляют 120, 115, 105, 107, 116 Ф/г для образцов, активированных при

600, 700, 800, 900, 1000 °С, соответственно. Из данных циклической вольтамперометрии рассчитаны вклады токов фарадеевских процессов и двойного электрического слоя с помощью математических моделей Трасатти и Данна [4]. Стабильность материалов оценивали по изменению емкости и сопротивления за 5000 непрерывных циклов заряжения/разряжения в прототипе суперконденсатора в корпусе батарейки-таблетки CR 2032.

В работе установлена взаимосвязь условий синтеза углеродных материалов и электрохимических свойств. Экспериментально показа-

но, что температура активации выше 800 °С и дополнительная температурная обработка при 900 °С позволяет существенно улучшить стабильность суперконденсатора. Показана перспективность использования активированных углеродных материалов из скорлупы кедрового ореха в качестве электродов суперконденсаторов с электролитом на основе ионной жидкости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета (проект № FSUS-2022-0022).

Список литературы

1. Kim B.K., Sy S., Yu A., Zhang J. *Electrochemical Supercapacitors for Energy Storage and Conversion // Handb. Clean Energy Syst.* – 2015. – P. 1–25.
2. Cheng J., Hu S.-C., Sun G.-T. *Comparison of activated carbons prepared by one-step and two-step chemical activation process based on cotton stalk for supercapacitors application // Energy.* – 2021. – Vol. 215. – P. 119–144.
3. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. *Ionic liquids as electrolytes // Electrochim. Acta.* – 2006. – Vol. 51. – № 26. – P. 5567–5580.
4. Wang J., Polleux J., Lim J., Dunn B. *Pseudocapacitive contributions to electrochemical energy storage in TiO₂ (anatase) nanoparticles // J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – № 40. – P. 14925–14931.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ФОТОКАТАЛИЗАТОРА TiO₂, САМОДОПИРОВАННОГО ИОНАМИ Ti³⁺, ПОСРЕДСТВОМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ В КАЧЕСТВЕ БИОТЕМПЛАТА ВОЛОКОН ОВЕЧЬЕЙ ШЕРСТИ

Д. В. Морозов, Н. М. Виноградов, Н. Л. Овчинников, М. Ф. Бутман
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. М. Ф. Бутман

ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
morozoff.d14@gmail.com

Диоксид титана остается в центре внимания исследователей как один из наиболее эффективных фотокаталитических материалов для решения ряда задач экологии, энергетики и медицины. Одно из перспективных направлений получения TiO₂ связано с использованием биомиметической технологии, которая позволяет получать материал со сложной иерархической структурой, присущей темплатам биологического происхождения. Ранее эта стратегия успешно использовалась нами при гидротермальной пропитке целлюлозных [1] и льняных [2] волокон раствором, содержащим гидроксокомплексы титана. В развитии этой стратегии представляет интерес переход от растительных волокон к волокнам животного происхождения, в частно-

сти шерсти. Свойства шерстяных волокон уникальны и обусловлены их чрезвычайно сложной морфологией с иерархическим многообразием нано- и микроструктур, образованных многослойной кутикулой и кортексом, а также химическим составом белков кератина. Наличие в шерстяном темплате значительного количества серы (до 5 %) обусловлено, в основном, наличием цистина, который может играть важную роль в кристаллизации TiO₂. Эта аминокислота обычно соединяет две соседние пептидные цепи ковалентной дисульфидной связью, которая может разрываться в гидротермальных условиях, образуя, таким образом, центры хемосорбции прекурсора TiO₂, а также приводя к частичному

восстановлению Ti^{4+} до Ti^{3+} (т. е. эффекту самодопирования Ti^{3+}).

Цели настоящей работы состояли в приготвлении волокон диоксида титана насыщением в гидротермальных условиях волокон шерсти раствором гидроксокомплексов титана; исследовании их структурных, текстурных и фотокалалитических свойств.

Диоксид титана был синтезирован посредством пропитки волокон овечьей шерсти раствором, содержащим полигидроксикомплексы титана, в гидротермальных условиях ($T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$) в течение 0,5 и 1 часа с последующим отжигом биотемплата в течение 0,5 часа при $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Биомамплат и композит « TiO_2 -шерсть», как продукт гидротермальной пропитки, исследованы методами ИК-спектроскопии, РФА, СЭМ, ТГ и ДСК с масс-спектрометрическим анализом продуктов испарения. Фазовый состав, морфология, текстурные и оптические свойства полученных фотокатализаторов TiO_2 изучены методами РФА, СЭМ, адсорбции/десорбции азота и спектроскопии диффузного отражения в УФ-видимом диапазоне. Дефектную структуру изучали методами РФЭС и ЭПР. Установлено, что непосредственно в ходе гидротермального процесса в относительно мягких условиях при температуре $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит первичное зарождение фаз анатаза и рутила. Увеличение продолжительности гидро-

термальной обработки с 0,5 до 1 часа приводит к существенному изменению соотношения фаз анатаза и рутила после отжига (доля анатаза уменьшается и становится меньше доли рутила), и это обстоятельство, очевидно, является основной причиной для незначительного снижения фотоактивности синтезированных образцов. Полученные образцы TiO_2 , представляющие собой смесь нанокристаллитов (15–20 нм) анатаза (60 %) и рутила (40 %), характеризовались очень высокой фотокаталитической активностью в реакции разложения модельного флуоресцентного красителя родамина Б (RhB) в водном растворе (начальная концентрация 20 мг/л, количество фотокатализатора 0,6 г/л) под действием УФ- и видимого излучения по сравнению с коммерческим TiO_2 Degussa P25.

Высокая фотокаталитическая активность полученных образцов диоксида титана как в УФ-, так и видимом диапазоне объясняется эффектом самодопирования ионами Ti^{3+} , которые, предположительно, являются продуктом восстановления Ti^{4+} в Ti^{3+} в реакциях диспропорционирования дисульфидных связей в биотемплате с участием гидроксокомплексов титана в гидротермальных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Список литературы

1. Kochkina N.E., Agafonov A.V., et al. // *ACS Sust. Chem. Engin.* – 2017. – V. 5. – № 6. – P. 5148–5155.
2. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., et al. // *Catalysts.* – 2020. – V. 10. – № 5. – P. 541.

СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕОЛИТ КОМПОЗИТНЫХ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ Bi_2WO_6/TiO_2-N И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ ФОТООКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВИДИМОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

М. Е. Морозова

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. М. Н. Люлюкин

Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1
m.morozova4@ngsu.ru

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

В основе фотокатализа находится явление генерирования под действием света активных частиц, которые вступают во взаимодействия с

компонентами среды, что в итоге приводит к накоплению продуктов реакции. Достижения в исследовании процессов фоторазложения веществ

на более простые и безопасные нашли применение в технологиях очистки и дезинфекции воздуха от различных загрязнителей посредством их окислительной деструкции. В настоящее время в этом направлении наибольшее внимание уделяется разработке катализаторов, способных к проведению целевых реакций под действием видимого излучения.

Так, перспективным является расширение рабочей области диоксида титана – наиболее распространённого фотокатализатора окисления – в зону видимого излучения. Для немодифицированного TiO_2 энергия кванта света, необходимого для инициации процесса, соответствует поглощению УФ излучения, доля которого в солнечном свете мала. Наличие в структуре атомов-допантов (например, азота) позволяет создавать дополнительный энергетический уровень внутри запрещенной зоны, что позволяет TiO_2 поглощать видимый свет [1].

Для стабилизации фотосистемы создаются композитные системы с гетеропереходом – их особенностью является возможность перераспределять генерированные заряды (электроны и электронные вакансии) через межфазовую границу, и стабилизировать фотокатализатор. Тем не менее, в ходе окисления ароматических соединений (например, бензола) на поверхности фотокатализатора происходит накопление углеродных отложений в виде соединений различной структуры, образующихся в результате большого количества радикальных реакций [2] и многократно снижающих скорость процесса окисления. Возможным подходом к решению данной проблемы является создание систем, в составе которых дополнительно будут находиться цеолиты. Они будут играть роль «сорбента», который за счет повышенной удельной поверхности будет отводить на себя трудноокисляемые интермедиаты и препятствовать блокировке активных центров TiO_2 .

Исходный $\text{TiO}_2\text{-N}$ получен в результате гидролиза сульфата титанила TiOSO_4 водным рас-

твором аммиака, который являлся и осадителем, и источником атомов азота. При синтезе систем с цеолитом его добавление происходило на этапе синтеза $\text{TiO}_2\text{-N}$ в суспензию сульфата титанила с последующим закреплением и ростом диоксида титана на нем. В качестве композитной системы рассмотрены соединения $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ с различным содержанием вольфрамата висмута, гидротермально нанесенного на исходный $\text{TiO}_2\text{-N}$ и на цеолит-модифицированный. В качестве предшественников вольфрамата висмута использовали $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, растворенный в 1 М растворе HNO_3 , и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые в составе суспензий исходного и цеолит-модифицированного $\text{TiO}_2\text{-N}$ помещали в тефлоновый лайнер и автоклавируют при 160 °С.

Исследование фотокаталитической активности образцов проводили в установке с реактором проточного типа. Для детектирования концентраций окисляемого бензола и продукта его полного окисления (CO_2) использовали ИК-спектрометр. Порошки образцов помещали на стеклянную подложку в реактор и проводили окисление бензола при значениях его концентрации в воздушной смеси 2,5, 5 и 10 мкмоль л^{-1} . В качестве источников оптического излучения выступали светодиоды с длинами волн, максимумы которых соответствовали УФ- и видимому диапазону.

В результате исследования были получены линейки композитных фотокатализаторов $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$, а также их цеолит-содержащие модификации. Исследованы зависимости активности систем от соотношения компонентов в композите. Показано, что для системы $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{TiO}_2\text{-N}$ зависимость активности имеет локальный экстремум при 30 %-ном содержании вольфрамата висмута. Сделаны выводы о влиянии вольфрамата висмута и цеолита на наблюдаемую фотоактивность, а также об эффективности использования цеолита в целях сохранения активности фотокатализатора при окислении бензола.

Список литературы

1. Kovalevskiy N., Svintsitskiy D., Cherepanova S., Yakushkin S., Martyanov O., Selishcheva S., Gribov E., Kozlov D., Selishchev D. // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 23. – P. 4146.
2. Lyulyukin M., Kovalevskiy N., Bukhtiyarov A., Kozlov D., Selishchev D. // *Int. J. Mol. Sci.* – 2023. – Vol. 24. – № 6. – P. 5693.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВОГО ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИМЕРНОЙ ПРИРОДЫ НА ОСНОВЕ ЛИГНИНА

Ю. И. Назарова, М. Д. Юрьева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. О. В. Ротарь

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

yin1@tpu.ru, mdy5@tpu.ru

На сегодняшний день лигнин входит в число отходов целлюлозно-бумажного и гидролизного производств. Благодаря своей термостойкости он активно используется в производстве полимерных изделий, которые применяются в литейном производстве. Модификация лигнина может привести к увеличению термостабильности, что делает продукт востребованным на рынке.

Целью работы стала разработка технологии получения термоустойчивого полимера модификацией лигнина элементарной серой.

Основой эксперимента стали 2 способа выделения лигнина:

- Выделение лигнина проводилось щелочным способом в присутствии 8 % гидроксида калия.
- Выделение лигнина проводилось кислотным способом в присутствии 20 % серной кислоты.

Выбор данных способов обусловлен простотой в исполнении, а также экономически выгодной [2].

Для модификации лигнина были выбраны соотношения: лигнин : сера 1 : 2, 1 : 1 и 1 : 0,5. Модификация лигнина проводилась в течении 3 часов при температуре 280 °С. По истечению вре-

мени реакционную массу промывали водой для удаления в осадке оставшейся серы. Установлено идеальное соотношение лигнина : сера – 1 : 1, так как это соотношение является экономически выгодным, и при этом полимер будет иметь высокие показатели термостабильности.

Модифицированный лигнин представляет собой порошок коричневого цвета, не растворяющийся в воде и в органических растворителях. В таблице 1 представлены выходы полимера в зависимости от метода выделения лигнина. Полученный полимер является термостабильным, температура размягчения составляет 450–500 °С.

Таблица 1. Зависимость выхода лигнина от способа выделения

Метод	Выход, г	Температура размягчения, °С
Щелочной	0,571	450
Кислотный	0,962	500

Таким образом, в работе была проведена химическая модификация лигнина элементарной серой получен термостабильный полимер.

Список литературы

1. Юрьева М.Д. Назарова Ю.И. Получение термостабильных полимеров путём модификации лигнина // Сборник материалов конференции. – Том II. – 2022. – 286 с.
2. Оболенская А.В. Химия лигнина учебное пособие. – Санкт-Петербург, ЛТА, 1993. – 80 с.
3. Смирнова А.И., Демьянцева Е.Ю. Переработка и применение полимеров. Лигнины: Получение. Свойства. – ВШТЭ СПбГУПТД, 2021. – 98 с.
4. Арбузов В.В. Композиционные материалы из лигнинных веществ, учебное пособие. – Москва : Экология, 1991. – 208 с.

РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ СТАЛИ Р6М5 ПОСЛЕ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ С ЗАКАЛКОЙ И ОТПУСКОМ

И. М. Наумов¹, М. А. Носова¹, Ф. Г. Мамедова¹, А. И. Колесников¹,
Н. А. Берсенев¹, В. И. Морозов², А. С. Петровичева²
Научный руководитель – д.т.н., профессор С. А. Кусманов

¹Костромской государственный университет
156005, Россия, Кострома, ул. Дзержинского, д. 17/11
james_naumov993@mail.ru

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
127055, Россия, Москва, Вадковский переулок, д. 3а

Данная работа посвящена изучению с помощью рентгенофазового анализа поверхности инструментальной быстрорежущей стали Р6М5 после ее плазменно-электролитного диффузионного насыщения.

В научно-исследовательской работе использовались цилиндрические образцы из стали Р6М5 высотой 15 мм и диаметром 10 мм, диффузионное насыщение которых выполнялось из электролита следующего состава: 10 % NH_4Cl , 20 % $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$. Карбамид был выбран в качестве недорогого, экологически безопасного источника азота и углерода, а хлорид аммония в качестве электропроводящего компонента.

Плазменно-электролитная химико-термическая обработка (нитроцементация) проводилась в цилиндрическом электролизере (рис. 1), обеспечивающем циркуляцию раствора с постоянной скоростью и стабилизацией его температуры с помощью теплообменника. Раствор нагнетался насосом через теплообменник внутрь цилиндрического электрода, затем электролит омывал

образец и переливался в поддон, откуда снова поступал в насос. Образец мог быть как анодом, так и катодом. После подачи напряжения на систему, образцы погружались в электролит на глубину, равную их высоте. Напряжение измерялось вольтметром DP6-DV (точность $\pm 0,5\%$), ток – амперметром DP6-DA. Температура образца измерялась мультиметром APPA109N при помощи термопары М89-К1 с точностью 2 % в диапазоне температур от 400 до 1000 °С. Термопара помещалась в осевом отверстии и непосредственно контактировала с образцом в точке, отстоящей от его торца на 2 мм.

Плазменно-электролитная химико-термическая обработка проводилась при режимных параметрах, учитывающих особенность структурно-фазового состава базового материала. Вначале процесса проводилась низкотемпературная анодная нитроцементация в течение 5, 10 и 15 минут при температуре 550 °С. Затем температура образца повышалась и поддерживалась в течение 2 минут равной 850 °С, по исте-

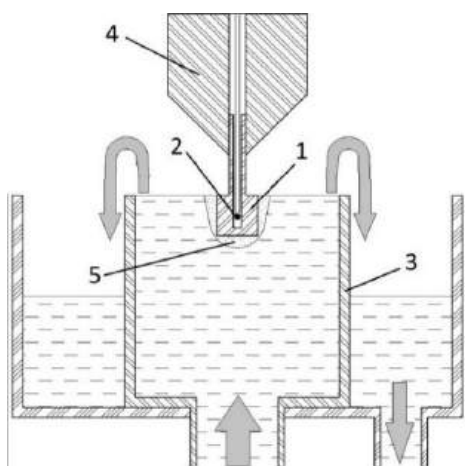


Рис. 1. Схема электролитической ячейки:
1 – деталь – анод/катод, 2 – термопара,
3 – катод/анод, 4 – токовод с системой
крепления, 5 – парогазовая оболочка

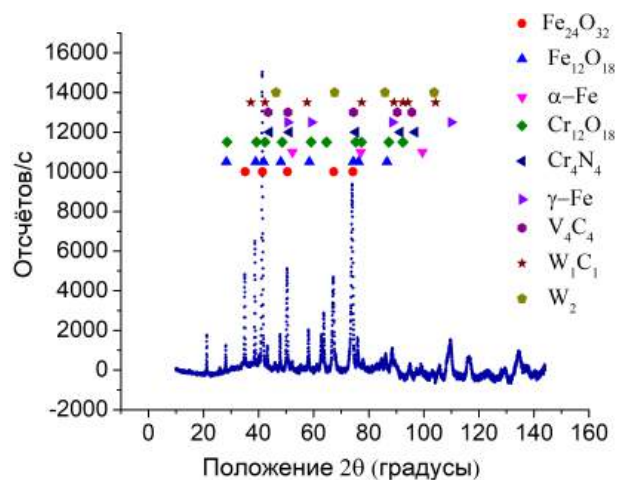


Рис. 2. Рентгенограмма образца из стали Р6М5 после электролитно-плазменной нитроцементации в течение 10 минут с закалкой и трёхкратным отпуском

чении которых полярность образца изменялась на противоположную, объект обработки становился катодом и нагревался до закалочной температуры 1230 °С. Продолжительность катодной нитроцементации при указанной температуре составляла 2 минуты. Далее осуществлялась закалка на воздухе. Половина образцов после закалки подвергалась трехкратному отпуску при температуре 550 °С, длительность каждого этапа составляла 1 час.

Фазовый состав поверхности образцов из стали Р6М5 после обработки определялся с помощью рентгеновского дифрактометра PANalytical Empyrean с излучением CoK α при сканировании в тета-2-тета-режиме с шагом

0,026° и скоростью сканирования 4,5 °/мин. По данным рентгеноструктурного анализа (рис. 2) на поверхности модифицированных образцов обнаружены оксиды железа, являющиеся следствием высокотемпературного окисления поверхности образца в парогазовой оболочке и соединения азота и углерода с легирующими элементами.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность плазменно-электролитной нитроцементации быстрорежущей инструментальной стали Р6М5, обеспечивающей насыщение поверхности азотом и препятствующей обезуглероживанию при нагреве до закалочной температуры.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, ОПТОЭЛЕКТРОННЫЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОТРУБЧАТОГО $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ С ДОБАВКОЙ Fe_2O_3 (АЛЬФА-ФАЗА)

А. И. Неумоин, Д. П. Опра, И. А. Ткаченко, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН
690022, Россия, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
anton_neumoin@ich.dvo.ru*

Разработка способов получения нанокompозитов, установление влияния различных добавок на свойства получаемого материала, управление его служебными характеристиками представляют теоретический и практический интерес. Особое значение имеют многофункциональные композиционные наноматериалы, обладающие набором полезных свойств, например, магнитных и фотокаталитических.

Задачей настоящей работы являлось получение нанокompозитных материалов на основе $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ и Fe_2O_3 , изучение их структуры, оптоэлектронных и магнитных характеристик. Формирование нанокompозитов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ осуществляли в гидротермальных условиях в одну стадию из смеси TiO_2 марки P25 (0,4 г) и $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (40–400 мг) в 10 М NaOH (32 мл). Фазовый состав полученных материалов изучали методами порошковой рентгеновской дифракции и электронной микродифракции. Морфологию исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, текстурные характеристики определяли газодсорбционным методом, оптоэлектронные свойства изучали с помощью спектрофотометрии, магнитные характеристики оценивали методом

вибрационной магнитометрии. Результаты приведены в таблице 1.

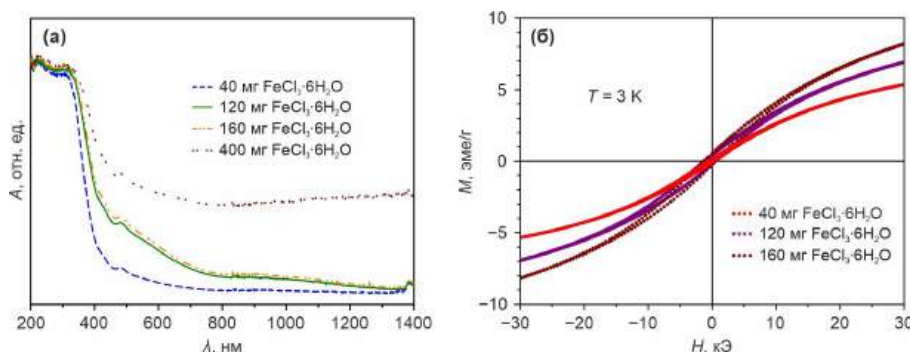
Полученные материалы $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ обладают иерархической двухуровневой структурной организацией и состоят из наночастиц трубчатой формы, собранных посредством самосборки в макроразмерные агрегаты. Трубки диаметром 7–10 нм имеют стенки, состоящие, как правило, из трёх слоёв. Диаметр внутренней полости таких многостенных нанотрубок составляет порядка 3,5–4 нм. Фаза трититаната натрия моноклинной сингонии (пр. группа $P2_1/m$, параметры ячейки $a = 8,571 \text{ \AA}$, $b = 3,804 \text{ \AA}$, $c = 9,135 \text{ \AA}$, $\beta = 101,57^\circ$) сосуществует в нанотрубках с альфа-фазой триоксида железа с ромбической ячейкой ($R3c$, $a = 5,032 \text{ \AA}$, $c = 13,733 \text{ \AA}$).

Для образцов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@ \text{Fe}_2\text{O}_3$ характерна относительно высокая удельная поверхность (таблица). Основной вклад в пористую структуру полученных продуктов вносят мезопоры (5,9–7,0 нм).

Гибридизация $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ с $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ обеспечивает улучшенную оптическую активность (рисунк 1а) и уменьшенную ширину запрещённой зоны (рисунк 1а, таблица) за счет образования гетероперехода между двумя полупроводниками.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности, суммарный удельный объем пор, ширина запрещенной зоны и коэрцитивная сила нанокompозитных материалов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@\text{Fe}_2\text{O}_3$

Навеска $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мг	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$; объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Ширина запрещенной зоны, эВ	Коэрцитивная сила при 3 К, Э
40	210,5; 0,51	3,15	265
120	206,6; 0,47	2,86	890
160	195,2; 0,45	2,85	965
400	—	2,60	—

**Рис. 1.** Спектры диффузного отражения в режиме поглощения (а) и полевые зависимости намагниченности при 3 К (б) образцов композиционных наноматериалов $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7@\text{Fe}_2\text{O}_3$

При исследовании магнитных свойств выявлено увеличение удельной намагниченности (рисунок 1б) и коэрцитивной силы (таблица) образцов с ростом доли фазы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Синтез и изучение состава, текстуры, морфологии и оптоэлектронных свойств выполнены

при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-10017). Исследования микроструктуры и магнитных характеристик выполнены в рамках государственного задания Института химии Дальневосточного отделения РАН, утвержденного Минобрнауки России.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА NiO-PEDOT:PSS МЕТОДОМ ИМПЕДАНСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Р. Низамеева¹, Э. М. Лебедева¹, В. В. Кузнецова^{1,2}, И. Р. Низамеев^{1,2}

¹Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова –
обособленное структурное подразделение ФИЦ КазНЦ РАН
guliya.riv@mail.ru

²Казанский национальный исследовательский технический университет им. А. Н. Туполева – КАИ
guliya.riv@mail.ru

В данной работе поднимается вопрос загрязнения окружающей среды и атмосферы, что является актуальной проблемой современности. Наиболее опасными загрязнителями окружающей среды считаются токсичные газы, среди которых диоксид азота (NO_2) является наиболее опасным. Поэтому одной из важнейших задач улучшения экологической ситуации является своевременный контроль за содержанием NO_2 в атмосфере. Для этой цели применяются кондуктометрические (хеморезистивные) сенсоры

контроля газовой среды [1, 2], в которых под влиянием токсичного газа меняется электрическое сопротивление газочувствительного элемента. От материала, используемого в качестве газочувствительного элемента, зависят эффективность работы сенсора, чувствительность и сенсорный отклик.

В данной работе в качестве чувствительного элемента предлагается использовать композит NiO-PEDOT:PSS . Для создания этого композита в первую очередь синтезируются волокна

Таблица 1. Сенсорный отклик NiO–PEDOT:PSS при различных содержаниях диоксида азота в модельной газовой смеси

Содержание NO ₂ , ppm	Сенсорный отклик S, %
5	1,13
10	5,15
20	10,13
25	18,56
30	23,13
40	25,84
50	27,41

никеля, которые в последующем наносятся на поверхность стеклянной подложки с электродами и подвергаются окислению. В последующем, окисленные волокна покрываются тонким слоем PEDOT:PSS.

Электрические свойства разработанного газочувствительного элемента NiO–PEDOT:PSS были исследованы методом импедансной спектроскопии. Кривые импедансной спектроскопии записывали с помощью потенциостата Р-45Х в диапазоне частот от 1 Гц до 500 кГц в модельной газовой смеси с содержанием диоксида азота от 5 ppm до 50 ppm.

Влияние различных концентраций диоксида азота в модельной газовой среде на поведение импедансной спектроскопии NiO–PEDOT:PSS и соответствующая эквивалентная схема показаны на рисунке 1. Согласно полученным данным,

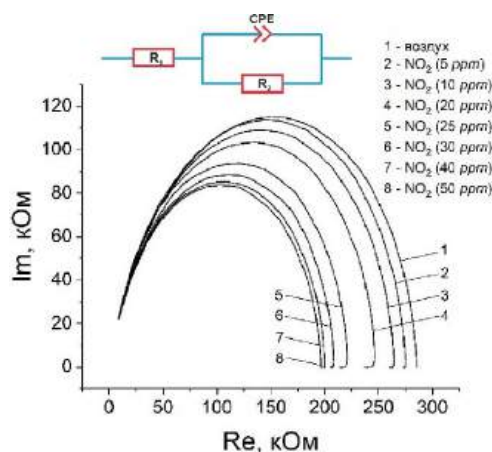


Рис. 1. Комплексный импеданс NiO–PEDOT:PSS в воздушной среде с различным содержанием NO₂ при комнатной температуре

увеличение концентрации NO₂ в смеси приводит к уменьшению дуги полуокруга на графике Найквиста.

По результатам импедансной спектроскопии, используя формулу $S = (Im_{air} - Im_{gas})/Im_{air}$, где Im_{air} и Im_{gas} комплексные сопротивления элемента в воздушной атмосфере и в присутствии NO₂, рассчитан сенсорный отклик NiO–PEDOT:PSS (таблица 1).

Результаты исследований показывают, что разработанный газочувствительный элемент NiO–PEDOT:PSS имеет заметный отклик даже при малых концентрациях NO₂ и является перспективным материалом для использования в кондуктометрических сенсорах диоксида азота.

Список литературы

1. Bălă G.P., Râjnoveanu R.M., Tudorache E., Motișan R., Oancea C. // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2021. – V. 28. – P. 19615–19628.
2. Chen T.M., Kushner W.G., Gokhale J., Shofer S. // *The American journal of the medical sciences*. – 2007. – V. 333. – № 4. – P. 249–256.

КОНТРОЛИРУЕМОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ НИКЕЛЯ НА АЗОТСОДЕРЖАЩЕМ УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ГАЗООБРАЗНОЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

А. Д. Нищаклова¹, Д. А. Булушев², С. В. Трубина¹, А. Д. Федоренко¹,
П. Е. Плюснин¹, О. А. Стонкус², А. В. Окотруб¹, Л. Г. Булушева¹

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
nishchakova@niic.nsc.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

Муравьиная кислота является жидким органическим носителем водорода. Выделение H_2 происходит посредством каталитического разложения, для чего обычно используются катализаторы на основе металлов платиновой группы. Однако их высокая стоимость мотивирует исследователей на разработку катализаторов на основе неблагородных металлов. Никель является прямым аналогом палладия и показывает свою активность в каталитических реакциях гидрирования и дегидрирования [1].

Эффективность катализатора напрямую зависит от состояния и дисперсности металла. Этими параметрами можно управлять путём подбора условий синтеза катализатора, например, варьируя атмосферу стадии кальцинации или состав носителя. В данной работе в качестве предшественника никеля был выбран ацетат никеля, который методом пропитки был нанесен на азотсодержащий пористый углеродный матери-

ал (NC) [2] и его аналог, содержащий 1 мас.% Ni в виде моноатомных Ni- N_4 сайтов (1NiNC) [3]. Разложение ацетата никеля проводили при температуре 350 °C в двух атмосферах – в инертной (Ar) и восстановительной (HCOOH/Ar). Таким образом, было получено три образца с различной дисперсностью никеля (Схема 1).

Использование атмосферы HCOOH/Ar способствовало образованию наночастиц Ni, средний размер которых составляет 2 нм, тогда как два других образца, полученных в инертной среде, содержали Ni в более высокой дисперсии. Первоначальное отсутствие Ni в структуре углеродных носителей привело к лучшему распределению молекул ацетата Ni на поверхности носителя, что изменило механизм их распада и привело к наивысшей атомной дисперсии Ni в катализаторе Ni/NC_{Ar}. В свою очередь, образец, предварительно содержащий Ni- N_4 центры, привел к образованию малоатомных класте-

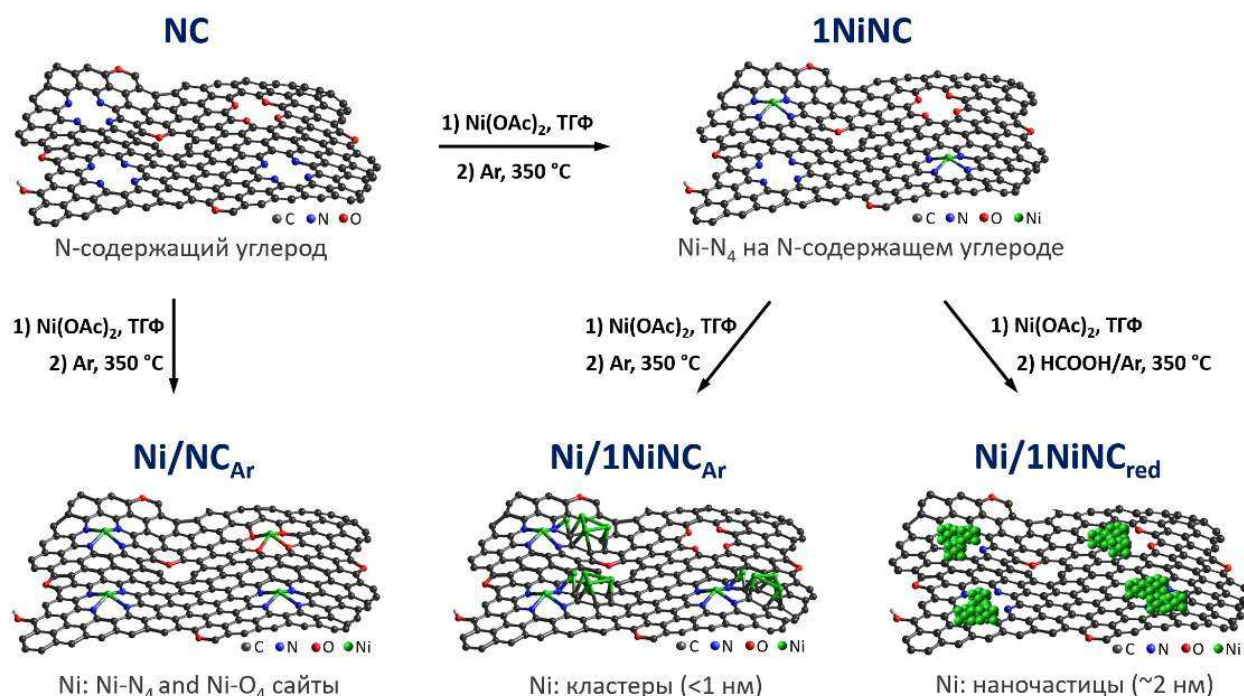


Схема 1. Схематическая иллюстрация условий синтеза и структуры катализаторов

ров никеля на соседних к центру углеродных гексагонах [4]. Все образцы показали близкую активность в получении водорода в результате реакции газообразной муравьиной кислоты в интервале температур 200–280 °С. Однако катализатор, содержащий никель в виде моноатомных центров, продемонстрировал наименьшую кажущуюся энергию активации процесса (105

кДж/моль) и самую высокую селективность образования H_2 (99 %).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проекты № 121031700314-5 Института неорганической химии им. А. В. Николева СО РАН и FWUR-2024-0036 Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН).

Список литературы

1. Nishchakova A.D., Bulusheva L.G., Bulushev D.A. *Supported Ni Single-Atom Catalysts: Synthesis, Structure, and Applications in Thermocatalytic Reactions // Catalysts*. – 2023. – V. 13. – № 5. – P. 845.
2. Nishchakova A.D., Grebenkina M.A., Shlyakhova E.V., Shubin Y.V., Kovalenko K.A., Asanov I.P., Fedoseeva Y.V., Makarova A.A., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. *Porosity and composition of nitrogen-doped carbon materials templated by the thermolysis products of calcium tartrate and their performance in electrochemical capacitors // J. Alloys Compd.* – 2021. – V. 858. – P. 158259.
3. Bulushev D.A., Nishchakova A.D., Trubina S.V., Stonkus O.A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. *Ni–N₄ sites in a single-atom Ni catalyst on N-doped carbon for hydrogen production from formic acid // Journal of Catalysis*. – 2021. – V. 402. – P. 264–274.
4. Nishchakova A.D., Bulushev D.A., Trubina S.V., Stonkus O.A., Shubin Y.V., Asanov I.P., Kriventsov V.V., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. *Highly Dispersed Ni on Nitrogen-Doped Carbon for Stable and Selective Hydrogen Generation from Gaseous Formic Acid // Nanomaterials*. – 2023. – V. 13. – № 3. – P. 545.

ВЛИЯНИЕ ГЛИКОЛЯТА НАТРИЯ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАГНИЕВОГО СПЛАВА В ИЗОТОНИЧЕСКОМ РАСТВОРЕ

А. Д. Номеровский, А. С. Гнеденков, С. Л. Синебрюхов, С. В. Гнеденков
Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН, в.н.с. А. С. Гнеденков

ФГБУН Институт химии ДВО РАН

690022, Россия, Приморский край, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159 д
nomerovskii.ad@outlook.com

Магний и его сплавы обладают низкой плотностью, высокой удельной прочностью и отличной технологичностью в обработке, что делает данный материал перспективным для использования в науке и технике [1]. Магний, являясь биогенным элементом, может использоваться для медицинских целей, например, в качестве биорезорбируемого имплантационного материала [2]. Однако сплавы магния обладают высокой скоростью коррозии, ограничивающей их возможное практическое применение [3–5].

Для защиты сплавов от интенсивной деградации используют различные варианты антикоррозионных покрытий, включая ингибиторсодержащие слои. Важным моментом при формировании такого покрытия является выбор

наиболее эффективного и нетоксичного ингибитора коррозии. В настоящий момент существует небольшое количество работ, посвященных оценке использования биосовместимых ингибиторов коррозии на основе карбоновых кислот.

В данной работе различными методами было изучено коррозионное поведение магниевого сплава МА8 (система Mg–Mn–Ce) в изотоническом растворе (0,9 масс. % NaCl), а также в данной среде с добавлением ингибитора коррозии – гликолята натрия.

На рисунке 1 показаны СЭМ-изображения поверхности образца магниевого сплава МА8 и карты распределения элементов до и после выдержки в 0,9 % растворе NaCl с добавлением 0,1 М гликолята натрия. Полученные результаты

указывают на формирование плотной поверхностной пленки, защищающей материал от интенсивной коррозии. Тем не менее, на поверхности наблюдаются участки, не содержащие слоя продуктов коррозии.

Согласно результатам, полученным методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС), изменение модуля импеданса на низкой частоте для образца, выдержанного в 0,9 % растворе NaCl с добавлением 0,1 М гликолята натрия, можно описать волнообразной кривой. Полученный результат обусловлен последовательно протекающим разрушением и восстановлением оксидной пленки в процессе коррозии. При этом значение модуля импеданса, измеренного на низкой частоте для данного образца, выше на порядок практически в течение всего эксперимента (7 сут), чем для сплава в 0,9 % растворе NaCl без ингибитора.

Анализ полученных экспериментальных данных указывает на положительное влияние гликолята натрия на снижение интенсивности процесса коррозии сплава магния. На основании комплексного исследования коррозионного поведения материала был предложен механизм антикоррозионной защиты, основанный на формировании оксидно/гидроксидного слоя и сорбции гликолят-иона, препятствующих адсорбции на поверхности хлорид-ионов и дальнейшему процессу деградации магниевого сплава.

Полученные результаты указывают на высокую перспективность применения гликолята натрия, в качестве компонента, обеспечивающего активную защиту материала от коррозии, при формировании биосовместимых ингибиторсодержащих самовосстанавливающихся покрытий на сплаве магния.

Химический анализ поверхностных слоев выполнен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-10148. Анализ электрохимических свойств проведен при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 20-13-00130.

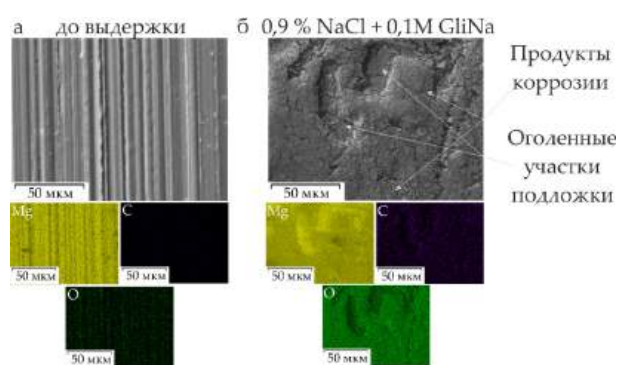


Рис. 1. СЭМ-изображение и ЭДС карты распределения элементов по поверхности сплава МА8 до (а) и после (б) выдержки в 0,9 % растворе NaCl с добавлением 0,1 М гликолята натрия

Список литературы

1. Nazeer F., Long J., Yang Z., Li C. // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2022. – Vol. 10. – № 1. – P. 97-109.
2. Rider P. et al. *Biodegradable magnesium barrier membrane used for guided bone regeneration in dental surgery* // *Bioact. Mater.* – 2022. – Vol. 14. – P. 152-168.
3. Gnedenkov A.S. et al. *Smart composite antibacterial coatings with active corrosion protection of magnesium alloys* // *J. Magnes. Alloy.* – Elsevier, 2022. – Vol. 10. – № 12. – P. 3589-3611.
4. Gnedenkov A.S. et al. *The detailed corrosion performance of bioresorbable Mg-0.8Ca alloy in physiological solutions* // *J. Magnes. Alloy.* – 2022. – Vol. 10. – № 5. – P. 1326-1350.
5. Гнеденков С.В. et al. *Свойства покрытий, сформированных на магниевом сплаве МА8 методом плазменного электролитического оксидирования* // *Вестник ДВО РАН.* – 2010. – № 5. – P. 35-46.

ПОВЫШЕНИЕ АНТИФРИКЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОЙ СТАЛИ Р6М5 ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТНОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИЕЙ

М. А. Носова¹, Л. М. Маркина¹, Ф. Г. Мамедова¹, И. М. Наумов¹,
А. И. Колесников¹, Н. А. Берсенев¹, И. Р. Паленов², А. С. Петровичева²
Научный руководитель – к. т. н., доцент Т. Л. Мухачева

¹Костромской государственный университет
156005, Россия, Кострома, ул. Дзержинского, д. 17/11
mari.nosova.04@bk.ru

²Московский государственный технологический университет «СТАНКИН»
127055, Россия, Москва, Вадковский переулок, д. 3а

Целью данного исследования является изучение влияния плазменно-электролитной нитроцементации при анодной полярности и последующей закалки после нагрева при катодной поляризации на трибологические характеристики поверхности инструментальной стали.

Плазменно-электролитная обработка представляет собой высокоскоростной способ диффузионного насыщения металлов и сплавов с возможностью последующей закалки в том же электролите. Процесс реализуется в электрохимической ячейке, в которой поверхность одного из электродов значительно больше поверхности другого. Разница в площадях электродов приводит к локализации выделения энергии источника питания у электрода с меньшей площадью поверхности. Электролит вокруг обрабатываемого изделия вскипает, образуя устойчивую парогазовую оболочку и обеспечивая разогрев изделия со скоростью до 200 °С в секунду. Эмиссия компонентов электролита в оболочку позволяет проводить диффузионное насыщение.

В научно-исследовательской работе для плазменно-электролитной обработки использовались цилиндрические образцы из стали Р6М5 диаметром 10 мм и высотой 15 мм. Водный раствор электролита содержал 10 % хлорида аммония в качестве электропроводящего компонента и 20 % карбамида, в роли источника азота и углерода. Углерод в составе электролита необходим для предотвращения обезуглероживания стали при катодном нагреве до закалочной температуры. Низкотемпературная анодная плазменно-электролитная нитроцементация проводилась при температуре 550 °С в течение 10 минут. Затем полярность обрабатываемого изделия изменялась на противоположную и проводился нагрев (катодный) до закалочной температуры 1230 °С. Закалка осуществлялась на воздухе. Часть образцов после закалки подвергались трёхкратному отпуску при температуре

550 °С, длительность каждой ступени отпуска составляла 1 час.

Трибологические испытания проводились по боковой поверхности цилиндрического образца из стали Р6М5 по схеме вал-втулка (рис. 1) (патент RU 213 413 U1). Контртело было изготовлено из закалённой стали ХВГ. В результате испытаний установлено, что средний коэффициент трения за последние 100 метров пути снизился в 1,5 раза после плазменно-электролитной закалки и в 2 раза после закалки и трёхкратного отпуска. Интенсивность изнашивания моди-

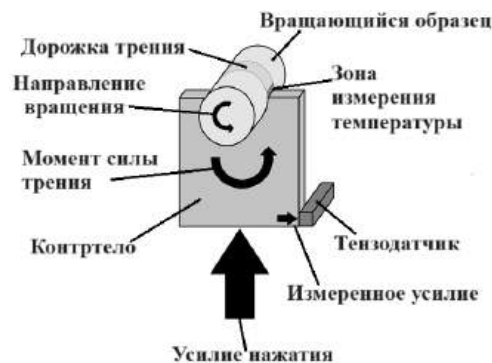


Рис. 1. Схема трения

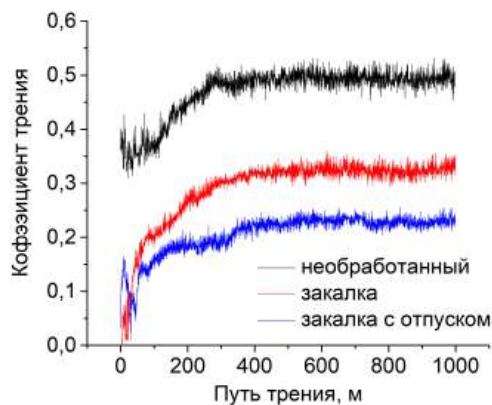


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения от пути трения. Время анодной нитроцементации 10 минут. Скорость скольжения образца по контртелу 1,555 м/с, нагрузка 10 Н

фицированной поверхности коррелирует с коэффициентом трения и снижается вдвое после плазменно-электролитной нитроцементации с закалкой и отпуском. Повышение износостойкости связано с образованием модифицированной структуры в поверхностном слое материала, что подтверждается результатами металлографического анализа поперечных сечений образцов. При этом в модифицированном слое наблюдаются зоны повышенной твердости, указывающие не только на структурно-фазовые превращения в базовой матрице в результате закалки, но и на возможное образование соединений азо-

та и углерода с железом и легирующими компонентами в составе сплава.

Таким образом в работе показана возможность использования плазменно-электролитной нитроцементации для повышения антифрикционных свойств инструментальной стали Р6М5. Возможность изменения полярности объекта обработки в процессе модифицирования материала позволяет провести насыщение при 550 °С с последующей закалкой от 1230 °С за один технологический цикл (без прерывания процесса и повторного нагрева).

НОВЫЕ АМБИВАЛЕНТНЫЕ ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННОГО ФОТОКАТАЛИЗА

А. Г. Нугманова, М. А. Калинина

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
nugmanovaalsy@gmail.com*

Гетерогенный фотокатализ является перспективным направлением для преодоления энергетического кризиса и снижения антропогенной нагрузки на окружающую среду, так как открывает возможности для использования неограниченного источника энергии в виде солнечного света для производства новой химической продукции, восстановления CO_2 и очистки сточных вод. Основным ограничением для его широкомасштабного применения является низкая эффективность. Одним из способов решения этой проблемы является использование в качестве фотокатализаторов различных гибридных материалов, проявляющих синергию свойств, что может обеспечить необходимую эффективность фотокатализа. Другой подход для увеличения эффективности заключается в применении внешнего воздействия, например, электрического поля. В настоящий момент широко используется фотоэлектрокатализ, который позволяет стабилизировать разделение фотоиндуцированного заряда, что, в свою очередь, значительно увеличивает скорость реакции. Однако данный метод имеет существенный недостаток: электроды необходимо погружать непосредственно в реакционную среду, что приводит к их отравлению и значительно увеличивает ресурсозатратность процесса. Использование бесконтактного внешнего электрического поля в водных средах в литературе не описано.

В данной работе была предложена идея использовать в качестве эффективных фотокатализаторов гибридные материалы, состоящие из двумерных частиц оксида графена (ОГ) и собранных на их поверхности порфириновых металл-органических каркасов (ПОВМОК) за счет нековалентной сборки в эмульсиях Пикеринга. Используемые в работе (мезо-тетра(пиридил)порфирилат цинка (II) (ZnTPyP) и 5,15-ди(пиридил)-10,20-ди(4-карбоксифенил)порфирилат цинка (II) (ZnDPyDCPP)), обладают собственной фотокаталитической активностью, а упорядоченные структуры ПОВМОК на их основе обеспечат селективность материала. Использование ОГ дополнительно стабилизирует структуру ПОВМОК и, в то же время, способствует эффективному разделению заряда за счет низкого уровня Ферми. Высокая поляризуемость ОГ может способствовать чувствительности гибрида к воздействию электрического поля, что дополнительно увеличит эффективность фотокатализа.

На первом этапе работы была исследована возможность получения селективных фотокатализаторов за счет варьирования размера микропор ПОВМОК гибридных материалов. Для характеристики полученных гибридных систем был использован комплекс физико-химическими методами (СЭМ, флуоресцентная микроскопия, ТГА, ПРД, компьютерное моделирование

и др.). Для оценки фотокаталитической активности полученных материалов были выбраны реакции фотодеструкции водных растворов 1,5-дигидрокси-нафталина (ДГН) и родамина 6G (Rh6G) в различных средах. При наличии кислорода в среде фотодеструкция субстратов протекает по окислительному механизму за счет сохранения способности ZnTPyP и ZnDPyDCPP, собранных в высокоупорядоченную структуру ПОВМОК, при облучении инициировать выделение синглетного кислорода. При отсутствии в среде окислителя (кислорода) фотокаталитическая активность гибридов может быть обеспечена эффективным разделением фотоиндуцированного заряда между ПОВМОК-структурой и ОГ, и реакция протекает по восстановительному механизму в микропорах фотокатализатора, что обуславливает селективность гибридов по отношению к молекулам субстратов [1].

На втором этапе также была исследована возможность увеличения эффективности полу-

ченных амбивалентных фотокатализаторов за счет наложения бесконтактного внешнего электрического поля (ЭП) на примере реакции фотодеструкции ДГН. Было обнаружено, что при наложении ЭП с напряжением до 4 кВ, возможно достичь увеличения скорости реакции фотодеструкции ДГН в два раза вне зависимости от условий среды.

Полученные результаты обеспечивают основу для разработки субстрат-селективных гибридных фотокатализаторов, обладающих синергетической фотокаталитической активностью, которые можно было бы использовать в селективном фотокатализе, а также для замкнутых производственных химических циклов, обеспечивая как синтез химической продукции, так и удаление токсичных побочных продуктов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-73-00095).

Список литературы

1. Nugmanova A.G., Safonova E.A., Baranchikov A.E. Tameev A.R., Shkolin A.V., Mitrofanov A.A., Eliseev A.A., Meshkov I.N.,

Kalinina M.A. // *Applied Surface Science*. – 2022. – V. 579. – P. 152080.

СИНТЕЗ КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ UiO-66 ДЛЯ ПРИЛОЖЕНИЙ НЕЛИНЕЙНОЙ ОПТИКИ И МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Е. А. Оконешникова, Н. А. Жёсткий, С. А. Поваров, С. В. Бачинин, П. В. Алексеевский
Научный руководитель – к.х.н., А. Н. Кулакова; д.ф.-м.н. В. А. Миличко

Национальный исследовательский университет ИТМО
197101, Россия, г. Санкт-Петербург
liza.okoneshnikova.00@mail.ru

Металлоорганические каркасы (МОК) – класс пористых кристаллических материалов, состоящих из ионов металлов, координированных с органическими лигандами. Благодаря своей исключительной возможности настройки структуры и разнообразию физико-химических свойств, МОК находят применение в качестве функциональных материалов для хранения и разделения газов, катализа, таргетной доставки лекарств, фильтрации и т. д. [1–2].

Особое место МОК занимают в мире нелинейной оптики и оптоэлектроники благодаря своей кристаллической структуре, термической стабильности, регулируемой пористости, большой площади внутренней поверхности [3].

Например, известный термически стабильный МОК UiO-66 демонстрирует выраженные люминесцентные и нелинейно-оптические эффекты. Однако малые размеры кристаллов (менее 1 мкм) существенно ограничивают использование UiO-66 в нелинейной оптике и, в частности, не позволяют определять его ключевые оптические параметры [4]. Аналогичное требование к размерам кристаллов необходимо для изучения вольт-амперных характеристик МОК. В данной работе были подобраны условия синтеза крупных кристаллов термически устойчивого UiO-66 (15–20 мкм) для приложений нелинейной оптики и оптоэлектроники.

В рамках работы была проведена оптимизация с варьированием параметров синтеза: природа растворителя, природа реагентов, соотношение исходных соединений и их концентрации в растворе, добавление модуляторов, температура, объём реакционной смеси. Сольвотермальным методом в присутствии *N,N*-диэтилформамида и муравьиной кислоты был получен наиболее крупный образец UiO-66. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) выявила четко выраженные отдельные кристаллы октаэдрической формы со средним размером 15 мкм (рис. 1А, В) и однородным распределением индикаторных элементов (рис. 1С). Структура полученного UiO-66 была также подтверждена порошковым рентгеноструктурным анализом (PXRD) и сравнена с эталоном (рис. 1D).

Были исследованы нелинейно-оптические и оптоэлектронные свойства полученного образца. Анализ генерации третьей гармоники во времени (1 ч) выявил высокую стабильность UiO-66 при мощности лазера накачки, вызывающей необратимый распад большинства МОК. Установлено также, что UiO-66 способен изменять своё сопротивление в зависимости от протекшего через него электрического заряда, то есть обладает мемристорным поведением и может быть потенциально использован для хранения данных. Таким образом, полученные результаты выводят UiO-66 в список нелинейных и стабильных МОК для реальных фотонных приложений и оптоэлектронных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-73-01235.

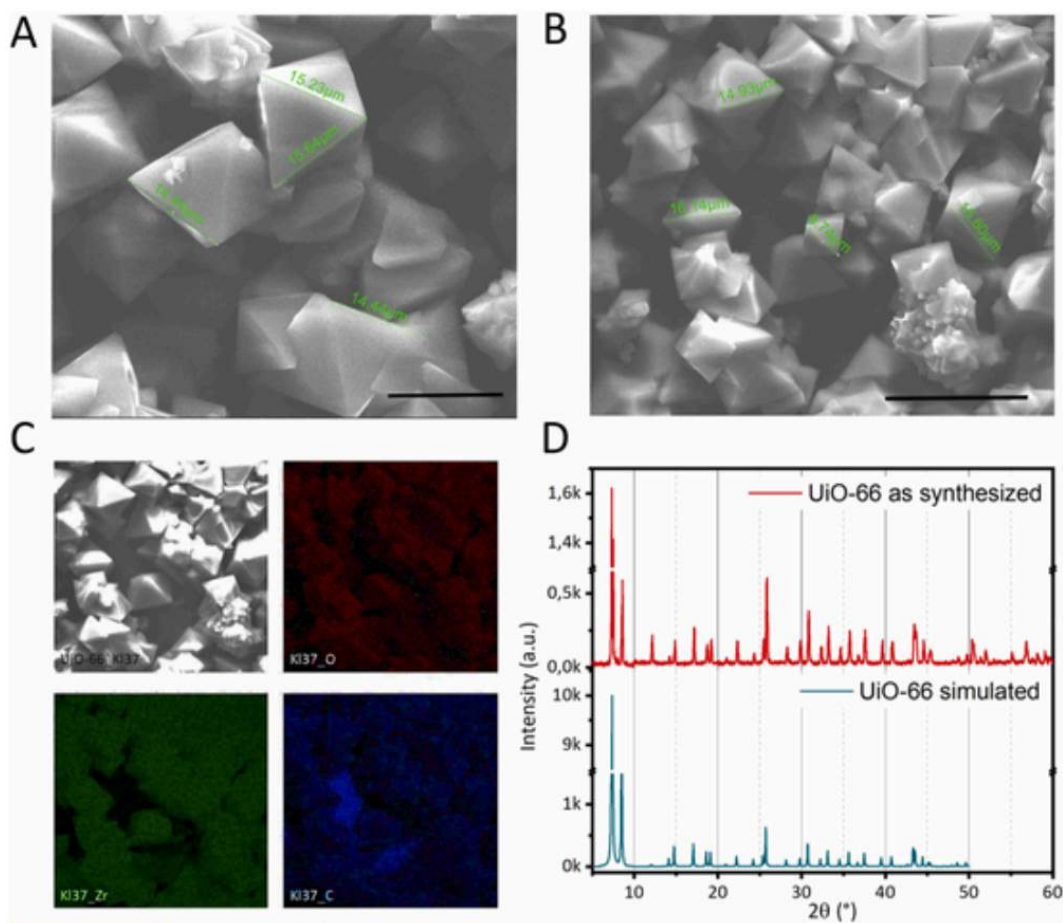


Рис. 1. (А, В) СЕМ изображения синтезированных UiO-66. Масштаб 20 мкм (А), 30 мкм (В). (С) Анализ элементного распределения: О – зеленая карта, Zr – синяя карта, С – красная карта. (D) Дифрактограммы (PXRD) синтезированного UiO-66 (верхнее изображение) и смоделированного (нижнее изображение (CCDC 2054314))

Список литературы

1. Mingabudinova L.R. et al. Metal–organic frameworks as competitive materials for non-linear optics // *Chemical Society Reviews*. – 2016. – V. 45. – № 19. – P. 5408–5431.
2. Rajasree S.S., Li X., Deria P. Physical properties of porphyrin-based crystalline metal–organic frameworks // *Communications Chemistry*. – 2021. – V. 4. – № 1. – P. 47.
3. Medishetty R. et al. Nonlinear optical properties, upconversion and lasing in metal–organic frameworks // *Chemical Society Reviews*. – 2017. – V. 46. – № 16. – P. 4976–5004.
4. Cong C., Ma H. Photonic Metal-Organic Frameworks // *Advanced Optical Materials*. – 2021. – V. 9. – № 19. – P. 2100733.

ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОННОГО ТРАНСПОРТА И ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫХ СВОЙСТВ В ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

Д. В. Побеленская^{1,2}, Н. А. Акулова^{1,2}, Д. И. Гапич^{1,2}, Р. С. Кумарбаев^{1,2},
А. С. Буинов³, Б. Ч. Холхоев³, В. Ф. Бурдуковский³, В. А. Кузнецов^{1,2}
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6
pobelenskaya03@mail.ru

Последние несколько десятилетий все большее внимание уделяется полимерным композиционным материалам. Это объясняется возможностью варьирования их характеристик в широком диапазоне параметров (физических, электрических и др.) в зависимости от поставленных задач. В частности, для создания функциональных материалов в области электроники и электронных приборов перспективными являются композиционные материалы, основанные на полимерных матрицах с добавлением наночастиц электропроводящей фазы.

Такие материалы могут применяться в качестве гибких токопроводящих элементов, экранирующих электромагнитное излучение материалов, а также для изготовления чувствительных элементов датчиков. Так, например, для изготовления тензорезистивных датчиков, которые предполагается многократно использовать при деформациях десятки процентов и более, не представляется возможным использовать традиционные металлические и полупроводниковые материалы тензорезисторов. Для изготовления биосовместимых имплантируемых тензорезисторов хорошо подходят полимерные композиционные материалы, основанные на диэлектри-

ческой биосовместимой полимерной матрице хитозана с добавлением углеродных наночастиц.

В рамках настоящей работы были исследованы композиты на основе хитозана в качестве полимерной матрицы и частиц графена в качестве электропроводящей фазы. Для получения композитов были использованы поливинилпирролидон и Pluronic-F108 в качестве поверхностно-активных веществ. Их использование обусловлено гидрофильностью полимера и гидрофобностью частиц графена, и соответственно позволяет получать устойчивые коллоидные системы на основе частиц графена и раствора хитозана. Содержание частиц графена в образцах составило от 2 до 5 % (масс.). Подробности получения исследуемых композиционных пленок описаны в работах [1, 2].

Для образцов полученных композитов определен один из основных параметров тензорезистивного эффекта – коэффициент тензочувствительности, а также его зависимость от количества циклов, и показана работоспособность образцов при деформациях до 40 % относительного удлинения. В совокупности с зависимостями электросопротивления от температуры, измеренными ранее в диапазоне температур от

4,2 до 300 К, была установлена морфология композитов и физическая природа тензорезистивного эффекта. Частицы электропроводящей фазы распределены равномерно в полимерной матрице. В композитах с максимальным содержанием графена, частицы имеют непосредственный контакт друг с другом без наличия прослоек в путях протекания тока через образцы, либо количество таких прослоек достаточно мало. Тензорезистивный эффект связан с изменением электросопротивления контактов между частицами, вызванным изменением площади таких

контактов при деформации. Причем, при увеличении содержания графена относительное изменение площади перекрытия при деформации уменьшается относительно образцов с меньшим содержанием графена при одинаковой деформации. Полученные значения коэффициента тензочувствительности и электросопротивления, а также работоспособность при повышенных деформациях говорят о перспективности использования исследованных композитов в качестве чувствительных элементов биосовместимых тензорезистивных датчиков.

Список литературы

1. Kholkhoev B.Ch., Buinov A.S., Bal'zhinov S.A., Makotchenko V.G., Fedorov V.E., Aksenova N.A., Kozlova M.N., Solov'eva A.B., Timashev P.S., Burdukovskii V.F. // *Polymer Science, Series A*. – 2018. – Vol. 60. – № 5. – P. 678–682.
2. Kholkhoev B.Ch. Buinov A.S., Bal'zhinov S.A., Farion I.A., Makotchenko V.G., Fedorov V.E., Kozlova M.N., Timashev P.S., Burdukovskii V.F., Chailakhyan R.K. // *Polymer Science, Series A*. – 2017. – Vol. 59. – № 2. – P. 223–227.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ КАТОД НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И МОЛИБДЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПУТЕМ ЭЛЕКТРОЛИЗА ЩЕЛОЧНОГО ВОДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

Ю. Ю. Потанина^{1,2}, А. Н. Кузнецов^{1,2}, Д. В. Козлов^{1,2}

Научные руководители – м.н.с. А. Н. Кузнецов^{1,2}; д.х.н., заведующий отделом Д. В. Козлов^{1,2}

¹Новосибирский государственный университет
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
y.potantina@g.nsu.ru

Водород рассматривается как один из перспективных вторичных энергоносителей в связи с тем, что имеет самое высокое значение удельной плотностью энергии и может быть получен путем электролиза воды с использованием возобновляемых источников энергии, таких как солнце и ветер, путем электролиза воды. Одной из проблем, сдерживающих широкое распространение технологии электролизного получения чистого водорода, является использование дорогой Pt в составе катодных материалов коммерческих электролизеров. Это связано с тем, что Pt-содержащие катоды являются наиболее активными и стабильными и обеспечивают высокий выход H_2 .

В связи с вышесказанным, создание активного и стабильного катодного материала, не содержащего платину, для процесса электрохимического получения водорода является важной задачей, над которой работают учёные

во всем мире [1]. Каталитические структуры на основе молибдена и никеля являются наиболее перспективными для применения в щелочных электролизерах в составе катодов для получения газообразного водорода [1, 2]. А среди способов изготовления таких катодных материалов электроосаждение рассматривается как простой и экологичный процесс синтеза без ограничения размера электрода (катада) [3].

Целью данной работы являлась разработка относительно простого способа изготовления катада, не содержащего платину и обеспечивающего высокие показатели в процессе выделения водорода, для щелочного электролизера.

В качестве проводящей подложки катада была выбрана углеродная бумага с нанесенной на неё углеродной высокоповерхностной сажей Ketjen Black 600 (KB600). Сажу KB600 наносили из водно-спиртовой суспензии равномерно на всю рабочую поверхность углеродной бу-

маги. Никель-молибденовые осадки получали методом совместного электроосаждения никеля и молибдена из растворов соответствующих солей. За основу метода приготовления NiMo катодного материала были взяты две методики, описанные в работах [3, 4]. В настоящей работе были выбраны оптимальные условия формирования NiMo наноструктурированных осадков на углеродной подложке, которые обеспечивают высокую производительность и эффективность проведения процесса электролиза щелочного водного электролита.

Приготовленные электроды были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа

(РФА) и электронной микроскопии (ЭМ). По результатам электрохимических исследований показано, что активность приготовленных NiMo электродов сопоставима с активностью катода, содержащего коммерческий Pt/C катализатор, при низкой плотности тока (-10 mA/cm^2), и превосходит таковую при более высокой плотности тока (-100 mA/cm^2).

Разработанный способ изготовления NiMo катода открывает возможности для создания высокоэффективных щелочных электролизеров, не содержащих платину на электродах, и для широкого распространения технологии получения чистого водорода путем электролиза воды.

Список литературы

1. Khan N.A., Rahman G., Nguyen T.M., Shah A.U.H.A., Pham C.Q., Tran M.X., Nguyen D.L.T. Recent development of nanostructured nickel metal-based electrocatalysts for hydrogen evolution reaction: a review // *Top. Catal.* – 2023. – Vol. 66. – P. 149–181.
2. Yin Z., Liu X., Chen S., Ma T., Li Y. Interface Engineering and Anion Engineering of Mo-Based Heterogeneous Electrocatalysts for Hydrogen Evolution Reaction // *Energy Environ. Mater.* – 2023. – Vol. 6. – P. 1–18.
3. Yuan F.-H., Mohammadi M.-R., Ma L.-L., Cui Z.-D., Zhu S.-L., Li Z.-Y., Wu S.-L., Jiang H., Liang Y.-Q. Electrodeposition of self-supported NiMo amorphous coating as an efficient and stable catalyst for hydrogen evolution reaction // *Rare Met.* – 2022. – Vol. 41. – № 8. – P. 2624–2632.
4. Hu H., Fan Y., Liu H. Optimization of NiMo catalyst for hydrogen production in microbial electrolysis cells // *Int. J. Hydrog. Energy.* – 2010. – Vol. 35. – P. 3227–3233.

ЛЕГИРОВАНИЕ ВЫСШЕГО БОРИДА ВОЛЬФРАМА АТОМАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ КАТАЛИЗА

А. Д. Радина, А. Г. Квашнин

Сколковский институт науки и технологий
Москва

В связи со сложившейся политической обстановкой перед российскими учёными особенно остро встаёт вопрос импортозамещения в самых различных областях, в том числе и в отрасли химической промышленности. На данный момент 80 % катализаторов, используемых в отечественной промышленности, являются импортными, также стоит отметить, что в их состав часто входят дорогостоящие благородные и редкоземельные металлы. Поэтому ведётся непрерывный поиск катализаторов, не уступающих существующим по эффективности, но более дешёвых. В основном, в качестве альтернативы металлам платиновой группы в составе катализаторов рассматриваются переходные металлы

и их соединения, такие как карбиды, фосфиды, бориды и сульфиды.

Высшие бориды переходных металлов проявляют большую каталитическую активность, чем прочие стехиометрические соединения бора и металла. В двух предыдущих работах были теоретически предсказаны энергии адсорбции десяти атмосферных газов на поверхности высшего бориды вольфрама (WB_{5-x}), а также показан энергетический барьер реакции окисления CO. В дальнейшем в Институте катализа им. Борескова в Новосибирске были проведены эксперименты, которые показали высокую эффективность в качестве сокатализатора в ходе фотокаталитических реакций получения водорода

из водного раствора этанола и перевода CO_2 в метан.

Однако в ходе каждой из реакций существуют энергетические барьеры, которые должны быть преодолены. Одним из возможных путей повышения эффективности катализатора является легирование его атомами более активных элементов. Так как высший борид вольфрама имеет довольно сложную структуру, во избежание её деформации были рассмотрены атомы металлов, имеющих радиус, близкий к радиусу вольфрама – Mo и Cr. В качестве референсного значения были выбраны энергии адсорбции в случае легирования поверхности атомом Rh, так как родий является одним из самых эффективных катализаторов.

Все вычисления выполнялись с использованием теории функционала электронной плотности при помощи программного пакета VASP. В ходе легирования один атом вольфрама из приповерхностного слоя заменялся на атом легирующей примеси. Во избежание нереалистичных взаимодействий в ходе релаксации, между поверхностями был сформирован вакуумный промежуток в 25 Å. Молекулы CO, NO, O_2 и CO_2

помещались на расстоянии 1,8 Å над активными центрами.

Таким образом показано, что каждый из атомов примеси вошёл в решётку WB_{5-x} , не вызвав существенных деформаций структуры. Аналогично случаю адсорбции на поверхности чистого WB_{5-x} , молекула O_2 безбарьерно диссоциирует, что даёт возможность предположить эффективность WB_{5-x} в качестве катализатора для различных реакций окисления [1]. Однако энергии адсорбции NO и CO для легированного материала выше, чем для чистого, а диссоциации молекулы CO_2 , типичной для чистого материала, в случае легирования практически не наблюдается.

Для установления причин подобных неожиданных изменений в энергиях адсорбции и связанных с ними энергетических барьерах реакций, будут проанализированы изменения в электронной плотности, происходящие при легировании, а также изменения поверхностных зарядов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ 24-23-00125).

Список литературы

1. Avelino C., Hermenegildo G. // *Chemical Society Reviews*. – 2008. – V. 37. – № 9. – P. 2096–2126.

МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С СОРБЦИОННЫМИ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ МАГНИЯ И АЛЮМИНИЯ

К. И. Рашитова, С. А. Герасимов

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. М. Осмоловская

Санкт-Петербургский государственный университет
rashitovaki@gmail.com

В условиях непрерывного ухудшения качества окружающей среды и повышенного загрязнения промышленных сточных вод, токсичные ионы тяжелых металлов и многие органические соединения становятся источником серьезной экологической тревоги. Эти загрязнения приводят к дестабилизации естественных водоемов и угрожают доступности качественной питьевой воды для общества.

В настоящее время существующие методы удаления тяжёлых металлов из сточных вод включают применение мембранных технологий, процессов ионного обмена и химического осаждения с последующей фильтрацией. Однако, эти методы не всегда эффективны или доступны, особенно при работе с водой, содержащей низкие концентрации ионов. В связи с этим поиск эффективных и доступных по стоимости сорбентов для удаления тяжёлых металлов (Pb^{2+} ,

Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+}) из сточных вод продолжает оставаться важной проблемой, требующей непрерывного исследования и разработки инновационных технологий.

Фотокатализ относят к передовым технологиям в области разложения органических загрязнений в водных средах. Однако, в данной области существует проблема с тем, что большинство современных работ посвящено исследованию эффективности на модельных системах. При переносе технологии на реальные объекты, оказывается, что они показывают низкую эффективность из-за быстрого загрязнения поверхности материала различными ионами, так как реальные образцы представляют собой сложные многокомпонентные системы.

Для решения задачи удаления ионов тяжёлых металлов и циклических органических соединений нами предлагается использование материалов на основе слоистых двойных гидроксидов (СДГ) в качестве мультифункционального материала, сочетающего в себе функции сорбента и фотокатализатора. СДГ представляют собой положительно заряженные бруситоподобные слои и компенсирующие заряд анионы в межслоевом пространстве. Засчёт такой особенности строения СДГ, как слоистая структура, ионы сорбируются между слоями. Это предотвращает загрязнение поверхности фотокатализатора, что в перспективе может увеличить эффективность очистки сточных вод.

Данная работа была посвящена разработке допированных медью и хромом слоистых двойных гидроксидов на основе магния и алюминия, и их апробации в качестве мультифункциональных сорбентов и фотокатализаторов. Синтез проводили в щелочной среде, полученные методом (со)осаждения осадки далее выдерживали при нагревании. Фазовый состав образцов (гидроталькит) был доказан методом порошковой рентгеновской дифракции, состав поверхности

был исследован методом ИК-спектроскопии, морфология образцов и карты распределения элементов получали методом СЭМ. Ширина запрещённой зоны для всех образцов рассчитывалась из спектров поглощения и спектров отражения. Элементный состав образцов и степени окисления допантов были определены методом РФЭС.

Для всех полученных образцов был проведён скрининг сорбционной активности против ионов тяжёлых металлов (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+}); в качестве варьируемых параметров выступали температура и pH раствора, длительность сорбции, концентрация загрязнителя. На основании комплекса полученных экспериментальных данных была проведена оптимизация процесса удаления загрязнителя, что позволило достичь 90 % экстракции ионов металлов за 1 час инкубации.

На следующем этапе было проведено изучение фотокаталитической активности допированных Cu и Cr образцов на примере модельного красителя метиленового синего (МС) при облучении светом видимого диапазона. Сначала выбрали оптимальный образец, показавший лучший результат (58 %) в реакции разложения красителя. Для него выбрали оптимальные условия (температура, время, количество фотокатализатора) проведения фотокаталитического разложения красителя. Также провели изучение мультифункциональных свойств – одновременной сорбции тяжёлых металлов и фотокаталитического разложения органического красителя.

Автор работы выражает благодарность Ресурсному парку СПбГУ: РЦ «Нанотехнологии», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Физические методы исследования поверхности», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Методы анализа состава вещества».

МНОГОЦЕЛЕВАЯ ЦЕЛЛЮЛОЗНАЯ МАТРИЦА

Д. В. Репин

Научный руководитель – д.х.н., профессор В. А. Винокуров

ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина»

d.repin2124@yandex.ru

Значительные усилия современных учёных направлены на исследование «зелёных» технологий для производства чистой воды. Использование солнечного света в качестве возобновля-

емого источника энергии для получения влаги является многообещающим подходом к решению проблемы нехватки чистой воды при минимальном воздействии на окружающую среду [1].

Обилие водяного пара в воздухе делает адсорбционный сбор воды перспективным методом. Ключом к этой технологии является подбор оптимальной влагопоглощающей матрицы и эффективных адсорбирующих материалов, которые могут быстро адсорбировать атмосферную влагу и десорбировать её при воздействии солнца.

Адсорбенты для поглощения влаги должны соответствовать нескольким критериям: обладать большой площадью контактной поверхности с хорошими гидрофильными свойствами; проявлять химическую инертность в рабочем цикле; отличаться высокой механической прочностью и термической устойчивостью при многократном использовании, а также быть коммерчески доступными.

Целью данной работы было всестороннее исследование гибридной композитной матрицы на основе микрофибриллярной целлюлозы и полистирола для использования её в качестве основы адсорбционного метода извлечения атмосферной влаги.

Сами по себе природные биополимеры, такие как целлюлоза, крахмал, хитин и др. способны к образованию прочных водородных связей с молекулами воды, но создание механически прочных и надежных каркасов только из них при современном состоянии природоподобных технологий не представляется возможным.

В этой связи применение целлюлозы в качестве матричного наполнителя для полимерных добавок представляет большой интерес благодаря широким возможностям для создания новых возобновляемых биоразлагаемых композиционных материалов с улучшенными механическими и физическими свойствами.

Исследуемая матрица МФЦ/ПС показала превосходные характеристики по пористости, общему объёму пор и коэффициенту водопоглощения. Так, исследуемый образец способен впитывать и эффективно десорбировать в 2,6 раз больше влаги по сравнению с собственной су-

хой массой композитной матрицы. Максимальная скорость поглощения влаги достигается в первые 20–30 минут с постепенным насыщением композита влагой и выходом на плато после 3-х часов измерений.

При исследовании термических свойств матрицы было доказано, что разложение чистой МФЦ и композита происходит в диапазоне температур 250–400 °С. Процесс разложения происходит в несколько стадий – десорбция физически связанной воды, сшивание целлюлозных цепей и разложение обезвоженного продукта с образованием угля и летучих продуктов [2].

Однако, наличие полистирола в составе композита сказывается на величине краевого угла. При добавлении МФЦ в полимерную матрицу полистирола происходит изменение краевого угла смачивания материала на 10,7°. В результате добавления МФЦ возрастает поверхностная энергия композита за счёт появления гидроксильных групп целлюлозы на поверхности композита, которые способствуют появлению гидрофильных свойств у всего материала [2].

Посредством сканирующей электронной микроскопии было показано, что полимеризация стирола в форме микросфер диаметром 0,3–0,5 мкм происходит непосредственно на микрофибриллах целлюлозы [3]. Полученный гибридный композитный материал способен сорбировать большие объёмы таких гигроскопичных веществ, как ионные жидкости, хлорид кальция и др. Испытания с ионной жидкостью показали высокую эффективность сорбции влаги при полном отсутствии потерь водопоглощающего агента в нескольких циклах сорбции-десорбции.

Таким образом, в работе была доказана возможность адсорбционного получения влаги на исследуемой матрице МФЦ/ПС. А также проведено всестороннее исследование аспектов, напрямую и косвенно связанных с данным процессом.

Список литературы

1. An H., Chen Y., Wang Y., Liu X., Ren Y., Kang Z., Li L. // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – V. 461. – P. 141955.
2. Cherednichenko K.A., Sayfutdinova A.R., Kraynov A., Anikushin B., Ignatiev V., Vinokurov V.A. // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2022. – V. 90. – P. 106180.
3. Xu C., Xu N., Yu J., Hu L., Jia P., Fan Y., Chu F. // *International Journal of Biological Macromolecules*. – 2023. – V. 227. – P. 815–826.

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО БЫЧЬИМ СЫВОРОТОЧНЫМ АЛЬБУМИНОМ

З. А. Рехман, А. А. Блинова, Е. Д. Назаретова

Научный руководитель – к.т.н., заведующий кафедрой физики и технологии наноструктур и материалов физико-технического факультета СКФУ А. В. Блинов

*Северо-Кавказский федеральный университет
ekaterina.nazaretova@mail.ru*

Наночастицы селена, по сравнению с его неорганической формой, обладают низкой токсичностью, большей биодоступностью и антиоксидантной активностью [1–2]. В связи с этим наноразмерный селен широко применяется в медицине и фармацевтике. Например, разрабатываются противоопухолевые антибиотики с добавлением наночастиц селена [3]. Также наноразмерный селен оказывает стимулирующее действие на иммунную систему [4].

Целью данной работы является анализ коагулирующего воздействия активной кислотности среды и ионной силы раствора на наночастицы селена, стабилизированные бычьим сывороточным альбумином.

Синтез наночастиц селена осуществляли методом химического восстановления в водной среде. Исследование среднего гидродинамического радиуса наночастиц селена проводили методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе Photocor-Complex (ООО «Антекс-97», Российская Федерация). Компьютерную обработку полученных данных производили при помощи программного обеспечения DynaLS. Для проведения исследования агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином, снизили

их концентрацию в 4 раза. При добавлении растворов с различными значениями водородного показателя использовали соотношение 1 : 1. Для исследования влияния ионной силы раствора на коагуляцию наночастиц селена использовали растворы солей: хлорида натрия (NaCl), хлорида железа (FeCl_3), хлорида бария (BaCl_2), сульфата натрия (Na_2SO_4), фосфата калия (K_3PO_4). Концентрации растворов составляли 0,1 М, 0,25 М, 0,5 М, 0,75 М и 1 М. При добавлении раствора соли использовали соотношение 9 : 1 по отношению к золю наночастиц селена.

В результате синтеза наночастиц было установлено, что размер варьируется от 21 до 23 нм.

При изменении pH среды средний гидродинамический радиус частиц варьируется от 20 до 24 нм, что свидетельствует об агрегативной устойчивости наночастиц селена, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином, по отношению к изменению активной кислотности среды. На рисунке 1 представлены образцы наночастиц селена с добавлением буферных растворов в соотношении 1 : 1.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-16-00120, <https://rscf.ru/en/project/23-16-00120/>.



Рис. 1. Образцы наночастиц селена, стабилизированных бычьим сывороточным альбумином, с добавлением буферных растворов

Список литературы

1. Yu B., Zhang Y., Zheng W. et al. Positive surface charge enhances selective cellular uptake and anticancer efficacy of selenium nanoparticles // *Inorganic chemistry*. – 2012. – 51 (16). – 8956–8963. – DOI: <https://doi.org/10.1021/ic301050v>.
2. Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D. et al. Biological effects of a nanored elemental selenium // *Biofactors*. – 2001. – 15 (1). – 27–38. – DOI: 10.1002/biof.5520150103.
3. Писарев О.А. и др. Модификация противоопухолевого антибиотика дауномицина наночастицами селена и поливинилпирролидоном // *Современные синтетические методологии для создания лекарственных препаратов и функциональных материалов (MOSM2019)*. – Екатеринбург, 2019. – С. 228–228.
4. Сахаутдинова Р.Р. и др. Применение оптической цитологии в оценке иммунологических эффектов изолированного и комбинированного действия наночастиц селена и меди // *Гигиена и санитария*. – 2021. – Т. 100. – № 12. – С. 1502–1507.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВИДА НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ЦИНКООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ

М. А. Савастьянова, К. О. Ухин, Н. Б. Кондрашова, В. А. Вальцифер, В. Н. Стрельников

«Институт технической химии УО РАН» –
филиал ФГБУН Пермского федерального исследовательского центра УО РАН
614068, г. Пермь
mariysav75@gmail.com

Неорганические оксидные материалы нашли широкое применение в процессах селективной сорбции, экстракции и катализа. В качестве носителей активной каталитической субстанции часто применяются химически инертные неорганические оксиды – оксид кремния и оксид циркония [1]. Известно, что каталитическая активность во многом определяется текстурными свойствами катализаторов, прежде всего, удельной поверхностью и их размером частиц [2].

Показано, что добавление ZnO к эпоксидной смоле улучшает термические и механические свойства получаемого полимерного композиционного материала [3].

В данной работе представлены результаты исследования текстурно-структурных свойств, синтезированных цинкооксидных катализаторов отверждения полимеров на основе инертных неорганических матриц – оксида кремния и оксида

циркония. В качестве цинкооксидного прекурсора был использован цинка нитрат гексагидрат ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Получение мезопористого диоксида кремния осуществляли методом темплатного гидротермального синтеза в щелочной среде. В качестве источника диоксида кремния использовали тетраэтоксисилан (TEOS, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$ 98 %), в качестве структуроформирующего агента – катионогенный цетилтриметиламмония бромид (СТАВ). Далее на его основе методом пропитки получали цинкооксидный катализатор ZnO-SiO_2 , где массовая доля оксида цинка составляла 10 %

При получении оксида циркония в качестве прекурсора применяли циркония пропилат 70 % раствор в 1-пропаноле ($\text{Zr}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4$). Цинксодержащий образец на основе оксида циркония также получали методом пропитки полученной

Таблица 1. Текстурные свойства

№ п/п	Образец	Уд. пов. $S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	Объём пор $V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Размер пор, D , нм	Размер частиц, нм
1	SiO_2	467	0,35	3,4	800–2500
2	ZnO-SiO_2	375	0,3	3,6	300–1000
3	ZrO_2	69	0,11	8,2	100–500
4	ZnO-ZrO_2	39	0,13	7,0	20–250

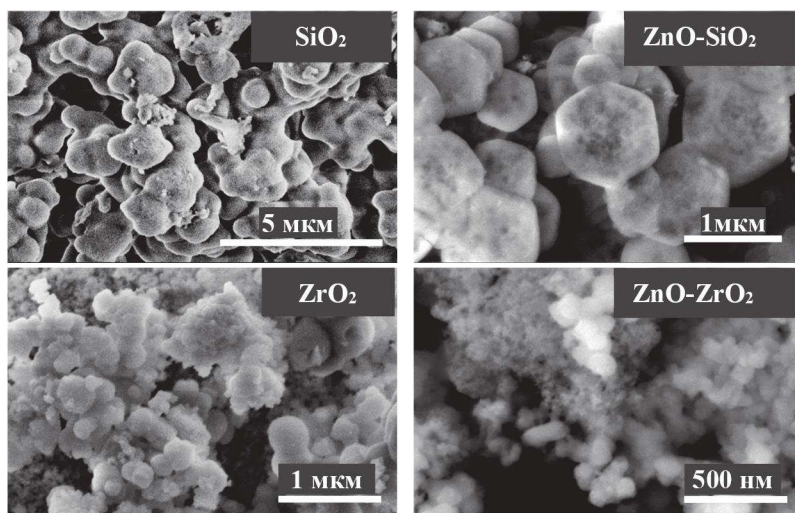


Рис. 1. СЭМ изображения исследуемых образцов

основы, где массовая доля оксида цинка составляла 10 % – ZnO-ZrO_2 .

В таблице представлены текстурные свойства исследуемых образцов. Модификация поверхности диоксида кремния оксидом цинка приводит к снижению удельной поверхности и общего объема пор ~ на 20 %, в то время как снижение удельной поверхности в образце на основе диоксида циркония ZnO-ZrO_2 является более существенным (почти в 2 раза).

На рисунке приведены результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии размеров и формы частиц (агрегатов частиц) исследуемых образцов. Введение оксида цинка в состав образцов и в том, и в другом случае приводит к уменьшению размеров частиц. Образец ZnO-SiO_2 состоит из крупных пластинчатых структур размером до 1 мкм. В образце ZnO-ZrO_2 разброс по размерам частиц более значительный – 20–250 нм.

Список литературы

1. Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М. : ИКЦ Академкнига, 2006. – 309 с.
2. Babar Z.U.D. An investigation of thermal decomposition kinetics of nano zinc oxide catalyzed composite propellant // *Combustion Science and Technology*. – 2015. – Vol. 187. – P. 1295–1315.
3. Mohan A.C. Effect of Zinc Oxide Nanoparticles on Mechanical Properties of Diglycidyl Ether of Bisphenol-A // *Journal of Material Science & Engineering*. – 2016. – Vol. 05. – P. 291.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ И СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ НА ТЕРМОЭДС ОДНОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Т. А. Сапежинская^{1,2}, А. А. Белослудцева²
 Научный руководитель – к.ф.-м.н., н.с. Н. Г. Бобенко²

¹Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет
 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

²Институт Физики Прочности и Материаловедения СО РАН
 634055, Россия, г. Томск, пр. Академический, 2/4
 litanyaalex@gmail.com

Современные термоэлектрические материалы должны иметь высокую электропроводность (σ), термоЭДС (S) и низкую теплопроводность (κ). В однослойном графене значения σ , S , κ чувствительны к структуре образца и в зави-

симости от комбинации, концентрации, типа и положения примесных атомов могут отличаться на несколько порядков [1], а S даже менять свой знак с положительного на отрицательный [2]. В настоящее время термоЭДС однослойного

графена исследовано для ограниченного набора структурных дефектов, поэтому создание теории, описывающей влияние примеси и структурных дефектов типа ближнего порядка на S однослойного графена, важно как для развития фундаментальной науки, так и для дальнейших практических приложений.

В настоящей работе дефектность структуры определяется концентрацией примеси c и параметром ближнего порядка α . Для бездефектной

$$S(T) = \frac{\pi^2 k^2 T}{3e} \left(\frac{2}{h(A + B\beta T) \left(\frac{1}{2\pi} + \arctg \left(\frac{2(\rho_0 v_F + \pi k T)}{h(A + B\beta T)} \right) \right) \left(1 + \left(\frac{2(\rho_0 v_F + \pi k T)}{h(A + B\beta T)} \right)^2 \right)} + \frac{B\beta}{\pi k(A + B\beta T)} \right) \quad (1)$$

где $\beta = \pi \frac{R^2 m}{\hbar^2} k$, k – постоянная Больцмана, T – температура, e – заряд электрона, ρ_0 – импульс электрона на уровне Ферми, v_F – скорость электрона на уровне Ферми, $\hbar$ – постоянная Планка, N – число атомов внутри структурной неоднородности ближнего порядка, R – модуль вектора элементарной ячейки, m – масса электрона, A и B – параметры, определяющиеся c_1 и c_2 , α_1 и α_2 , τ_{imp1} и τ_{imp2} – концентрацией, параметром ближнего порядка и временем релаксации электронов, рассеянных на примеси 1 и 2 типа, соответственно. При $\alpha_i = 0$ выражение (1) описывает только примесной вклад в $S(T)$. При $\alpha_i \neq 0$ (1) соответствует сумме двух вкладов: примесного вклада и вклада от рассеяния электронов на областях ближнего порядка. Примесной вклад линейен по температуре и увеличивается с ростом концентрации примеси, а наличие областей ближнего порядка приводит к отклонению $S(T)$ от линейной зависимости. Тип беспорядка в структуре определяет знак термоЭДС: при $\alpha < 0$

структуры $\alpha = 0$. При расположении топологических дефектов в первой координационной сфере (КС) или примесных атомов во второй КС – $\alpha > 0$, при наличии чужеродных атомов в первой КС $\alpha < 0$.

Расчет температурной зависимости термоЭДС $S(T)$ проводился с использованием метода температурных функций Грина в приближении времени релаксации. Полученное выражение имеет вид:

$S(T)$ отрицательна, при $\alpha > 0$ – положительна (рис. 1а).

Для верификации теоретических расчетов с экспериментальными данными по $S(T)$ [2] однослойный графен с двумя типами структурного ближнего порядка, формирующимися подложкой SiO_2 с верхними кислородными ($\alpha = -0,4$, $c = 0,1$) и кремниевыми ($\alpha = 0,1$, $c = 0,05$) слоями, моделировался в ПО Vesta. Расчет электронных характеристик, входящих в (1), проводился с использованием метода функционала электронной плотности с применением открытого ПО Quantum Espresso в рамках приближения LDA. В результате расчетов была получена температурная зависимость $S(T)$ для структуры с двумя типами ближнего порядка (рис. 1б), качественно и количественно совпадающая с экспериментально измеренной термоЭДС графена на подложке SiO_2 [2].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, тема номер FWRW-2022-0002.

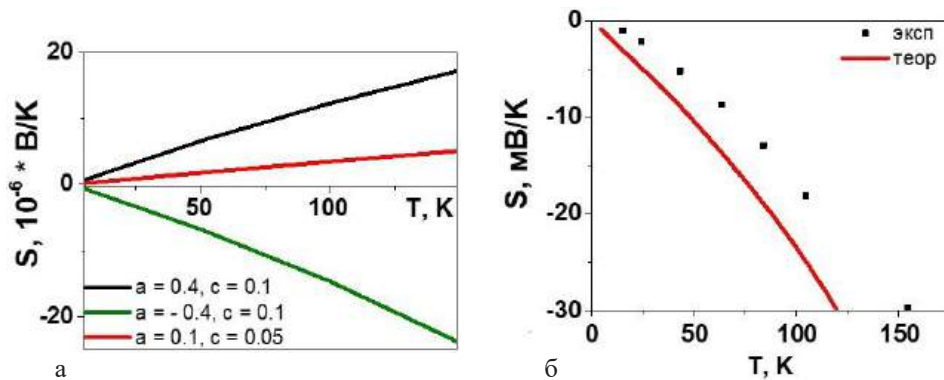


Рис. 1. (а) $S(T)$ графена с разными типами структурного беспорядка, (б) Сравнение теоретической (точки) и экспериментальной (сплошная линия) зависимостей $S(T)$ с двумя типами беспорядка [2]

Список литературы

1. Lee W., Lim G., Ko S.H. // *Nano Energy*. – 2021. – V. 87. – № 106188.
2. Seo J.H., Jo I., Moore A.L. et. al. // *Science*. – 2010. – V. 328. – № 213.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА МАРГАНЦА, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО АЛКИЛДИМЕТИЛАМИНОКСИДОМ

А. О. Сенкова, А. А. Нагдалян, П. С. Леонтьев, З. А. Рехман, Н. М. Бочаров
Научный руководитель – к.т.н., доцент доцент кафедры ФитНиМ А. В. Блинов

ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
senkova.ana@yandex.ru

Наноразмерный диоксида марганца представляет значительный научный интерес из-за его каталитических, адсорбционных и окислительных свойств [1]. Так, наночастицы MnO_2 используются в качестве катализаторов, а также используются для создания высокоэффективных сенсорных [2–6]. Для каждой области применения необходимы наночастицы с определённой структурой, которую возможно контролировать в процессе получения путём подбора параметров синтеза. Поэтому актуальна задача разработки метода получения наночастиц MnO_2 .

Целью данной работы стала разработка методики синтеза наночастиц диоксида марганца, стабилизированных алкилдиметиламинооксидом, и исследование их микроструктуры.

Для синтеза наночастиц оксида меди, стабилизированных алкилдиметиламинооксидом

(Твалам 24) использовались: перманганат калия (KMnO_4), *L*-метионин ($\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NO}_2\text{S}$) и алкилдиметиламинооксид (Твалам 24). На первом этапе синтеза наночастиц диоксида марганца 5,78 г *L*-метионина растворяется в 160 мл воды, затем в раствор вносится 0,18 г алкилдиметиламинооксида (Твалам 24). Система перемешивается до полного растворения компонентов. На следующем этапе в полученную смесь вносится раствор перманганата калия (м (5,45 г KMnO_4 растворили в 250 мл дистиллированной воды) и перемешивается в течение 5 минут. Затем полученный золь центрифугируется при 3000 об/мин в течение 5 минут в двукратной повторности, получившийся осадок сушится в сушильном шкафу при 65 °C в течение суток.

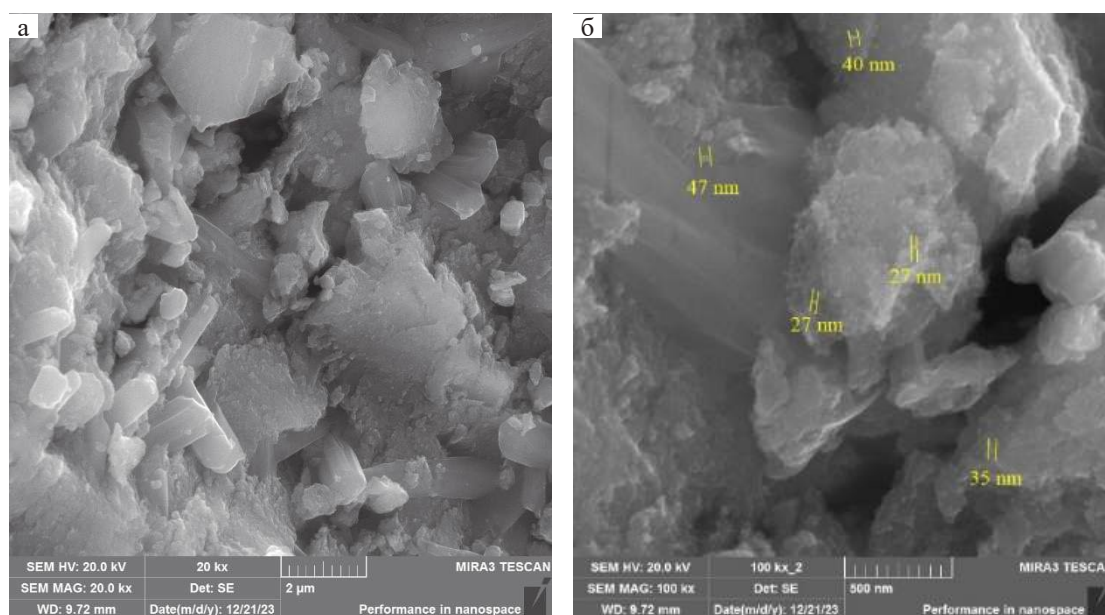


Рис. 1. Микрофотографии образца наночастиц MnO_2 , стабилизированных алкилдиметиламинооксидом: а – увеличение в 20 раз, б – увеличение в 100 раз

Микрофотографии образцов наночастиц MnO_2 получали с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3-LMN.

В результате получены микрофотографии образца наночастиц диоксида марганца, стабилизированных алкилдиметиламинооксидом (рис. 1).

Анализ микрофотографий показал, что в результате синтеза получены наночастицы сферической формы, диапазон размеров частиц составил 27–47 нм. В свою очередь частицы собраны в агрегаты неправильной формы размером до 15 мкм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-76-10046, <https://rscf.ru/en/project/23-76-10046/>.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-76-10046, <https://rscf.ru/en/project/23-76-10046/>.

Список литературы

1. Гришина А.В., Беляев А.П., Гришин В.В. // Молодой ученый. – 2014. – № 18. – С. 121–123.
2. Luo XL., Xu JJ., Zhao W., Chen HY. // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – Vol. 512. – P. 57–61.
3. Khan S., Balyan P., Ali A., Sharma S., Sachar S. // *Journal of biomolecular structure & dynamics*. – 2023. – P. 1–21.
4. Lin Y., Cui X., Liyu L. // *ElectrochemCommun.* – 2005. – Vol. 7. – P. 166–172.
5. Hocevar S.B., Ogorevc B., Schachl K., Kalcher K. // *Electroanalysis*. – 2004. – Vol. 16. – P. 1711–1716.

НОВЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛСИЛИЛЗАМЕЩЕННЫХ ГЕТЕРОЦИКЛОВ ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

М. Е. Сидельцев¹, И. Е. Кузнецов¹, А. Н. Живчикова^{1,2}, М. М. Теплякова²,
А. А. Пирязев^{1,3}, А. Ф. Ахьямова^{1,3}, Н. Г. Никитенко¹, А. В. Аккуратов¹
Научный руководитель – к.х.н., заведующий лабораторией А. В. Аккуратов

¹Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН
142432, Россия, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
Sideltsev.max@yandex.ru

²Сколковский институт науки и технологии
121205, Россия, Москва, Большой бульвар, д. 30, с. 1

³Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова
19991, Россия, г. Москва, Ленинские горы, 1

Органические полупроводниковые материалы (ОПМ) привлекают большое внимание научного сообщества благодаря уникальным физико-химическим и оптоэлектронным свойствам, позволяющим создавать гибкие электронные устройства нового поколения. Большой потенциал ОПМ имеют в качестве дырочно-транспортных материалов (ДТМ) для перовскитных солнечных батарей (ПСБ), обеспечивая более высокие эксплуатационные характеристики устройств за счет инкапсулирования нестабильного перовскита [1] и улучшения экстракции заряда из фотоактивного слоя [2]. Однако, потенциал применения ОПМ в ПСБ как правило определяется их пленкообразующими свойствами, которые, в свою очередь, зависят от

структуры соединений [3]. В данной работе мы разработали три донорно-акцепторные малые молекулы, состоящие из бензодитиофенового, бензотиадиазольного и тиофенового фрагментов, содержащих алкилсилильные группы (рис. 1).

Исследование оптоэлектронных свойств материалов указывает на перспективность их применения в ПСБ. Показано, что морфология пленок разработанных материалов, проводимость и способность к экстракции зарядов из перовскитного слоя в большой степени зависят от строения и количества боковых алкилсилильных групп. Переход от Bu_3Si -групп к $(i\text{-Pr})_3\text{Si}$ -группам обеспечил повышение степени кристалличес-

ности и однородную морфологию поверхности пленки (рисунок 2).

В результате оптимизированные ПСБ с ДТМ на основе TB-Si₃₋₃, состоящие из четырех периферийных (i-Pr)₃Si-групп, обеспечили лучший КПД преобразования энергии – 16,8 % (Таблица 1).

Таким образом, введение акилсилильных заместителей и их вариация является достаточно

простым и эффективным методом повышения подвижности носителей зарядов и способности к экстракции заряда из фотоактивного слоя, что подчеркивает важность молекулярного дизайна в разработке органических полупроводниковых материалов.

Молекулярный дизайн соединений выполнен в рамках государственного задания № 122111700041-8 (FFSG-2022-0004).

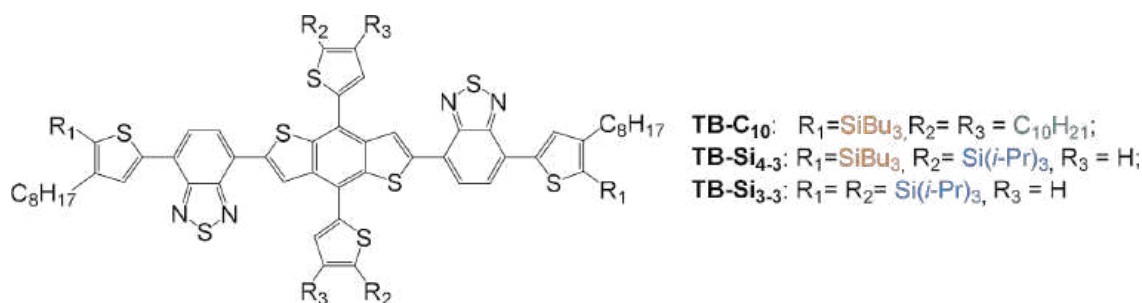


Рис. 1. Молекулярные формулы исследуемых соединений

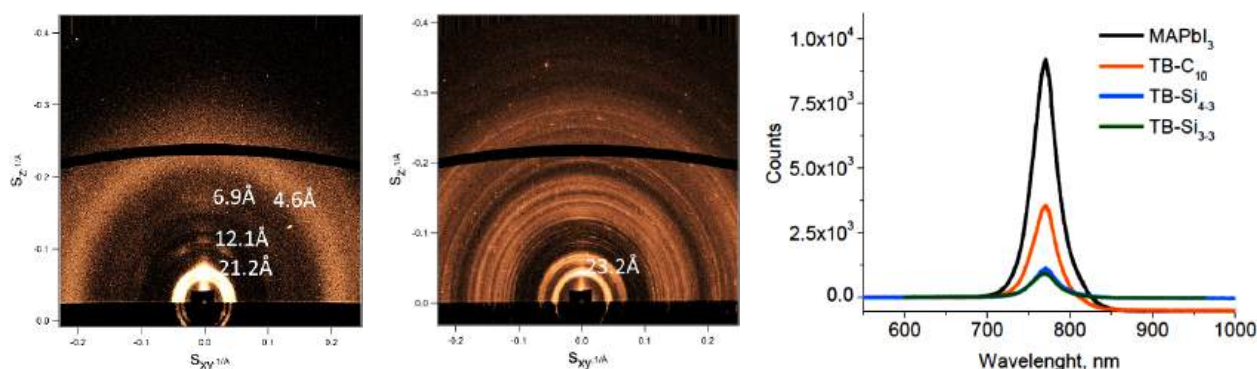


Рис. 2. 2D изображения GIWAXS для пленок TB-C10 и TB-Si₃₋₃ и спектры фотолуминесценции для MAPbI₃ и MAPbI₃/ДТМ

Таблица 1. Подвижность дырок для TB-C₁₀, TB-Si₄₋₃ и TB-Si₃₋₃ и характеристики ПСБ

HTM	μ_h , cm ² V ⁻¹ s ⁻¹	V _{oc} , mV	J _{sc} , mA•cm ⁻²	FF, %	PCE, %
TB-C ₁₀	1,74•10 ⁻⁵	900	18,0	57	9,2
TB-Si ₄₋₃	3,67•10 ⁻⁵	1040	20,3	67	14,2
TB-Si ₃₋₃	3,28•10 ⁻⁴	1040	22,8	71	16,8

Список литературы

1. Chen X., Guo B., Zhang Z., Zhang B., Zu X., Ouedraogo N.A.N., Oh J., Cho Y., Odunmbaku G.O., Chen K., Zhou Y., Chen S., Yang C., Du J., Sun K. // *DeCarbon*. – 2023. – 1. – 100004.
2. Yin X., Song Z., Li Z., Tang W. // *Energy Environ. Sci.* – 2020. – 13. – 4057.
3. Ma J., Liu H., Bao H., Li X., Wang S. // *Dyes Pigments*. – 2021. – 195. – 109718.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА (IV) И ЦЕРИЯ (IV)

Д. М. Скрылева, О. С. Халипова

Научный руководитель – к.т.н., доцент О. С. Халипова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
634050

ScrDasha@yandex.ru

Одним из наиболее используемых фото-катализаторов окисления органических молекул является диоксид олова, благодаря фоточувствительности, химической и термической стабильности, высокой оптической прозрачности в видимой области. Широкое применение SnO_2 ограничено низким квантовым выходом, быстрой рекомбинацией фотогенерированных электронно-дырочных пар и низким использованием видимого света [1]. Решение данных проблем возможно за счет создания тонкопленочных гетероструктур на основе диоксида олова с диоксидом церия, который характеризуется высокой способностью аккумулировать кислород, легкостью перехода между окисленной (Ce^{4+}) и восстановленной формами (Ce^{3+}). Актуальными остаются вопросы, связанные с влиянием типа гетероструктуры на изменение ширины запрещенной зоны, концентрации носителей зарядов и скорости их рекомбинации в трехслойном материале, одним из слоев которого выступает подложка, на которую наносятся фотоактивные оксидные пленки.

В данной работе изучалось влияние типа гетероструктур кварц/ $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ и кварц/ $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ на их оптические свойства и фотокаталитическую активность.

Тонкопленочная гетероструктура кварц/ $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ была получена золь-гель методом. Вначале на кварцевую подложку ($1,0 \times 2,5 \pm 0,2$ см) методом вытягивания наносили золь на основе нитрата гидроксосалицилата церия (III) (0,3 моль/л). После высушивания при 60 °С в течение часа полученный образец отжигали 1 ч при 500 °С. Затем наносили золь на основе хлорида гидроксосалицилата олова (IV) и проводили повторную термическую обработку в аналогичных условиях. В результате термической деструкции золь при данной температуре образуется диоксид церия кубической модификации и диоксид олова со структурой рутила. При изменении по-

рядка нанесения золь на поверхность кварцевой подложки была получена гетероструктура кварц/ $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$.

Покрyтия $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ и $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ на кварцевых подложках, на основании результатов эллипсометрии, характеризуются близкой толщиной 118 ± 2 и 124 ± 2 нм и показателями преломления 1,30 и $1,24 \pm 0,02$, соответственно. Гетероструктура кварц/ $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ отличается более высокой интенсивностью поглощения в видимой области спектра (рисунок 1) и меньшим значением ширины запрещенной зоны (1,7 эВ) по сравнению с образцами кварц/ $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ (2,8 эВ), кварц/ CeO_2 и кварц/ SnO_2 , полученными в аналогичных условиях.

Снижение ширины запрещенной зоны способствует увеличению фотокаталитической активности гетероструктуры кварц/ $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$. Значение константы скорости разложения МС ($C = 2,5$ моль/л) в водном растворе на данном образце при дневном свете под воздействием УФ облучения ($\lambda = 312$ нм) составляет $7,0 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹, что превышает значение, достигнутое при использовании гетероструктуры кварц/ $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$ ($5,3 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹). Фотокатализаторы отличаются стабильностью, после 6 циклов применения эффективность фотодеструкции МС на образце кварц/ $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ остается равной 86 масс. % за 120 мин.

Высокая эффективность гетероструктур кварц/ $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$ может быть связана также с уменьшением скорости рекомбинации носителей заряда в них, что подтверждается более низким значением интенсивности фотолуминесценции ($\lambda_{\text{возб.}} = 240$ нм), по сравнению с образцами кварц/ $\text{SnO}_2/\text{CeO}_2$, кварц/ CeO_2 и кварц/ SnO_2 . Подавление выхода эмиссии возможно за счет снижения дефектности материала и формирования гетеропереходов между подложкой (кварц) и пленкой диоксида церия, а также между CeO_2 и SnO_2 .

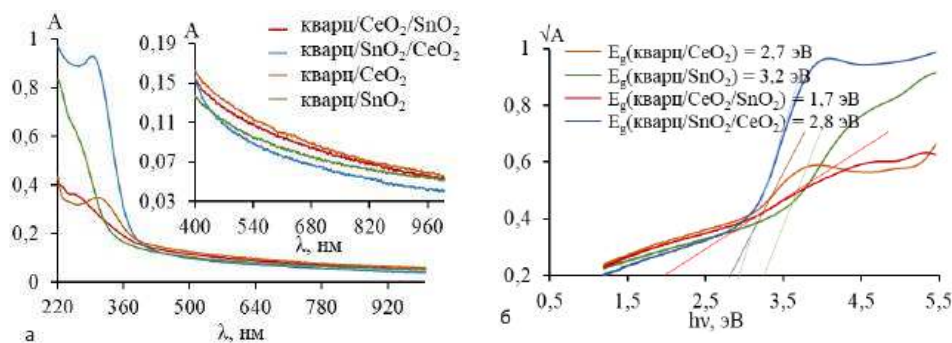


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и графическая зависимость $\sqrt{A}$ от $h\nu$ (б) для образцов кварц/CeO₂/SnO₂, кварц/SnO₂/CeO₂, кварц/SnO₂, кварц/CeO₂

Список литературы

1. Al-Hamdia A.M., Rinnerb U., Sillanpää M. // *Process Safety and Environmental Protection*. – 2017. – 107. – С. 190–205.

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДА В ГАЗОВОЙ СЕНСОРИКЕ

А. Р. Смагулова, А. Г. Баннов

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет

г. Новосибирск

arina_smagulova@bk.ru

В данной работе проведено исследование газовых сенсоров диоксида азота, где в качестве слоя, обеспечивающего формирование аналитического сигнала, использовался нановолокнистый углерод.

Одним из самых вредных загрязнителей воздуха является диоксид азота. Даже низкие концентрации этого газа способны нарушить работу органов дыхания путем агрессивного воздействия на слизистые оболочки, а также оказывают разрушительное воздействие на леса, водные экосистемы и почву [1]. Данную экологическую проблему возможно решить путем контроля окружающей среды. Для этого используются газовые сенсоры, которые определяют наличие и концентрацию газов в воздухе [2].

Были изготовлены хеморезистивные газовые сенсоры, в качестве активного материала которых использовались углеродные нановолокна, нанесенные на подложку капельным методом (drop casting). Углеродные нановолокна были синтезированы методом каталитического разложения метана. Суспензию УНВ готовили диспергированием в 10 мл раствора этанола в ультразвуковой ванне в течение 50 мин. При на-

несении капель на нагретую (80 °С) подложку образовывалась пленка (5×5 мм), частично закрывающая медные контакты.

Установлена зависимость изменения свойств сенсоров с разной концентрацией УНВ при подаче диоксида азота в диапазоне от 1 до 25 ppm с различными показателями влажности при комнатной температуре.

Увеличение влажности приводило к увеличению концентрации носителей заряда, вызванному отдачей протонов из воды в воздухе. Рост относительной влажности повышал концентрацию протонов и вызвал улучшение сенсорных характеристик [3].

В результате исследований определено, что влияние относительной влажности воздуха на чувствительность НВУ является важным фактором. Также на отклик сенсоров влияет концентрация активного вещества. Полученные значения варьируются в относительно узком диапазоне, что доказывает эффективность применения нановолокнистого углерода для обнаружения диоксида азота.

Работа была выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки (FSUN-2023-0008).

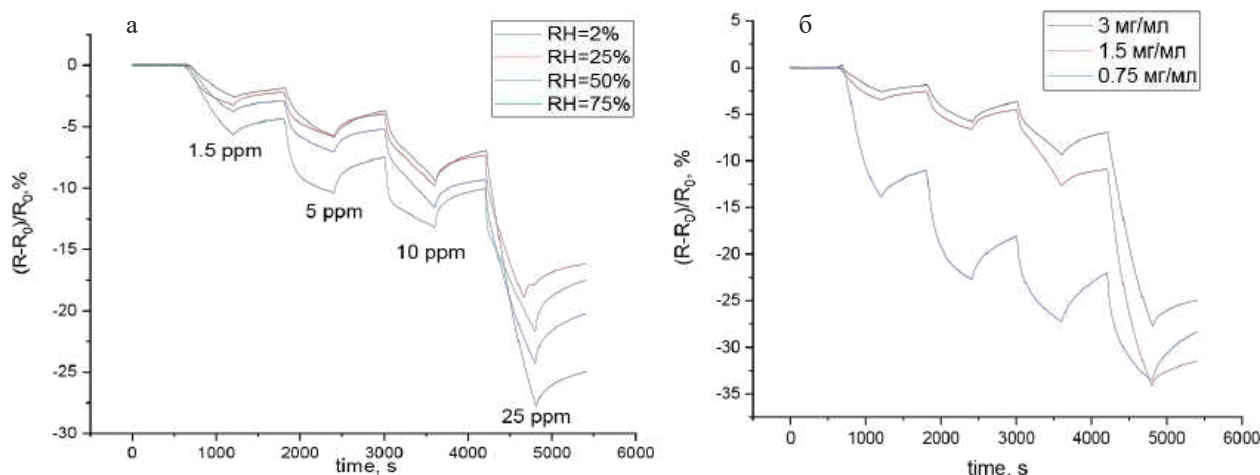


Рис. 1. Данные тестирования сенсора NO_2 на базе УНВ при различной относительной влажности воздуха ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) (а); данные тестирования трех сенсоров NO_2 с различной концентрацией УНВ, нанесенных на подложку, при 2 % относительной влажности воздуха ($25 \pm 1^\circ\text{C}$) (б)

Список литературы

1. Costa S., Ferreira J., Silveira C., Costa C., Lopes D., Relvas H., Borrego C., Roebeling P., Miranda A.I., Paulo Teixeira J. Integrating health on air quality assessment. Review report on health risks of two major European outdoor air pollutants: PM and NO_2 // *J. Toxicol. Environ. Health Part B.* – 2014. – V. 17. – 307–340.
2. Lee S.W., Lee W., Hong Y., Lee G., Yoon D.S. Recent advances in carbon material-based NO_2 gas sensors // *Sens. Actuators B Chem.* – 2018. – V. 255. – 1788–1804.
3. Bannov A.G. et al. Carbon nanofibers synthesized at different pressures for detection of NO_2 at room temperature // *Journal: Chemosensors.* – 2023.

ДОПИРОВАННЫЙ МЕДЬЮ ТРИТИНАТ НАТРИЯ С ИЕРАРХИЧЕСКОЙ МИКРО-НАНО АРХИТЕКТУРОЙ ДЛЯ ОТРИЦАТЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОДА НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

А. А. Соколов, В. В. Железнов, Д. П. Опра, С. Л. Синебрюхов,
А. Б. Подгорбунский, С. В. Гнеденков

Институт химии ДВО РАН
690022, г. Владивосток, пр-т 100-летия Владивостока, 159
aa.sokolov@ich.dvo.ru

Различные соединения титана, электрохимическую активность в которых обеспечивает редокс пара $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$, рассматриваются в качестве перспективных интеркаляционных материалов для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Среди таких веществ и трититанат натрия ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), способный к электрохимической обратимой интеркаляции двух ионов Na^+ по двухфазному механизму с образованием $\text{Na}_4\text{Ti}_3\text{O}_7$, что обеспечивает удельную емкость 177 $\text{mA} \cdot \text{ч/г}$. Внедрение натрия в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ протекает при потенциале около 0,3 В, что делает его подходящим материалом для от-

рицательного электрода НИА с точки зрения, как энергоёмкости, так и безопасности. Однако трититанат натрия обладает низкой электронной проводимостью, что обусловлено его широкой запрещенной зоной. Кроме того, усилия исследователей направлены на ускорение транспорта ионов Na^+ в $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. К методам улучшения кинетических характеристик электродных материалов аккумуляторов относятся оптимизация формы частиц и гранулометрического состава, допирование примесями.

В настоящей работе разработан метод синтеза допированного медью трититаната натрия с

иерархической двухуровневой (микро/нано) архитектурой с целью создания новых материалов для отрицательных электродов натрий-ионных аккумуляторов с улучшенными функциональными характеристиками.

Синтез основан на совместной обработке в гидротермальных условиях в сильнощелочной среде хлорида титана (IV) и нитрата меди (II) при температуре 150 °С в течение 18 ч. Материалы охарактеризованы с использованием современных методов, включая рентгеновскую дифракцию, сканирующую и высокоразрешающую просвечивающую электронную микроскопию, электронную микродифракцию, спектроскофотометрию, хронопотенциометрию и др.

Полученные материалы содержат включения в форме цветочноподобных структур, диаметром несколько микрон, состоящих из нанотрубок и нанолистов. Нанотрубки имеют внешний диаметр от 30 до 50 нм, толщина их стенок составляет 6–8 нм, а длина достигает несколько сотен нанометров. Наноллисты, толщиной несколько нанометров, характеризуются непланарной формой и имеют сгибы.

Обнаружено, что в результате допирования медью ширина запрещенной зоны $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ уменьшается с $\sim 3,6$ до $\sim 2,4$ эВ, электронная проводимость увеличивается с $9,3 \cdot 10^{-10}$ до $2,3 \cdot 10^{-9}$ См/см. Модифицирование $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ медью сопровождается искажением решетки. Объем элементарной ячейки увеличивается на $\sim 9,5$ %. Установлено, что допирование сопровождается снижением сопротивления переносу

заряда в 1,7 раза и ростом коэффициента диффузии ионов Na^+ (с $2,4 \cdot 10^{-13}$ до $4,5 \cdot 10^{-13}$ см²/с) в результате электрохимического (де-)натрирования трититаната натрия. Допирование медью приводит к снижению поляризации электрода из $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$. Трититанат натрия с примесью меди в качестве анода для натрий-ионных аккумуляторов демонстрирует при 1С, 2С, 3С и 4С, соответственно, удельную емкость около 116, 97, 84 и 73 мА·ч/г, что заметно выше чем у недопированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ (102, 73, 44 и 28 мА·ч/г). При низких плотностях тока 0,1С и 0,5С материалы обладают близкими показателями емкости (рис. 1).

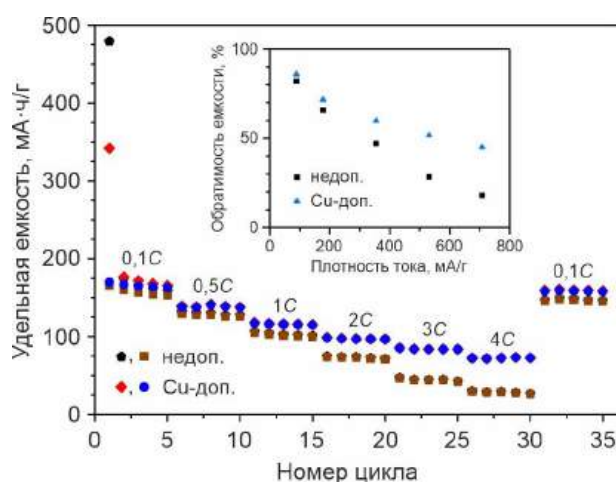


Рис. 1. Зависимость удельной емкости от количества циклов при различных плотностях тока для допированного медью и недопированного $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$

САМОСБОРКА ГИБРИДНЫХ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ДВУМЕРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И ОРГАНИЧЕСКИХ ХРОМОФОРОВ МЕТОДОМ НЕКОВАЛЕНТНОЙ САМОСБОРКИ

М. Р. Соколов, К. А. Тумбинский, М. А. Калинина
Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. М. А. Калинина

Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
sokolmax495@gmail.com

Металлоорганические каркасы (МОК) на основе порфиринов – координационные полимеры, объединяющие в своей структуре высокую пористость с каталитической и оптической активностью порфириновых лигандов, широко используются как основа для создания новых

материалов для гетерогенного катализа и фотокатализа. Основным недостатком МОК является недостаточная стабильность относительно слабых координационных связей, образующих их структуру. Самосборка МОК на поверхности двумерных неорганических наночастиц в

виде тонких пленок, так называемых ПОВМОК, с образованием гибридной структуры является возможной стратегией решения данной проблемы, позволяя повысить механическую и химическую устойчивость таких материалов во внешних средах. Кроме того, подобная интеграция компонентов на наномасштабе приводит к возникновению синергии свойств гибридного материала, то есть неаддитивному усилению эффективности гибрида или появлению новых свойств, отсутствовавших у исходных компонентов. В данной работе рассматривается использование метода нековалентной самосборки в качестве перспективного подхода для создания гибридных материалов на основе 5,10,15,20-тетракис(4-карбоксифенил)порфирилат цинка (ZnTCPP) и двумерных наноллистов дисульфида молибдена MoS_2 и слоистого гидроксохлорида европия (CGX Eu). Данный метод позволяет интегрировать ПОВМОК на основе ZnTCPP с поверхностью двумерных наноллистов дисульфида молибдена MoS_2 и слоистого гидроксохлорида европия (CGX Eu) за счет множественных Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий между компонентами материала и связующими металлокластерами ацетата цинка, не требуя ковалентной сшивки компонентов или предварительной модификации поверхности, что делает этот подход более универсальным и в то же время менее ресурсо- и энергозатратным.

Двумерные наноллисты MoS_2 и CGX Eu были получены в виде водных зольей методом жидкофазного расщепления в горячем насыщенном водном растворе 2-метилимидазола при воздействии ультразвука. Синтез гибридных материалов осуществляли по двухстадийному протоколу. На первом этапе на поверхности наночастиц адсорбировали ацетат цинка, который служит якорным слоем для самосборки ПОВМОК после

внесения в смесь раствора порфирина на втором этапе. Далее реакционная смесь выдерживалась в сольвотермальных условиях в течение двое суток до образования осадка гибридного материала.

Полученный гибридный материал ПОВМОК/CGX Eu продемонстрировал свойства искусственного фермента – аналога фосфодиэстеразы, на модельной реакции гидролиза бис(4-нитрофенил)фосфата. Данный материал проявляет выраженную каталитическую активность в противоположность каталитически неактивным и нестабильным в реакционной среде исходным компонентам за счет синергии взаимной стабилизации компонентов. В то же время, гибридный материал ПОВМОК/ MoS_2 продемонстрировал на примере реакции фотодеструкции 1,5-дигидроксиафталина свойства эффективного фотокатализатора, способного к контролируемому переключению между тремя режимами фотокатализа. В зависимости от длины волны облучения и наличия или отсутствия в системе окислителя, ПОВМОК/ MoS_2 позволяет проводить как фотоокисление, так и фотовосстановление. Кроме того, материал демонстрирует выраженную антибактериальную активность за счет генерирования активных форм кислорода при облучении видимым светом [1].

Таким образом, метод нековалентной самосборки показал свою эффективность в качестве синтетического подхода при создании гибридных материалов на основе порфириновых ПОВМОК и двумерных неорганических матриц разной химической природы. Мы считаем, что эта стратегия открывает широкие возможности для создания целого класса новых эффективных гибридных материалов на планарных твердых носителях, в том числе мультикомпонентных систем.

Список литературы

1. Sokolov M.R., Tumbinskiy K.A., Varlamova E.A., Averin A.A., Shkolin A.V., Kalinina M.A. // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. – 2023. – V. 15. – № 42. – P. 49299–49311.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЁРДЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ ТЕТРАБУТИЛАММОНИЯ И НАНОАЛМАЗОВ

И. А. Стебницкий^{1,2}

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

¹Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

²Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН

Россия, г. Новосибирск

i.stebnitskii@g.nsu.ru

В последнее время бурно развивается область электрохимических накопителей энергии таких, как аккумуляторы и суперконденсаторы. С целью улучшения характеристик подобных устройств во всём мире активно ведутся разработки по созданию новых или улучшению известных электролитов. Многообещающими являются твёрдые электролиты, поскольку при их использовании улучшится безопасность электрохимических накопителей энергии по сравнению со случаем использования жидких. Однако при переходе к твёрдым электролитам возникает новая проблема: в большинстве случаев значения ионной проводимости твёрдых тел ниже, чем жидкостей. В связи с этим активно разрабатываются подходы по созданию высокопроводящих твёрдых электролитов.

Многообещающим классом твёрдых электролитов являются четвертичные аммониевые соли, являющиеся представителями широкой группы материалов «органические ионные пластические кристаллы» [1]. Для данных материалов наблюдается высокая термическая и электрохимическая стабильность: обычно электрохимическое окно стабильности находится в диапазоне 4Ц5 В, что в перспективе позволит увеличить мощность устройства. При нагревании большинство четвертичных аммониевых солей претерпевают один или несколько фазовых переходов в вращательные фазы, в которых вследствие вращения ионов и/или их частей наблюдается пластичность. Пластичность может решить одну из проблем многих твёрдых электролитов – плохой контакт между электролитом и электродами. Также в высокотемпературных фазах этих материалов наблюдается относительно высокая ионная проводимость вследствие начала вращательного движения ионов. Значения удельной электропроводности большинства

четвертичных аммониевых солей составляют значения около 10^{-6} – 10^{-5} См/см вблизи температуры плавления, что не позволяет использовать их в устройствах.

Одним из способов улучшения транспортных свойств ионных соединений является гетерогенное допирование, впервые обнаруженное Лиангом в 1973 г. при допировании LiI частицами Al_2O_3 [2]. На данный момент в качестве гетерогенных добавок используются разнообразные частицы: оксиды металлов и неметаллов (MgO , Al_2O_3 , SiO_2), некоторые соли (CaF_2), нанодиамазы [3]. Недавно было показано, что аналогичный подход применим к четвертичным аммониевым солям. На примере систем $(n-C_4H_9)_4NBF_4-A$ ($A = Al_2O_3$, MgO , нанодиамазы) было показано, что введение любой гетерогенной добавки приводит к значительному росту проводимости и что наибольшие значения ионной проводимости достигаются при использовании нанодиамазов в качестве добавки (увеличение проводимости при использовании нанодиамазов составило более 3 порядков) [4].

Композиты на основе четвертичных аммониевых солей остаются малоизученными. До сих пор неизвестно, какие факторы влияют на физико-химические свойства подобных композиционных электролитов.

В настоящем исследовании изучены композиты на основе солей тетрабутиламмония $(n-C_4H_9)_4NBF_4$ и $(n-C_4H_9)_4NClO_4$ и нанодиамазов с целью изучения влияния аниона на структурные, термические и транспортные свойства. В работе использовались методы рентгенофазового и термического анализов и импедансная спектроскопия. Результаты исследования обсуждаются в докладе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 20-13-00302.

Список литературы

1. Zhu H., MacFarlane D.R., Pringle J.M., Forsyth M. *Organic Ionic Plastic Crystals as Solid-State Electrolytes // Trends in Chemistry. Cell Press.* – 2019. – Vol. 1. – № 1. – P. 126–140.
2. Liang C.C. *Conduction characteristics of the lithium iodide – aluminum oxide solid electrolytes // J. Electrochem. Soc.* – 1973. – V. 120. – P. 1289–1292.
3. Уваров Н.Ф. *Композиционные твердые электролиты.* – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. – 258 с.
4. Mateyshina Y., Stebnitskii I., Uvarov N. *Composite solid electrolytes $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ -nanodiamonds // Solid State Ion.* – 2024. – Vol. 404. – P. 116419.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ «АЛЮМИНИЙ-АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ-ГРАФИТ»

А. В. Тимаков, Д. А. Булатников, А. В. Ишутин
Научный руководитель – д.ф.-м.н., г.н.с. А. И. Малкин

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4
aletimakov@yandex.ru

Формирование порошковых смесей, состоящих преимущественно из сфероидальных частиц, актуально для увеличения текучести композиционных составов и улучшения их литьевых качеств.

Недостаточная скорость высокотемпературного окисления и низкая полнота сгорания алюминиевых композиционных порошков являются одними из главных недостатков при разработке новых высокоэффективных энергетических материалов на основе алюминия. Один из способов решения данной проблемы заключается в использовании газообразующих промоторов высокотемпературного окисления и горения, в частности, активированного угля. Поток газофазных продуктов с поверхности частиц должен существенно снижать скорость конденсации и препятствовать образованию оксидных слоев. Процесс приготовления такой системы заключается в совместной механической обработке порошков алюминия и графитизированного угля в мельницах-активаторах [1].

Подбор состава размольной среды является определяющим при установлении механизма формирования частиц: их состава, структуры и степени внедрения легирующих добавок. С целью получения композиционных частиц с лучшей текучестью и совместимостью с другими компонентами используются эмульсионные размольные среды в процессе синтеза [2].

Ранее были получены композиционные порошки состава «алюминий-активирован-

ный уголь-графит» с преимущественно сфероидальной формой частиц [3]. Был обнаружен существенный привес полученных порошков, относительно исходных, что может свидетельствовать о механическом распаде компонентов эмульсионной размольной среды.

Целью данного исследования является подбор оптимальных технологических параметров механического легирования композиционных порошков состава «алюминий-активированный уголь-графит», которые обеспечивают формирование сфероидальных частиц с однородным фракционным составом при сниженной дозе механической энергии, передаваемой системе в единицу времени.

Процесс механической активации проводился в планетарной шаровой мельнице «Активатор-4М». Методика синтеза состоит из двух стадий. Первая заключается в обработке механической смеси «алюминий-активированный уголь-графит» в среде гексана с целью внедрения легирующих компонентов в металлическую матрицу. Во второй стадии полученный порошок обрабатывался в присутствии эмульсионной размольной среды «ацетонитрил-гексан» с добавлением в состав стабилизатора ФПМ-26, для формирования частиц сфероидальной формы. Размол производился при скорости вращения барабанов 1500 об/мин.

По данным растровой электронной микроскопии формирование сфероидальных частиц состава «алюминий-активированный уголь-гра-

фит» происходит при помоле в течение 35 минут. Увеличение продолжительности обработки приводит к снижению среднего размера частиц, а далее – к их разрушению.

При механической активации порошка в режиме высокой нагрузки (1878 об/мин.) в полученном композиционном порошке обнаружен привес от 20 до 40 % масс., подавляющую часть которого составляет сажа – конечный продукт механолиза гексана. При снижении частоты вращения барабанов степень прироста массы уменьшается до 7–10 %, что приводит к снижению загрязнения конечного продукта синтеза.

Следовательно, переход к меньшим нагрузкам в единицу времени предпочтительнее для формирования сфероидальных частиц.

Таким образом, в данной работе показана перспективность снижения дозы механической энергии, передаваемой частицам в процессе измельчения при формировании сфероидальных композиционных частиц состава «алюминий-активированный уголь-графит» с целью снижения степени механического распада гексана, а в следствие и уменьшении неконтролируемого образования сажи.

Список литературы

1. Ишутин А.В., Попов Д.А., Тимаков А.В. // Всероссийская конференция «Поверхностные явления в дисперсных системах». – 2023. – С. 126.
2. Mursalat M., Hastings D.L., Schoenitz M., et al. // *Advanced Engineering Materials*. – 2020. – Vol. 22. – Issue 3. – P. 1–4.
3. Булатников Д.А., Ишутин А.В., Тимаков А.В. // VI Международная конференция по коллоидной химии и физико-химической механике (IC CCPCM). – 2023. – С. 128.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА И КОЛЛАГЕНА

Н. Ф. Тимофеева, С. Ф. Артахинова

Научный руководитель – профессор, г.н.с. УНТЛ «Технологии полимерных нанкомпозитов» им. С. А. Слепцовой А. А. Охлопкова

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М. КМ Аммосова»
ninakswan@mail.ru

Одной из важнейших задач регенеративной медицины является создание биоискусственных органов и тканей человека на основе природных и синтетических полимерных материалов. Использование биоразлагаемых полимеров с клеточным компонентом способствует регенерации различных травм тканей организма, при этом процесс заживления является менее атравматичным. При разработке тканеинженерных конструкций (ТИК), в частности эквивалентов кожи (ЭК) необходимо учитывать биологическую и токсикологическую безопасность, эффективность, отсутствие иммуногенности, биodeградируемость и биосовместимость [1–3].

Полилактид является одним из перспективных биорезорбируемых материалов синтетического происхождения для использования в качестве подложки для ЭК. Полилактид – биосовместимый, термопластичный, биоразлагаемый

алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота [3]. Преимуществами полилактида являются биodeградация, биосовместимость, нетоксичность, отсутствие раздражающего и аллергического эффектов, что определяет актуальность изготовления из него различных медицинских изделий.

Известно, что полилактид является гидрофобным материалом. Модификация полилактида может привести к увеличению клеточного ответа, способствовать регенерации тканей и создавать композиционные материалы с заданными свойствами, такими, как прочность, сроки биорезорбции полимера в организме.

Целью работы является разработка и исследование полимерных композиционных материалов на основе полилактида и коллагена.

Объектом исследования выступает полилактид NatureWorks 4043D (NatureWorks, США).

Данный полимер представляет собой полупрозрачные гранулы белого цвета, с плотностью 1,238 г/см³.

В качестве модификатора выбран гидролизат коллагена (ГК), полученный из плавательного пузыря северных рыб (омуля). Выбор модификатора обусловлен тем, что рыбный коллаген является сложным структурным белком, который относится к I типу коллагена. Данный тип коллагена наиболее распространен в организме человека, и, в отличие от существующих аналогов бычьего или свиного коллагена, рыбный коллаген всасывается практически в 1,5 раза эффективнее белков животного происхождения.

Физико-механические характеристики образцов ПЛА определяли по ГОСТ 11262-2017, ГОСТ 4651-2014, ГОСТ 4648-2014 и ГОСТ 14236-81 на испытательной машине «Autograph AGS-J» (Shimadzu).

Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL

JSM-7800F (JEOL, Япония), ИК-спектрометре FTIR 7000 Spectrometer (Varian, США) с использованием метода НПВО, дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch), атомно-силовом микроскопе (АСМ) NTegra Prima (NT-MTD, Зеленоград, Россия), а также использовали методики исследования биосовместимости материалов.

По результатам физико-механических исследований установлено, что наибольшими прочностными характеристиками обладают пленки толщиной 10 мкм. Выявлено, что клетки на поверхности ПЛА не только прикрепляются, но и активно разрастаются, несмотря на относительную гидрофобность полимера. Однако, наблюдалось неравномерное прикрепление фибробластов на поверхности полилактидных пленок. Разработана методика нанесения гидролизата коллагена на поверхность полилактидных пленок, что способствует повышению адгезии клеточной культуры на поверхности матриц.

Список литературы

1. MacNeil S. *Progress and opportunities for tissue-engineered skin* // *Nature*. – 2007. – Vol. 445. – № 7130. – P. 874–880.
2. Malakhov S.F. *Grafting of burns with cultured epithelium prepared from autologous epidermal cell* // *Burns*. – 1994. – Vol. 20. – № 5. – P. 463–466.
3. Meleshina A.V. *Tissue-engineered skin constructs and application of stem cells for creation of skin equivalents* // *Sovremennye tehnologii v medicine*. – 2017. – Vol. 9. – № 1. – P. 198–218.
4. Perego G. *Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties* // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1996. – Vol. 59. – № 1. – P. 37–43.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» СОСТАВА $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$, ИХ СТРОЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

Д. С. Ткаченко, В. В. Желтова

Научный руководитель – к. х. н., доцент О. М. Осмоловская

Санкт-Петербургский государственный университет
dmitry.tka12@gmail.com

Магнитно-резонансная томография (МРТ) – это неинвазивный метод визуализации, который не использует вредное рентгеновское и ионизирующее излучение. На сегодняшний день МРТ остаётся одним из самых безопасных методов диагностики. Среди всех материалов для биомедицинских применений наночастицы Fe_3O_4 являются наиболее перспективными для создания контрастных веществ благодаря своим суперпарамагнитным свойствам, способности сокращать время релаксации T2 и подтверждённой

биосовместимости. Для широкого использования этого материала в клинической практике необходимо решить задачу получения устойчивых к поверхностному окислению наночастиц Fe_3O_4 с повышенной термической стабильностью.

Наиболее подходящим решением является создание сплошной неорганической оболочки ZnO на поверхности Fe_3O_4 , которая предотвратит все возможные взаимодействия ядра и окружающей среды. Между тем при рассмотрении системы ядро-оболочка сразу возникают два во-

проса: как формируется оболочка на поверхности ядра и как её наличие влияет на магнитные свойства и МРТ-характеристики материала.

Получение наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$ с различными характеристиками оболочки (толщиной и степени кристалличности) было проведено при помощи двух разработанных методик синтеза с варьированием температуры и порядка введения реагентов. Образцы были охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, определения удельной поверхности методом БЭТ, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, Мёссбауэровской спектроскопии, спектроскопии поглощения и отражения, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Исследование магнитных свойств заключалось в регистрации кривых намагниченности, оценке температуры блокировки, проведении эксперимента МРТ *in vitro* и компьютерном моделировании методом Монте-Карло кривых ZFC-FC для оценки эффективной константой анизотропии.

Полученные данные свидетельствуют о том, что из-за наличия оболочки ZnO в ядре Fe_3O_4 происходят структурные изменения. Это обеспечивает переход между кристаллическими решётками Fe_3O_4 и ZnO, который можно описать как последовательность « $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-FeOOH} - \text{ZnO}$ ». При помощи компьютерного моделирования установлено, что именно промежуточный слой определяет магнитное поведение наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$.

Изменение промежуточного слоя реализуется путём двух процессов. Первый вызван

давлением оболочки на ядро при её кристаллизации, второй – процессами кристаллизации самого ядра в условиях синтеза. Оценку того, какой процесс вносит больший вклад в формирование промежуточного слоя, можно провести по основному фактору, от которого зависит эффективная константа анизотропии – от толщины оболочки или от температуры. В случае образцов, полученных путём нагрева предварительно сформированной оболочки, основным являются трансформации от ядра, а в случае образцов, в которых оболочка формировалась при высоких температурах, основным процессом является поверхностное натяжение оболочки.

В эксперименте МРТ *in vitro* удалось достичь времени релаксации T_2 в 5,7 мс. Полученная оболочка ZnO защищает поверхность Fe_3O_4 от воздействия окружающей среды, так как образцы не подверглись окислению, а ядро магнетита оставалось стабильным после нагрева до 500 °С. Таким образом, результаты исследования открывают путь к созданию стабильных наночастиц $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZnO}$. Контролируемое получение материала с заданными характеристиками позволит применять его в МРТ-исследованиях.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 23-23-00220, <https://rscf.ru/project/23-23-00220/>). Автор выражает благодарность ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Магнитно-резонансные методы исследования», «Методы анализа состава вещества», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Физические методы исследования поверхности», «Оптические и лазерные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ ГИДРОТЕХНИЧЕСКОГО БЕТОНА

П. Д. Тоболев

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

ФГБОУ ВО Национальный исследовательский
Московский государственный строительный университет
129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26
toboleff@yandex.ru

Возведение гидротехнических сооружений на всех типах водных объектов является актуальным с точки зрения энергетической эффективности промышленного потенциала нашей страны и для природоохранной отрасли.

Строительство гидротехнических сооружений характеризуется разнообразными и специфическими условиями, что обуславливает тщательный выбор вида цемента с учетом его технических характеристик, так как требует-

ся получить бетоны, удовлетворяющие целому комплексу требований. Гидротехнический бетон должен иметь возможно малую усадку, высокую коррозионную стойкость и достаточную прочность на истирание. Кроме общепринятых требований к гидротехническому цементу обеспечения прочности бетона, он должен обладать водостойкостью, морозостойкостью, низкой термичностью [1]. Поэтому выбор цемента для крупных гидротехнических сооружений является достаточно ответственной и важной задачей.

Решение этой задачи может быть достигнуто применением безусадочных цементов на основе сульфоферрита (СФК) или сульфоалюмоферрита кальция (САФК). Цементы на основе этих минералов успешно применяются в строительной отрасли и характеризуются высокими эксплуатационными характеристиками [2, 3].

Высокие значения водонепроницаемости цементного камня из безусадочных цементов на основе сульфоферрита или сульфоалюмоферрита кальция обусловлены его высокой плотностью, что также обеспечивает стойкость бетонов к коррозионному воздействию [4].

Высокая плотность цементного камня может быть достигнута моделированием структуры композиционного вяжущего за счет формирования прочного кристаллического каркаса из кристаллогидратов, образующихся при гидратации сульфо-алюмоферрита кальция, и его уплотнения за счет слабо закристаллизованных гидросиликатов кальция, образующихся при гидратации силикатных минералов портландцементного клинкера [4].

Для получения композиционного вяжущего для гидротехнического бетона в работе использовали портландцементный и сульфо-алюмоферритный клинкера. Композиционное вяжущее получали совместным помолом клинкеров с добавкой 5 % природного гипса.

Портландцементный клинкер имел следующий минералогический состав, %: $C_3S = 58$, $C_2S = 17$, $C_3A = 7$, $C_4AF = 15$. Состав сульфо-алюмоферритного клинкера представлен минералами, %: $C_3S = 20$, $C_2S = 25$, САФК = 50.

Исследования показали, что добавка сульфоалюмоферритного клинкера к портландцементу ускоряет его гидратацию. Степень гидратации бездобавочного цемента через 28 сут составляет 67,4 %, при введении 5 и 10 % САФ клинкера – 77,7 и 79,2 % соответственно.

Большая степень гидратации цементов с добавкой САФ клинкеров и высокая плотность цементного камня, обуславливает высокую коррозионную стойкость сульфоалюмоферритных цементов. Добавка такого клинкера в состав цемента приводит к снижению количества $Ca(OH)_2$ в твердеющем цементе, что свидетельствует о ее гидравлической активности. Коэффициент стойкости ($K_{ст}$) композиционных цементов в сульфатсодержащей агрессивной среде к возрасту 6 мес. достигает 1,15–1,2. В хлорсодержащей агрессивной среде прочность цементного камня несколько снижается, но $K_{ст}$ остается достаточно высоким и достигает 0,8–0,9, что позволяет отнести разработанные составы цементов к коррозионностойким.

Список литературы

1. Анискин Н.А., Шайтанов А.М. Строительство, конструкции и инновации плотин из малоцементного бетона // Вестник МГСУ. – 2020. – № 7. – С. 1018–1029.
2. Зорин Д.А. Применение расширяющихся цементов на основе сульфоферрита кальция в строительстве // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. – № 1. – С. 21–25. – EDN ZCLQLR.
3. Самченко С.В. Сульфатированные алюмоферриты кальция и цементы на их основе. – Федеральное агентство по образованию, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Издательский центр М. – 2004. – 120 с.
4. Самченко С.В. Формирование и генезис структуры цементного камня: монография. – М. : Московский государственный строительный университет, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. – 284 с.

УЛЬТРАТОНКИЕ ГИБРИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПЛАНАРНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ И ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНА ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

К. А. Тумбинский

Научный руководитель – д.х.н., профессор РАН М. А. Калинина

ИФХЭ РАН им. А. Н. Фрумкина

Лаборатория биоэлектрохимии

г. Москва

tumbinskiy@gmail.com

В настоящее время все больше внимания исследователей в области органической электроники уделяется проектам, направленным на снижение стоимости конечных устройств, увеличение их срока службы и устойчивости к внешним негативным воздействиям, а также минимизации воздействия на окружающую среду при сохранении высокой эффективности. Гибридные материалы, объединяющие механические и полупроводниковые свойства неорганических и высокие проводящие свойства органических компонентов, считаются одними из самых многообещающих материалов для решения проблем современной органической электроники. Однако, до сих пор существует необходимость в создании новых подходов к получению ультратонких гибких покрытий, открывающих возможности создания гибких тонкопленочных устройств нового поколения.

Особое значение имеют ультратонкие гибридные материалы на основе графеноподобных планарных неорганических частиц и органических проводящих полимеров. В таких системах двумерные наночастицы обеспечивают механическую прочность и гибкость материалов, а также задают структурный мотив ансамбля органических молекул. В то же время, свойства органического компонента определяют функциональные свойства материала и область его применения, поскольку позволяют варьировать электропроводящие, фотоактивные, меха-

нические и поверхностные характеристики материала.

В данной работе в качестве неорганической матрицы были использованы 2D частицы Оксид графена (ОГ) и сульфида молибдена MoS_2 , обладающие отличными полупроводниковыми, механическими и поверхностными свойствами, а также просты в получении. Органической компонентой системы послужила 10,12-пентакозадиновая кислоты (ПДК). Для получения ультратонких покрытий ОГ/ПДК и MoS_2 /ПДК, необходимо иметь в распоряжении методы, позволяющие получать ультратонкие плёнки с контролируемой на молекулярном уровне структурой. В данной работе был предложен простой одностадийный метод получения ультратонких гибридных материалов на основе монослойных частиц ОГ и MoS_2 и ПДК. Для этого на стеклянную подложку с оксидом индия-олова (ITO) вертикально переносили адсорбционные слои ОГ/ПДК и MoS_2 /ПДК с использованием автоматического диппера. По данным атомно-силовой микроскопии толщина таких покрытий составляет 5–10 нм. Для оценки электрофизических свойств гибриды были интегрированы в электронные ячейки с архитектурой стекло+ITO/гибридное покрытие/ C_{60} /VSP/Al.

В дальнейшем планируется исследование вольтамперных характеристик полученных устройств, в том числе, получение многокомпонентных систем с применением нескольких типов планарных неорганических частиц.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОМИМЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УСКОРЕННОГО ЗАЖИВЛЕНИЯ РАН НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-ГИДРОКСИБУТИРАТА

П. М. Тюбаева^{1,2}, К. Г. Гаспарян², А. А. Ольхов^{1,2}, А. А. Попов^{1,2}

¹Российский экономический университет имени Г. В. Плеханова
115054, Россия, Москва, Стремянный переулок, 36

²Институт биохимической физики имени Н. М. Эмануэля РАН
119334, Россия, Москва, ул. Косыгина, 4
polina-tyubaeva@yandex.ru

Быстрое и бесшрамное ранозаживление – это сложная комплексная задача, для решения которой широко применяются различные материалы на основе биосовместимых полимеров. Как правило, заживление включает такие этапы, как коагуляция (до 1 дня), воспаление (от 1 до 3,5 дней), пролиферация клеток и эпителизация (от 1,5 до 13 дней), а также ремоделирование (от 5 дней и до окончания восстановления), однако эти временные рамки могут значительно увеличиваться под влиянием внешних факторов, в особенности в случае бактериальной инфекции [1]. Актуальной проблемой является сокращение сроков заживления еще на ранних этапах коагуляции и воспаления, а также обеспечение надежной защиты от инфицирования раны. В данной работе предложен новый биомиметический материал для ускоренного заживления ран на основе поли-3-гидроксibuтирата (ПГБ), модифицированного антибактериальной модифицирующей добавкой и белковыми факторами роста, способствующим ускоренному ранозаживлению.

ПГБ – это биосовместимый и биоразлагаемый полукристаллический полиэфир, который широко применяется в тканеинженерных конструкциях [2]. Целью данной работы является модификация биомиметических материалов,

полученных методом электроформования на основе ПГБ, для для ускоренного заживления ран.

Новые материалы были получены на основе систем полимер-модифицирующая добавка-белковая молекула. В качестве модифицирующей добавки использовался порфилин природного происхождения – гемин [3]. В качестве активатора ранозаживления использовался фактор роста – белок фибриноген [4].

Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, биомиметических материалов, то есть отличающихся высокой степенью подобия структурам, созданным в живой природе, приведены на Рисунке 1. Хорошо видно, что введение модифицирующей добавки – гемина привело к снижению разнотолщинности волокон, а также позволило избежать формирования дефектов в виде утолщений в процессе формирования материала. Кроме того, снизился средний диаметр волокон с 3,5 до 1,8 мкм, пористость материала увеличилась на 30 %, гидрофобность материала увеличилась на 5 %, а прочность увеличилась с 1,7 МПа до 5,5 МПа. Такое заметное улучшение важнейших эксплуатационных свойств материала обусловлено как влиянием модифицирующей добавки на формовочные свойства раствора ПГБ, так и ролью гемина в процессе кристаллизации ПГБ при отверждении сформированных

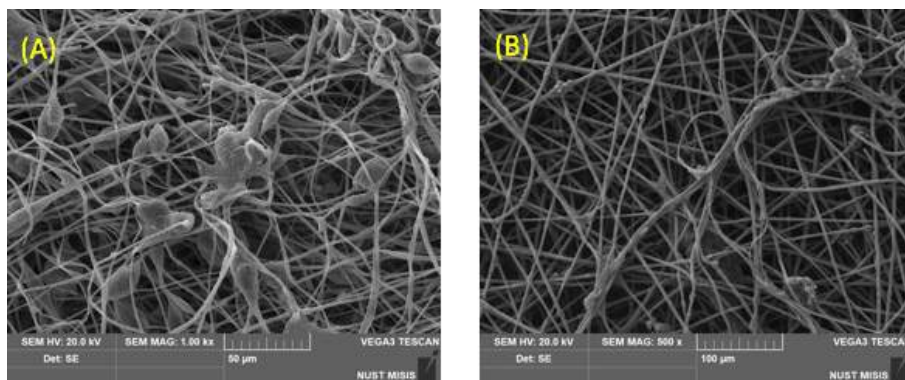


Рис. 1. Микрофотографии биомиметических волокнистых материалов на основе систем ПГБ-гемин-фибриноген с различным содержанием гемина, где а – 0 %; б – 5 %

волокон. Все это позволяет с большей эффективностью закреплять белковые факторы роста на поверхности нетканых материалов.

Гемин не только позитивно сказался на свойствах материала на основе ПГБ, но и способствовал более успешному закреплению факторов роста на поверхности волокон. Это обусловлено химическим связям, которые могут дополнительно возникать между гемом и

фибриногеном, а также благодаря более высокой гидрофобности поверхности материала [5]. Кроме того, гемин позволяет обеспечить высокую антимикробную активность в течение 10 дней с момента нанесения ранозаживляющей сисетмы. Полученные материалы позволяют уже на 3ий день ранозаживления ускорить закрытие раны более чем на 35 % в случае ПГБ-гемин-фибриноген.

Список литературы

1. Schröder H.C., Tolba E., Diehl-Seifert B., Wang X., Müller W. E. *Electrospinning of Bioactive Wound-Healing Nets* // *Prog. Mol. Subcell. Biol.* – 2017. – V. 55. – P. 259–290.
2. Bhagowati P., Pradhan S., Dash H.R., Das S. *Production, optimization and characterization of polyhydroxybutyrate, a biodegradable plastic by Bacillus spp* // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* – 2015. – V. 79. – № 9. – P. 1454–63.
3. Alsharabasy A.M., Pandit A., Farràs P. *Recent Advances in the Design and Sensing Applications of Hemin/Coordination Polymer-Based Nanocomposites* // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33. – № 2. – P. e2003883.
4. White N.J., Wang Yi., Fu X., et al. *Post-translational oxidative modification of fibrinogen is associated with coagulopathy after traumatic injury* // *Free Radical Biology and Medicine.* – 2016. – V. 96. – P. 181–189.
5. Dell'Acqua S., Massardi E., Monzani E., et al. *Interaction between hemin and prion peptides: binding, oxidative reactivity and aggregation* // *Int. J. Mol. Sci.* – 2020. – V. 21 (20). – P. 7553.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ МИКРОВОЛНОВОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ ФЕРРИТА МАРГАНЦА

А. О. Уракова, М. А. Сурменева, Р. А. Сурменев, А. Л. Холкин, Р. В. Чернозем
Научный руководитель – к.ф.-м.н., доцент Р. В. Чернозем

Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
r.chernozem@mail.ru

Введение. Магнитные наночастицы (НЧ) активно используются в различных областях биомедицины. В качестве материала для таких НЧ особенно интересен феррит марганца (MFO), который в отличии от остальных ферритов является биосовместимым [1]. В зависимости от поставленной научно-технической задачи требуются различные размеры, формы и свойства у магнитных НЧ, что достигается варьированием параметров синтеза. Гидротермальный метод позволяет контролировать размер и морфологию НЧ, используя простую одностадийную процедуру синтеза без дополнительных обработок [2]. Однако обычный гидротермальный метод длительный в сравнении с микроволновым гидротермальным методом (МГТМ), который

также за счет равномерного нагрева позволяет получать более однородные по форме НЧ [3]. На данный момент не сообщалось об изучении морфологии и свойств НЧ MFO, полученных при одностадийном синтезе МГТМ. Таким образом, целью работы является исследование влияния параметров МГТМ на морфологию, структуру и магнитные свойства НЧ MFO.

Материалы и методы. НЧ MFO были синтезированы МГТМ при 180 и 200 °С в течение 3 и 6 ч. Для этого 35 мМ FeCl₃•6H₂O, 17,5 мМ MnCl₂•4H₂O и 5,25 М NaOH растворялись в воде. Коэффициент заполнения автоклава 70 %. После синтеза НЧ MFO промывались до нейтрального уровня pH.

Результаты. Увеличение длительности синтеза приводит к изменению морфологии НЧ МФО с сферической на стержневидную и к увеличению их размеров. В свою очередь увеличение температуры МГТМ приводит к ускорению процесса образования и увеличению размера стержневидных НЧ. Так при 200 °С в течение 3 ч длина стержней составила 307 ± 8 нм, а уже при 6 ч. длина стержней составила 323 ± 32 нм. Также установлено снижение намагниченности насыщения НЧ при увеличении температуры и длительности МГТМ. У образцов МФО, полученных в течение 6 ч и образца МФО, синтезированного в течение 3 ч при 180 °С содержание MnFe_2O_4 составило более 90 %. Однако, в полученных при 200 °С в течение 3 ч НЧ МФО содержание MnFe_2O_4 составило всего

88 %, что, вероятно, обусловлено механизмом растворения-осаждения [4]. В результате этого механизма при образовании стержней железо из частично растворенных НЧ МФО образовывало НЧ Fe_2O_3 или осаждалось на уже существующие НЧ Fe_2O_3 , из-за чего уменьшалось содержание фазы MnFe_2O_4 .

Заключение. В результате проведенных исследований установлены закономерности формирования МФО НЧ МГТМ. Таким образом, возможен контроль физических свойств, морфологии и размеров НЧ МФО для различных биомедицинских приложений.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511.

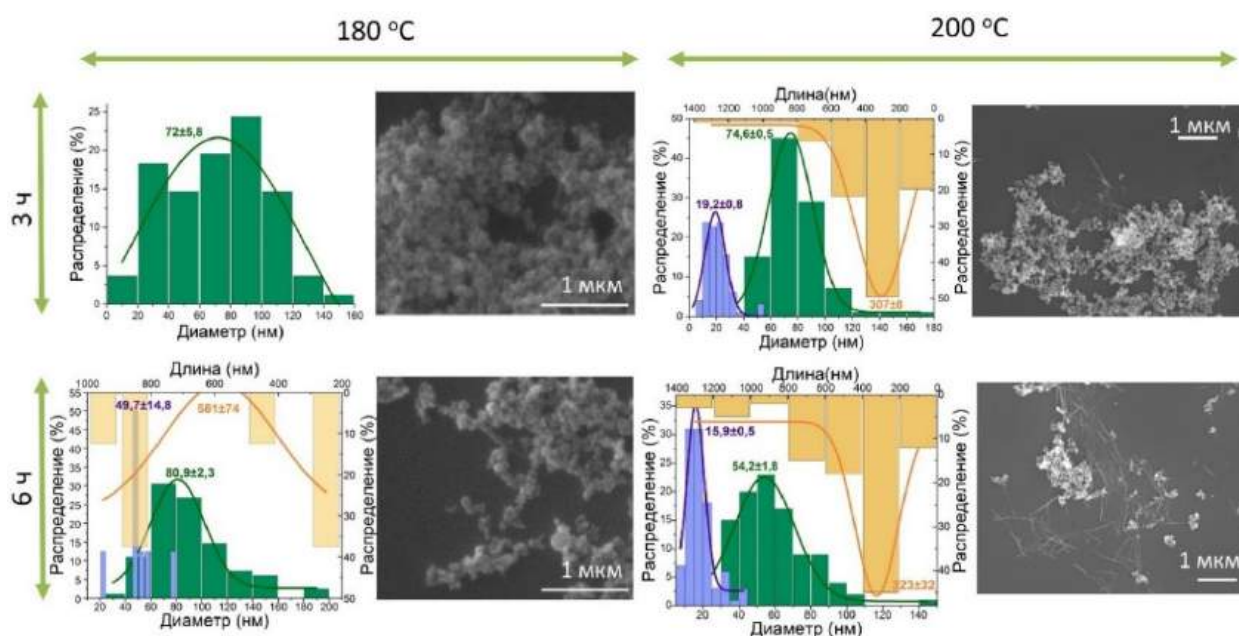


Рис. 1. РЭМ-изображения и относительное распределение размеров НЧ МФО

Список литературы

1. Akhlaghi N. // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2021. – V. 103. – P. 292–304.
2. Zhen L. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – V. 320. – P. 2672–2675.
3. Kharisov B. // *CRC Concise Encyclopedia of Nanotechnology*. – CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2016. – P. 588–599.
4. Eckert Jr J.O. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1996. – V. 79. – P. 2929–2939.

СЕНСОР МОНИТОРИНГА АНАЛИТОВ НА ОСНОВЕ КОМПОЗИТА ИЗ ВОССТАНОВЛЕННОГО ЛАЗЕРОМ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

М. Фаткуллин, Е. Догадина, И. Бриль, А. Иванов, А. Маткович, Р. Д. Родригес, Е. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ Р. Д. Родригес

ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
Россия, Томск, проспект Ленина, 30
ellajiah@gmail.com

Преимущества лазерной обработки материалов делают ее одной из наиболее широко внедряемых технологий. Лазерная обработка отличается прежде всего своей дешевизной, экологичностью и масштабируемостью. На данный момент ее использует в различных сферах, от обработки биомасс [1], металлов [2] до создания композитов между полимерами и наноматериалами [3]. Среди используемых наноматериалов выделяется оксид графена, водная дисперсия которого позволяет создавать пленки на поверхности полимерных подложек. Лазерная обработка таких пленок позволяет создавать различные высокопроводящие паттерны на поверхности полимерных подложек из графеноподобного материала, известного как восстановленный оксид графена (ВОГ) [4].

Двумерная решетка, обеспечивающая большую площадь для адсорбции аналитов и дефекты способствующие быстрому переносу электронов, обеспечивают широкий диапазон потенциалов и селективный электрохимический ответ делает ВОГ отличным кандидатом материалов для изготовления электрохимических датчиков [5].

Наш сенсор представляет собой полноценную электрохимическую ячейку, имеющую в своем составе рабочий электрод и противозлектрод из восстановленного лазером оксида графена и электрод сравнения из интегрированных в ПЭТ серебряных наночастиц (Рисунок 1-а).

Такая инновационная конструкция обеспечивает высокую чувствительность и подходящую для реального применения уровень детектирования, как показано на примере обна-

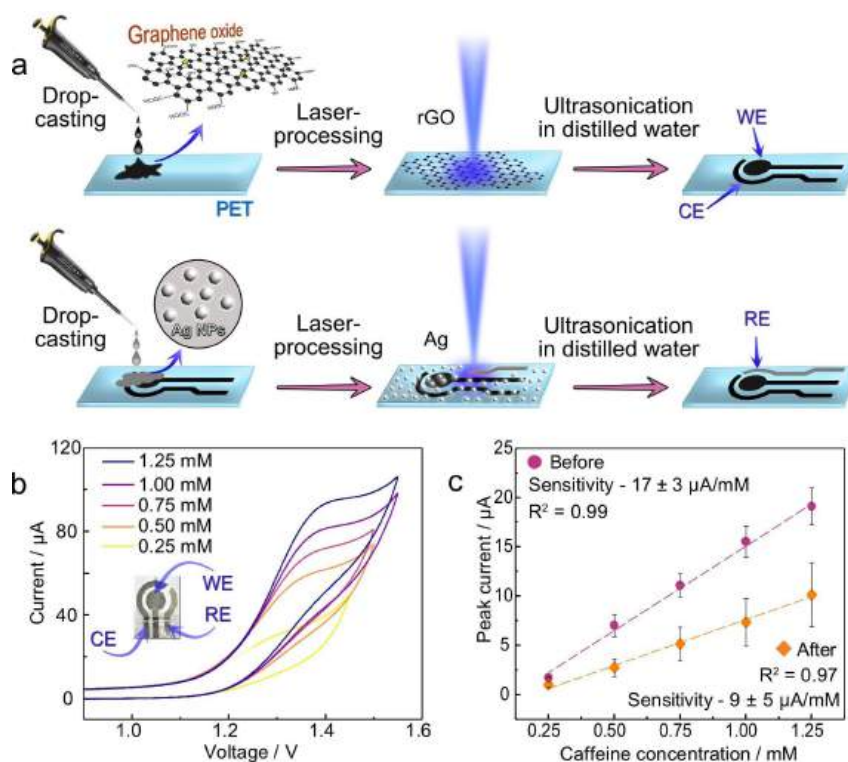


Рис. 1. а – схематичный процесс изготовления датчика. б – CV-кривые, снятые с датчика в присутствии кофеина различной концентрации в буфере Бриттона-Робинса. (рН 2).

с – Усредненная калибровочная кривая отклика 3 датчиков в зависимости от концентрации кофеина

ружения кофеина, достигая значений 17 ± 3 мкА мМ⁻¹ и 0,01 мМ соответственно. Высокая чувствительность и конструкция сенсора делают его ценным в различных сценариях мониторинга кофеина в реальном времени. Кроме того, наш сенсор является обладателем универсальности и мы демонстрируем это определяя глюкозу в медицински значимых диапазонах концентрации. Важно отметить, что наши сенсоры сохраняют

стабильные характеристики измерения даже после 1000 циклов изгиба. Эта функция показывает потенциал использования сенсора в портативных устройствах.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 22-12-20027, <https://rscf.ru/project/22-12-20027> и финансировании со стороны администрации Томской области.

Список литературы

1. Okla Mohammad K. et al. *Laser Light Treatment of Seeds for Improving the Biomass Photosynthesis, Chemical Composition and Biological Activities of Lemongrass Sprouts Agronomy*. – 2021. – 11. – № 3. – 478.
2. Ayers J.D., Schaefer R.J., Robey W.P. *A Laser Processing Technique for Improving the Wear Resistance of Metals* // *JOM*. – 1981. – 33. – 19–23.
3. Rodriguez R.D., Shchadenko S., Murastov G., et al. *Ultra-Robust Flexible Electronics by Laser-Driven Polymer-Nanomaterials Integration* // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – 31. – 2008818.
4. Engy Ghoniem, Shinsuke Mori, Ahmed Abdel-Moniem. *Low-cost flexible supercapacitors based on laser reduced graphene oxide supported on polyethylene terephthalate substrate* // *Journal of Power Sources*. – 2016. – V. 324. – P. 272–281.
5. Shamkhalichenar H., Choi J.-W. *Review – non-enzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensors based on reduced graphene oxide* // *J. Electrochem. Soc.* – Jan. 2022. – Vol. 167.

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В ТЕПЛОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ МАТРИЦЫ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

А. А. Федоров¹, В. А. Кузнецов^{1,2}, Б. Ч. Холхоев³, В. Ф. Бурдуковский³,
А. Ю. Ларичкин⁴, В. Е. Колодезев⁴, В. Л. Кузнецов⁵, С. И. Мосеенков⁵
Научный руководитель – к.т.н., с.н.с. В. А. Кузнецов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный технический университет
630073, Россия, Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Байкальский институт природопользования СО РАН
670047, Россия, Респ. Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6

⁴Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 15

⁵Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5
andrew_fedorov_1999@mail.com

В настоящее время ведется большое количество работ по созданию и исследованию новых функциональных материалов, в частности, для задач гибкой электроники. Такие материалы должны отвечать различным специфическим требованиям, а именно способностью выдержи-

вать повышенные деформации и изгибы и иметь заданные электрофизические свойства, обусловленные конкретными задачами их применения. Одним из таких применений является тензометрия, в рамках которой можно выделить область высокотемпературной тензометрии, где требу-

ется не только устойчивость тензорезистивных элементов к развитым и повышенным деформациям, но и к повышенным температурам. Одними из возможных материалов в данном направлении являются композиционные материалы на основе теплостойких полимерных матриц.

В рамках настоящей работы в качестве полимерной матрицы использован представитель семейства ароматических полиамидов поли-м-фенилен-изофталамид (МПА). Для МПА характерна одна из самых высоких температур стеклования (278 °С) среди термопластичных полимеров, что позволяет ему сохранять свои механические свойства вплоть до таких температур. В качестве электропроводящей фазы выбраны многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), как одни из наиболее доступных и перспективных электропроводящих наполнителей. Ранее было показано, что использование МУНТ в качестве электропроводящей фазы в матрице МПА позволяет получать композиты с достаточно низким удельным электросопротивлением [1], что может быть ключевым фактором при дальнейших исследованиях и выборе сочетания матрица-наполнитель при разработке полимерных композиционных тензорезистивных элементов. Были получены образцы полимерных композитов с содержанием МУНТ в матрице МПА 1, 3, 5 и 10 % (масс.).

Исследованы тензорезистивные свойства полученных композитов в температурном диапазоне от комнатной до 270 °С. Измерения экспериментальных образцов осуществлялись на установке, позволяющей ступенчато изгибать стальную балку, к которой были приклеены

образцы композитов, в условиях окружающего воздуха при стабилизированной температуре. Электросопротивление экспериментальных образцов измерялось четырехконтактным методом. Характерная зависимость относительного изменения электросопротивления от деформации для композита МПА-МУНТ-10 (10 %-ное содержание МУНТ в МПА) при комнатной температуре представлена на Рисунке 1. Коэффициент тензочувствительности (отношение относительного изменения электросопротивления к деформации, вызвавшей это изменение) для композитов МПА-МУНТ составляет 1,5.

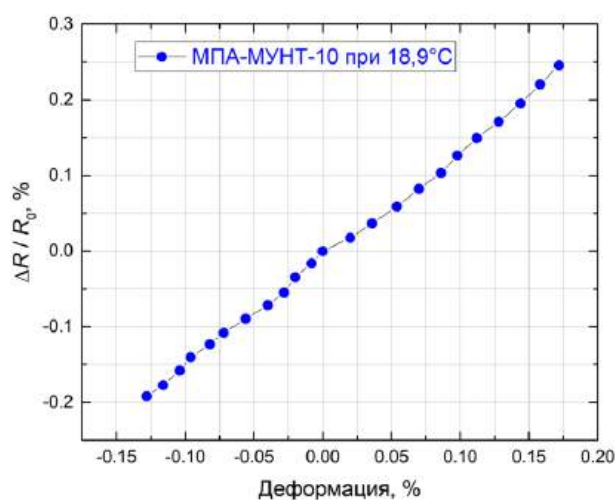


Рис. 1. Зависимость относительного изменения электросопротивления образца композита МПА-МУНТ-10 от деформации при комнатной температуре

Список литературы

1. Kuznetsov V.A., Fedorov A.A., Kholkhoev B.Ch., Gerasimov E.Yu., Burdukovskii V.F. // *Journal of Structural Chemistry*. – 2023. – Vol. 64. – P. 1212–1219.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕРМОЭДС В СЛОИСТОМ КОБАЛЬТАТЕ $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$

Д. И. Фролов, Е. Н. Ткачев, А. Н. Лавров, М. Ю. Каменева, Л. П. Козеева
Научный руководитель – к.ф.-м.н., с.н.с. Е. Н. Ткачев

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
630090, Россия, Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 3
frolov.dmi3@gmail.com

В данной работе проводились исследования термоЭДС в соединении $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода. Поликристаллические образцы были получены с помощью твердофазного синтеза и охарактеризованы рентгенофазовым анализом и электронной микроскопией. Благодаря оригинальным методикам отжига и закалки образцов в вакуумной и кислородной среде, мы имели возможность, изменяя концентрацию кислорода x с точностью до ~ 0.001 . Коэффициент термоЭДС измерялся с помощью дифференциального метода: две термопары закреплялись к поверхности образца с помощью электропроводящей пасты, к торцу образца подводился нагреватель, который создавал градиент температур между термопарами; измерения падений напряжения на самих термопарах и между ними позволяло получить коэффициент термоЭДС образца. Далее образец с закрепленными термопарами и нагревателем помещался в установку с возможностью создания высокого вакуума и нагрева до 300°C и выше. Для измерений ниже комнаты образец помещался в транспортный сосуд Дьюара с жидким азотом.

Ранее нами было получено, что удельное электросопротивление при значениях x от 0 до 0,51 практически не изменяется, а с увеличением содержания кислорода выше $x = 0,51$ удельное электросопротивление уменьшается [1]. На тот момент у нас не было точной гипотезы, с чем связано данное явление. В данной работе мы измерили температурные зависимости коэффициентов термоЭДС набора образцов $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$ с различным содержанием кислорода ($x = 0,015 - 0,835$) в интервале температур $100-550\text{ K}$. В результате было обнаружено (Рис. 1), что коэффициент термоЭДС уменьшался от 180 до 125 мкВ/К ($T = 300\text{ K}$) с увеличением концентрации кислорода. По полученным данным видно, что значения коэффициентов термоЭДС имеют положительные значения, что

говорит о том, что основными носителями заряда в системе являются дырки.

Для теоретического описания коэффициента термоЭДС в системах со смешанной валентностью используется формула Хайкса:

$$\alpha = -\frac{k_B}{e} \ln\left(\frac{g_2}{g_3} \frac{N(\text{Co}^{3+})}{1 - N(\text{Co}^{3+})}\right), \text{ где } \alpha - \text{коэффициент}$$

термоЭДС, k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, g_2 и g_3 – параметры спин-орбитального вырождения для Co^{2+} и Co^{3+} соответственно. $N(\text{Co}^{3+})$ – концентрация кобальта $3+$, которая рассчитывается из валентностей катионов и анионов. Из расчётов эффективного магнитного момента [1] нам известно, что двухвалентный кобальт в соединении находится только в высокоспиновом состоянии. Таким образом, полное спиновое число $S = 3/2$, а $g_2 = 2S + 1 = 4$. В таком случае, единственным неизвестным остаётся параметр g_3 для Co^{3+} . Для различных содержаний кислорода мы рассчитали по формуле Хайкса параметр g_3 . Полученные результаты позволили нам сделать вывод о том, что при минимальном значении $x = 0,015$ ионы Co^{3+} находятся в двух спиновых состояниях: промежуточном и низ-

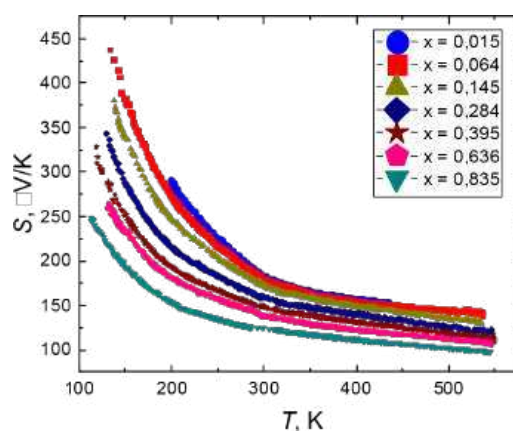


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента термоЭДС для $\text{YBaCo}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{O}_{7+x}$ при различных содержаниях кислорода

коспиновом. При росте содержания кислорода начинает играть роль орбитального вырождения уровней иона, а при $x = 0,636$ в системе появляются высокоспиновые состояния Co^{3+} , что, ско-

рее всего, и связано с уменьшением удельного электросопротивления выше некоторого содержания кислорода.

Список литературы

1. Фролов Д.И., Ткачев Е.Н., Кузнецов В.А. // *Химия и химич. техн. в XXI веке: материалы XXIII Международ. научно-прак. конф. студ.*

и молодых ученых. – 2022. – Т. 2. – С. 480–481.

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АВИАЦИОННОЙ СТАЛИ ВНС-5 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ХРОМИРОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Е. Д. Хабибова¹, А. В. Еркович¹, В. О. Семин²
Научный руководитель – к.х.н., доцент О. И. Липских¹

¹Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет

²Национальный Исследовательский Томский государственный университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, 30
edh2@tpu.ru

Известно, что при эксплуатации авиационные конструкции подвергаются воздействию факторов среды (влажность, температура, и др.), которые способствуют образованию на их поверхности коррозионных повреждений, существенно снижающих прочность и долговечность конструкций. Аустенитно-мартенситная сталь ВНС-5 применяется для производства авиационных двигателей и прочих изделий вследствие удовлетворительной коррозионной стойкости, ударной вязкости и пластичности [1]. Коррозионная стойкость данного класса сталей может быть значительно улучшена посредством формирования защитных покрытий методами электрохимического хромирования (ЭХ) и электронно-пучковой (ЭП) обработки для модификации поверхностных (оксидных) слоев металлических подложек и изменения их химического состава в результате формирования электрохимических покрытий и легирования.

Цель работы заключается в определении коррозионных свойств и преимущественного вида коррозии авиационной стали ВНС-5, подвергнутой электрохимическому хромированию и электронно-пучковой обработке.

Материалом для исследований служила Fe–Cr–Ni сталь марки ВНС-5 производства ФГУП «ВИАМ» (Москва, Россия). Предварительная обработка поверхности образцов включала в себя механическую шлифовку до зеркально-

го блеска на абразивной бумаге (Р600, Р1000, Р1500, Р2000, Р2500). ЭХ модификацию поверхности осуществляли в смеси из 10 % раствора H_3PO_4 с добавлением 0,1 М $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении на аноде +1600 мВ в течение 10 минут. ЭП обработку образцов из стали ВНС-5 проводили в вакуумном магнетроне пучками ионов аргона и хрома с энергией до 50 кэВ и дозой облучения 10^{17} ион/см². Электрохимические эксперименты выполняли на потенциостате-гальваностате PalmSens4 в трехэлектродной ячейке. Использовался образец из стали ВНС-5 в форме

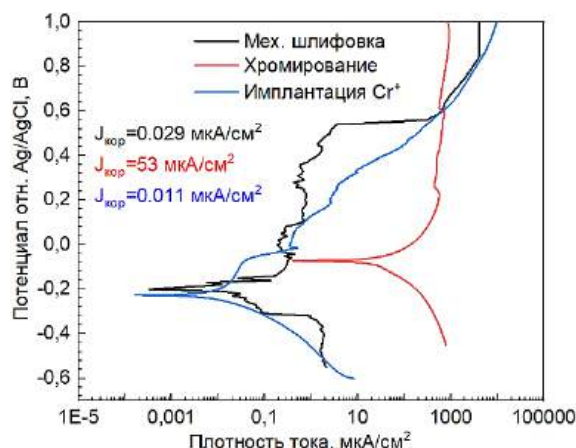


Рис. 1. Потенциодинамические поляризационные кривые стали ВНС-5 после механической шлифовки (исходный образец), имплантации ионами Cr^{3+} и хромирования

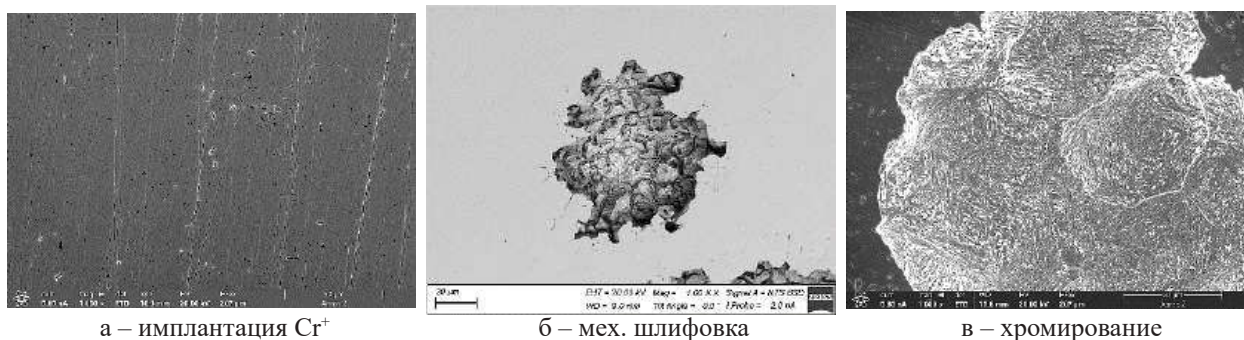


Рис. 1. РЭМ-изображения морфологии поверхности образцов стали ВНС-5 ($\times 1000$) после потенциодинамической поляризации

цилиндров с площадью рабочей поверхности $\sim 0,75 \text{ см}^2$. В качестве фоновго электролита использовали 3,5 масс. % NaCl.

В соответствии с результатами на рисунке 1, хромированная сталь ВНС-5 демонстрирует более высокие (в ~ 1800 раз) значения плотности тока коррозии, чем механически полированные образцы, вследствие низкой адгезионной прочности сцепления хромсодержащего покрытия с поверхностью образца. Напротив, сталь после ионной имплантации гораздо эффективнее со-

противляется общей и местной коррозии, а плотность коррозионных токов оказывается меньше в $\sim 2,6$ раза. Предположительно, это связано с формированием на поверхности ионно-модифицированных образцов более толстых оксидных пленок. На РЭМ-изображениях (Рисунок 2 а–в) поверхности образцов после потенциодинамической поляризации можно заметить, что самые крупные очаги язвенной коррозии наблюдается у электрохимически хромированной стали ВНС-5.

Список литературы

1. Вознесенская В.Н., Каблов Е.Н., Петраков А.Ф. Высокопрочные коррозионностойкие стали аустенитно-мартенситного

класса // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 2002. – № 7.

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ВЯЖУЩЕГО ИЗ КАРАТАУССКОГО ГЛИНОГИПСА

А. М. Хожабаев¹, Дж. С. Закиров², Ж. Б. Нажимов¹
Научный руководитель – д.т.н., г.н.с. Х. Л. Усманов¹

¹Институт общей и неорганической химии АН РУз
100170, г. Ташкент, ул. Мирзо Улугбек, 77-а

²Ташкентский архитектурно-строительный университет
100194, г. Ташкент, ул. Янгишахар, 9

В настоящее время в Республике Узбекистан резко возросли темпы строительства зданий и сооружений различного назначения. Известно, что гипсовое вяжущее, как и портландцемент имеет важное значение при облицовке и внутренних отделочных работах. Поэтому в настоящее время возник его острый дефицит.

В связи с тем, что природные месторождения гипсового камня в республике с течением времени истощаются, а геологические изыскания и разработка новых месторождений отстают от возникшего спроса строительных предприятий. Поэтому является актуальным поиск но-

вых альтернативных решений [1]. В этом плане представляет большой интерес глиногипсы Каратаусского месторождения Каракалпакстана.

В результате термической обработки глиногипсового сырья получают вяжущее, путем термообработки глиногипсового сырья, которая характеризуется дисперсной и рыхлой структурой темно серого оттенка [2]. Определение средней плотности кускового глиногипса в воздушно-сухом состоянии имеет значения $1,3\text{--}1,5 \text{ т/м}^3$, а рыхлого – $0,9\text{--}1,0 \text{ т/м}^3$. Результаты определения плотности показали, что истинная плотность составил: $2,3\text{--}2,5 \text{ т/м}^3$, а насыпная

плотность – 0,9–1,0 т/м³. Проведенный химический анализ проб сырого и термообработанного при (180–200) °С глиногипса показал, что он в основном состоит из SiO₂, Al₂O₃, CaO и SO₃ (табл. 1).

Термический анализ использованных проб Каракалпакского глиногипса показал, что на дериватограммах наблюдаются двойные эндоэффекты, соответствующие удалению воды из двухводного гипса при температуре 180–200 °С.

Результаты исследований на приборе LABX XRD-6100 SHIMADZU с помощью CuKα-излучения сырого глиногипса показали наличие рентгеновских межплоскостных эффектов

$d = 0,740; 0,421; 0,303; 0,284; 0,188$ и $0,153$ нм, соответствующие основным эффектам двухводного гипса CaSO₄•2H₂O, глинистых щелочеземельных минералов $d = 0,375; 0,315; 0,247$, а также эффекты минерала кварца соответственно $d = 0,330; 0,181$ (рис. 1а).

Полученные результаты физико-химического, рентгенофазового анализов и определение сроков схватывания, прочностных характеристик показали, что на основе Каратаусского глиногипса имеется реальная возможность получения гипсового вяжущего строительного назначения.

Таблица 1. Вещественный состав испытуемых материалов

Наимен.проб.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	ППП	Σ
Глиногипс сырой	37,11	5,1	2,56	16,20	2,47	0,38	0,42	18,36	16,44	99,04
Глиногипс термообработка (180–200) °С	38,02	5,14	2,28	16,08	2,46	0,44	0,41	19,14	14,62	98,59

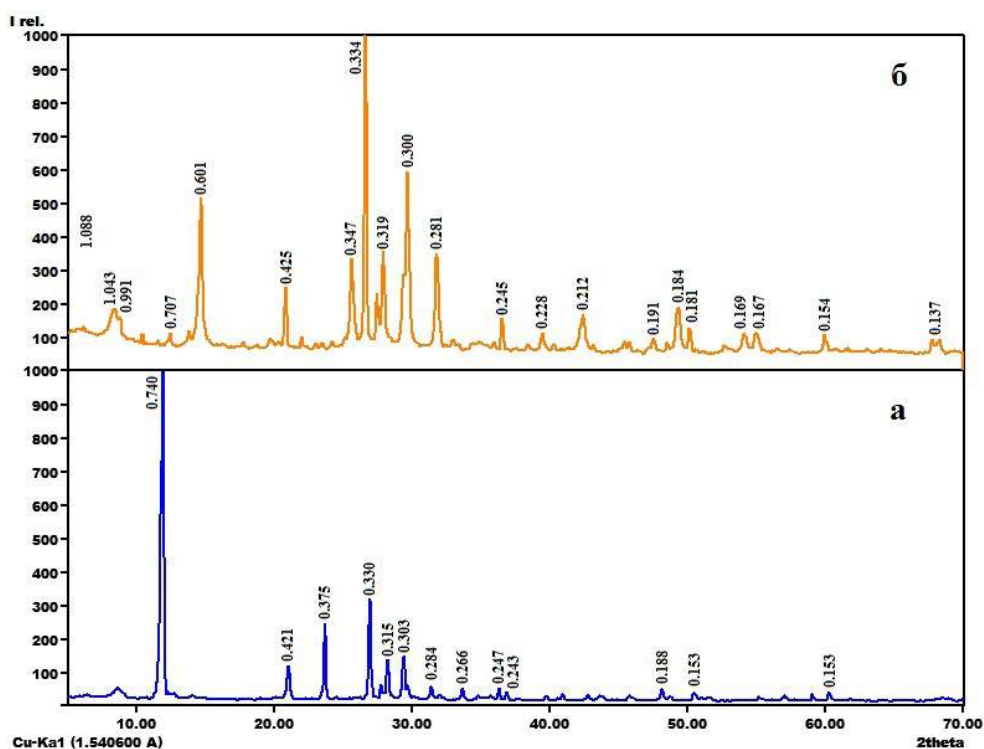


Рис. 1. Рентгенограмма образцов глиногипса до а) и после б) обжига

Список литературы

1. Ахмедов М.А., Атакузиев Т.А. Фосфогипс., Ташкент, ФАН, 1980. – 156 с.
2. Хожсбаев А.М., Нажимов Ж.Б., Пурханатдинов А.П. Физико-химическое исследование глиногипса и отхода отсева вермикулита для получения пеногипса // Химия и хими-

ческая технология в XXI веке, Материалы XXIV Международной научно-практической конференции, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Том 2. – Томск, 2023. – С. 585–586.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ГЛЮКОНАТА КАЛЬЦИЯ И ОКСИДА МАГНИЯ ДЛЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ В КОРРОЗИОННЫХ СРЕДАХ

Ш. Цзян, О. В. Дубинина

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Дубинина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dubininaov@tpu.ru

Введение. Вред коррозии металлов очень распространен и очень серьезен. Коррозия приводит к значительным прямым или косвенным потерям, может привести к катастрофическим крупным авариям и поставить под угрозу безопасность людей. Бег, выхлоп, капля, утечка производственного оборудования и трубопроводов, вызванные коррозией, влияют на производственный цикл производственных установок и срок службы оборудования, увеличивают производственные затраты, а также загрязняют окружающую среду утечками токсичных веществ и угрожают здоровью человека.

Глюконаты и оксиды металлов являются эффективными, нетоксичными ингибиторами коррозии для систем водяного охлаждения из железа и высокоуглеродистой стали.

Целью данной работы является исследование защитных свойств ингибиторов коррозии на основе глюконата кальция и оксида магния для углеродистых сталей Ст3 и У8А в коррозионных средах.

Экспериментальная часть. Защитное действие ингибиторов коррозии оценивали методом потенциометрии. Ингибиторы коррозии представляют собой водные суспензии на основе порошков глюконата кальция (Са-ГК) и оксида магния (MgO), взятых в различных соотношениях: MgO:Са-ГК = 0,8:1,6, MgO:Са-ГК = 0,8:3,2, MgO:Са-ГК = 1,6:0,8, MgO:Са-ГК =

3,2:0,8, масс. %. Исследуемые образцы сталей Ст3 и У8А представляют собой квадраты площадью 0,5 см².

Результаты и обсуждение. Ингибиторы коррозии на основе Са-ГК и MgO, полученные методом распылительной сушки.

На рисунке 3 представлено влияние ингибиторов коррозии на основе порошков, полученных методом распылительной сушки, на изменение равновесных потенциалов в кислой и нейтральной средах. По сравнению с коммерческими порошками, добавление наночастиц Са-ГК и MgO позволяет в 1,05 и 1,18 раза увеличить коррозионную устойчивость стали Ст3 в кислой и нейтральной средах, соответственно. Для стали У8А позволяет увеличить коррозионную устойчивость в 1,54 и 1,35 раза в кислой и нейтральной средах, соответственно. Наночастицы имеют малый размер и образуют друг с другом непрочно скрепленные агломераты, поэтому они легче заполняют дефекты на поверхности стали, сглаживая ее и, как следствие, значительно снижается влияние компонентов агрессивной среды на металл.

Заключение

На основании потенциометрических измерений в растворах разбавленных электролитов продемонстрировано, что антиэрозионные средства могут эффективно замедлять коррозию металлов, перспективы применения широки.

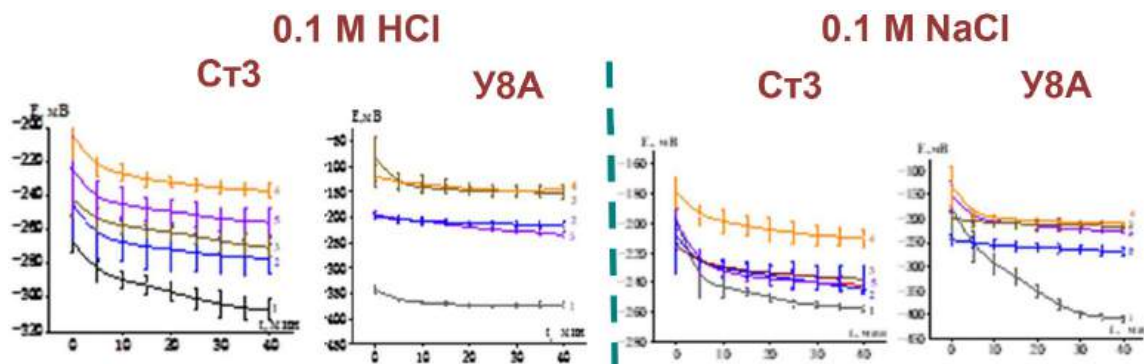


Рис. 1. Результаты потенциометрических испытаний: 1 – Ст3; 2 – MgO:Са-ГК (0,8:1,6); 3 – MgO:Са-ГК (1,6:0,8); 4 – MgO:Са-ГК (0,8:3,2); 5 – MgO:Са-ГК (3,2:0,8) (масс. %)

Список литературы

1. NACE. *Assessment of Global Cost of Corrosion*. – 2013. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>.
2. Hasnidawani J., Hassan N., Norita H., Samat N., Bonnia N., Surip S. ZnO Nanoparticles for Anti-Corrosion Nanocoating of Carbon Steel // *Materials Science Forum*. – 2017. – Vol. 894. – P. 76–80.

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ АМИННОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ

И. Е. Чабак¹, А. Д. Верескун¹, Р. И. Лыга¹, О. Ф. Николаева¹, В. А. Глазунова²
Научный руководитель – д.х.н., заведующий кафедрой физической химии В. М. Михальчук

¹ФГБОУ ВО «Донецкий государственный университет»

²ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина»
ira.chabak@yandex.ru

Полимерные композиты на основе эпоксидных связующих в последнее десятилетие представляют особый исследовательский и прикладной интерес. Это связано с их небольшим весом, простотой получения, хорошими электроизоляционными свойствами, светостойкостью и низкой стоимостью. Наибольшее внимание исследователей обращено полимерным нанокompозитам, которые демонстрируют уникальные комплексы свойств по сравнению с другими материалами. Тем не менее, длительное воздействие высоких температур, кислорода воздуха и других агрессивных сред приводит к ухудшению свойств композитов [1].

Решением проблемы снижения эксплуатационных свойств эпоксидных полимеров и композитов может быть ведение неорганических наночастиц наполнителя (наполнителей) в полимерную матрицу. Это приведет к модифицированию свойств полимеров и, соответственно, расширению области их практического применения. В качестве нанонаполнителей композитов и наноматериалов хорошо зарекомендовали себя диоксиды кремния, титана и циркония [2].

Золь-гель методом синтезированы композиты на основе эпоксидно-аминной полимерной матрицы, содержащие комбинированные оксидные наполнители – ZrO_2/SiO_2 и ZrO_2/TiO_2 (1–10 масс. % при массовом соотношении двух оксидов 1:1). Изучены структура и физико-химические свойства полученных органо-неорганических композитов. Образцы композитов представляли собой монолитные блоки и пленки толщиной 200 мкм. Полимерную матрицу формировали поликонденсацией между циклоали-

фатической смолой Eponex 1510 и полиамином Jeffamine T-403. Для формирования неорганических нанонаполнителей в еще жидкую эпоксидно-аминную реакционную систему вводили прекурсоры: гидроксид циркония и тетрабутоксид титана или тетраэтоксисилан. Таким образом, в системе одновременно протекали и реакции поликонденсации эпоксид/амин, и реакции гидролиза и поликонденсации с участием прекурсоров. Вода, необходимая для гидролиза алкоксида титана (кремния), содержалась в используемом аминном отвердителе эпоксидной смолы. Дополнительно проведенные эксперименты показали, что формирование неорганического компонента происходило значительно быстрее, чем отверждение полимерной матрицы.

Ненаполненный полимер и образцы композитов начинали переходить из стеклообразного в высокоэластическое состояние при температурах выше 60 °С, а температура завершения перехода в высокоэластическое состояние достигала 90 °С. Установлено, что комбинированные наполнители ZrO_2/SiO_2 и ZrO_2/TiO_2 оказывают армирующее влияние на эпоксидную полимерную матрицу. При этом в случае системы с диоксидом титана армирование является более выраженным: образцы имеют более высокие термомеханические параметры.

Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что для полученных композитов аминного отверждения характерна глобулярная структура. Глобулы формируются полимерным связующим на стадии синтеза, и центрами их формирования являются наноча-

стицы оксидных наполнителей, которые быстро появляются в реакционной системе.

Проведен анализ дериватографических кривых потери массы пленочных композитных образцов и скорости потери массы в неизотермических условиях. Изучены стадии термоокислительной деструкции эпоксидно-оксидных композитов аминного отверждения. Исследования показали, что ведение смесевых неорганических наполнителей положительно отражается на устойчивости композитов к термоокислитель-

ной деградации. В присутствии неорганического комбинированного наполнителя (ZrO_2/TiO_2 , ZrO_2/SiO_2) заметно снижается скорость потери массы композитов, причем с увеличением степени наполнения скорость деструкции уменьшается. Стабилизирующее влияние неорганических наполнителей обусловлено антиоксидантным действием оксидов в составе эпоксидных композитов: существенно снижается скорость развившегося окисления субстрата.

Список литературы

1. Verma C., Olasunkanmi L.O., Akpan E.D., Quraishi M.A., Dagdag O., El Gouri M., Sherif El-S. M., Ebenso E.E. // *React. Funct. Polym.* – 2020. – V. 156. – 104741.
2. Kumar K., Ghosh P.K., Kumar A., Singh O. // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2021. – V. 30. – № 1. – P. 145–153.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ МИКРОВОЛНОВОГО ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО *in situ* СИНТЕЗА НА СТРУКТУРУ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ $MnFe_2O_4$

П. В. Чернозем, Р. В. Чернозем, А. Л. Холкин, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет
г. Томск

polinachernozem@gmail.com

Введение. Наноразмерные ферриты MFe_2O_4 ($M = Mn, Co, Zn, Mg$ и др.) привлекли исследовательский интерес благодаря уникальным электрическим, каталитическим и магнитным свойствам [1]. $MnFe_2O_4$ (MFO) является перспективным кандидатом для различных биомедицинских применений за счет лучшей биосовместимости среди других ферритов (например, $CoFe_2O_4$) [2]. Для разработки наночастиц (НЧ) MFO используются такие методы как золь-гель, соосаждение или гидротермальный (ГТ) [3]. ГТ метод является одним из наиболее перспективных благодаря возможности точно контролировать морфологию и размер НЧ. В свою очередь, микроволновый ГТ (МГТ) метод позволяет сократить продолжительность синтеза и обеспечить гомогенный рост НЧ [4]. Однако, независимо от метода синтеза может происходить агломерация НЧ. Для уменьшения агломерации используется *in situ* синтез в присутствии поверхностно-активных веществ, таких как биосовместимая гидрофильная лимонная кислота

(СА), которая часто используется для получения коллоидных НЧ [5].

Таким образом, **цель работы** заключается в разработке коллоидных магнитных НЧ MFO, полученных МГТ *in situ* синтезом, и исследовании их структуры и магнитных свойств.

Материалы и методы. НЧ MFO были получены МГТ *in situ* синтезом при 175 °С в течение 30 мин (MFO-CA 30 m), 1 ч (MFO-CA 1h) и 3 ч (MFO-CA 3h). Для стабилизации НЧ MFO добавлялась СА в автоклавируемый раствор $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (35 мМ) и $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ (17,5 мМ). Для отделения немагнитной фазы образцы после синтеза промываются при помощи магнитной сепарации и центрифугирования. С помощью методов спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКРС) и рентгенофазового анализа (РФА) были изучены структура и фазовый состав НЧ. Для изучения их магнитных свойств был использован метод вибрационной магнетрии.

Результаты и их анализ. Анализ результатов СКРС и РФА показал типичные пики шпинели для всех образцов. Однако установлено повышение содержания примесей оксида железа (маггемит, гематит) при увеличении продолжительности синтеза с 30 мин до 3 ч. Также увеличение продолжительности синтеза с 30 мин до 3 ч привело к уменьшению удельной намагниченности насыщения НЧ MFO с $43,4 \pm 0,7$ до $33,9 \pm 2,0$ эме/г (рис. 1), соответственно. Данные значения намагниченности сопоставимы с аналогами на основе потенциально токсичных материалов, например, CoFe_2O_4 [2]. Стабильность коллоидного раствора НЧ MFO была установлена путем хранения в холодильнике в течение 24 ч.

Закключение. В результате исследования разработаны магнитные коллоидные НЧ на основе биосовместимого MFO, являющиеся перспективными для применения в биомедицине, за счет контролируемого размера, магнитными свойствами и коллоидной стабильностью.

Авторы выражают благодарность за помощь в измерениях к.т.н. Д. В. Вагнеру. Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-15-2021-588 от 1.06.2021), а также гранта РНФ № 23-23-00511.

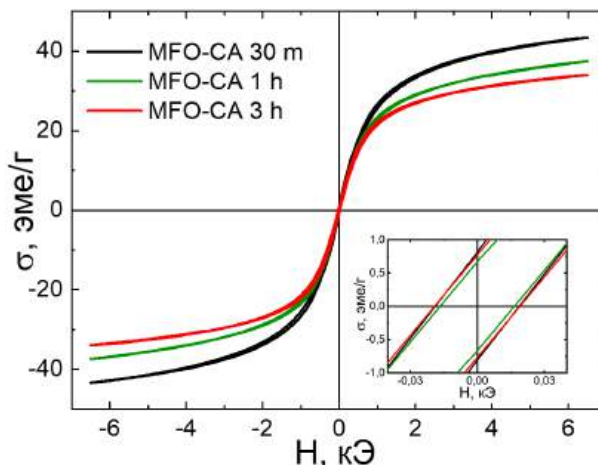


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса разработанных НЧ MFO

Список литературы

1. Akhlaghi N., et al. // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2021. – V. 103. – P. 292–304.
2. Giannousi K., et al. // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 2019. – P. 1895–1903.
3. Hashim M., et al. // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 642. – P. 70–77.
4. Kharisov B., et al. // *Microwaves: microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanoparticles.* – FL, USA: CRC Press, 2016. – P. 588–599.
5. Dheyab M.A., et al. // *Sci. Rep.* – 2020. – V. 10. – P. 10793.

МЕТОД ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕГРАЦИИ ПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛОВ В ПОВЕРХНОСТЬ ПОЛИМЕРА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ СЕНСОРОВ

Д. Л. Чешев, И. Р. Абдрахимов

Научный руководитель – Ph.D., профессор ИШХБМТ Е. С. Шеремет

ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
Россия, Томск, проспект Ленина, 30
dimascabal@gmail.com

Изготовление гибких датчиков, обычно, основано на 2-х подходах: замешивание проводящих материалов в полимерную матрицу, или формирование проводящего паттерна сенсора на поверхности полимерной подложки методом печати. Таким образом удастся получить гибкие чувствительные сенсоры. Однако оба подхода имеют свои недостатки. Например, замешивание проводящего материала в структуру полимера позволяет создать очень гибкие, устойчивые

к растяжению и чувствительные сенсоры [1]. Тем не менее, такой подход лишает возможности локализации сенсора в определенном месте подложки, а также ограничивает возможности миниатюризации сенсора. С другой стороны, формирование проводящего паттерна на поверхности подложки позволяет управлять формой и размером структуры, тем самым влияя на чувствительность и механическую устойчивость сенсора [2]. Из недостатков можно выделить

избирательность в подборе проводящих компонентов и предварительной подготовки подложки для обеспечения адгезии проводящей структуры к поверхности [3].

В данной работе продемонстрирован метод лазерной интеграции, объединяющий как замешивание проводящего компонента в полимер, так и формирование определенного паттерна на поверхности. Процесс подразумевает нанесение металлических наночастиц (или другого проводящего материала) на поверхность полимера, локальный нагрев лазерным излучением, плавление полимера и замешивание материала в

его поверхность. Таким образом удастся сформировать электропроводящую структуру любой формы и размера, тем самым позволяя управлять механической устойчивостью и чувствительностью сенсора. Прикладным применением метода может являться изготовление датчиков температуры, гребенчатых электродов с контролируемой шириной канала и т. п.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ № 23-42-00081 «Гибкие и долговечные multifunctional датчики без перекрестных помех».

Список литературы

1. Pan J. et al. *A Flexible Temperature Sensor Array with Polyaniline/Graphene-Polyvinyl Butyral Thin Film* // *Sensors*. – 2019. – Vol. 19. – № 19.
2. Xin Y., Zhou J., Lubineau G. *A highly stretchable strain-insensitive temperature sensor exploits the Seebeck effect in nanoparticle-based printed circuits* // *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* – Royal Society of Chemistry (RSC), 2019. – Vol. 7. – № 42. – P. 24493–24501.
3. Rahman M.T. et al. *High performance flexible temperature sensors via nanoparticle printing* // *ACS Appl. Nano Mater.* – American Chemical Society (ACS), 2019. – Vol. 2. – № 5. – P. 3280–3291.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

Л. Чжун, О. В. Дубинина

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Дубинина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dubininaov@tpu.ru

Введение. Защита металлов от коррозии является одной из сложнейших задач в различных отраслях промышленности. Основным ущербом, вызванным коррозией, является значительная стоимость компонентов, подверженных коррозии. Во многих отраслях промышленности помимо потерь загрязнять готовую продукцию могут также оксиды металлов, образующиеся в результате коррозии [1].

Использование ингибиторов в качестве защитных покрытий – эффективный способ замедлить и предотвратить процесс окисления. В настоящее время активно разрабатываются ингибиторы коррозии, в том числе наночастицы металлов и их соединений. При синтезе наночастиц соотношение площади поверхности к объему играет ключевую роль в определении адсорбционной способности молекул, что, в свою

очередь, определяет эффективность ингибирования процесса коррозии [2].

Целью данной работы является изучение влияния термической обработки стали У8А на защитные свойства ингибиторов коррозии на основе водной суспензии оксида цинка.

Экспериментальная часть. Защитное действие ингибиторов коррозии на основе оксида цинка в коррозионных средах оценивали методом вольтамперометрии. Состав ингибиторов коррозии: 1. 0,15 % водная суспензия наночастиц ZnO (PC), полученных методом распылительной сушки; 2. 0,15 % водная суспензия частиц ZnO (CBЧ), полученных методом СВЧ обработки.

Метод вольтамперометрии. Регистрацию вольтамперных кривых осуществляли в трехэлектродной ячейке на потенциостате CorrTest

CS310. В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 М HCl и 0,1 М NaCl. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения – насыщенные хлоридсеребряные электроды. Ингибиторы коррозии наносили методом втирки.

Результаты и обсуждение

Потенциодинамические испытания. Результаты потенциодинамических испытаний в нейтральной среде показаны на рисунке 1 (а, б). Согласно коррозионной диаграмме, представленной в координатах Тафеля, ингибитор коррозии существенно снижает катодную плотность тока.

Результаты потенциодинамических поляризационных испытаний в кислой среде представлены на рис. 1 (в, г). Стоит отметить, что эффект ингибирования коррозии частица оксида цинка и наноксида цинка слабее в кислых средах, чем в нейтральных. Согласно коррозионной диаграмме, представленной в координатах Тафеля,

плотность анодного тока увеличивается после добавления ингибиторов коррозии, что может быть связано с образованием большего количества катионов в кислой среде, что ускоряет анодный процесс и тем самым отрицательно влияет на эффективность ингибирования.

Стоит отметить, что как наночастицы ZnO (PC), так и частицы ZnO (CBЧ) обладают хорошим ингибирующим действием на поверхность термообработанной стали У8А.

Заключение

С увеличением температуры обработки стали, ее коррозионная стойкость падает. Согласно результатам испытаний водные суспензии на основе оксида цинка повышают коррозионную стойкость углеродистой стали в агрессивных средах. По результатам потенциодинамических испытаний частицы оксида цинка (ZnO(CBЧ)) проявляют лучшее ингибирующее коррозионное действие на термически обработанную сталь У8А.

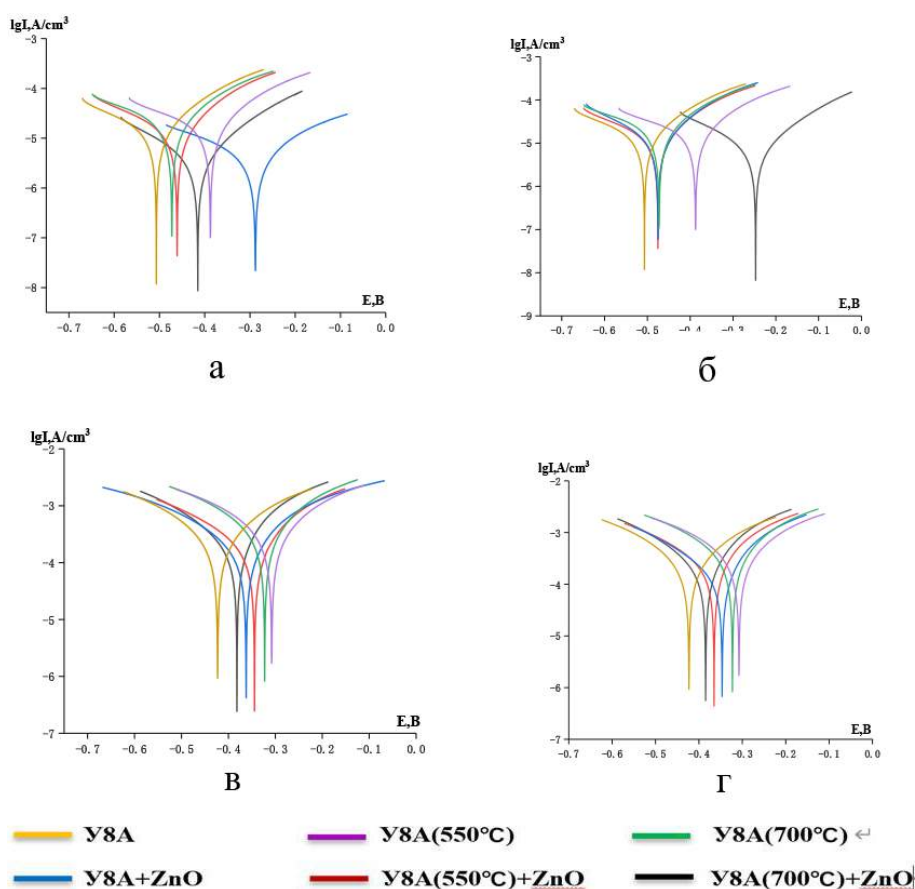


Рис. 1. Потенциодинамические кривые стали У8А в 0,1 NaCl (а, б) и в 0,1 HCl (в, г): а, в – ZnO(CBЧ); б, г – ZnO(PC)

Список литературы

1. Хасанова А.Р. Защита металлов от коррозии // Материалы 48-й Всероссийской научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. – 2021. – С. 1038–1040.
2. Чэнь Л, Шевченко И.Н. Влияние добавки наночастиц оксида цинка на ингибирующие свойства акрилового лака от коррозии стали Ст3 // Сборник научных трудов Международной научно-технической молодежной конференции. – 2022 – С. 303–306.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

И. Н. Шевченко, Д. Е. Деулина, В. Д. Пайгин, Э. С. Двилис,
О. Л. Хасанов, Д. Т. Валиев, С. А. Степанов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ins16@tpu.ru

Введение. Многослойные керамические материалы представляют собой композиционные материалы, состав и свойства которых изменяются по предварительно разработанной схеме. Потребность в таких материалах обусловлена их уникальными свойствами [1].

Изготовление качественных многослойных керамических материалов является актуальной задачей, весьма непростой в реализации. Перспективным методом для их изготовления является электроимпульсное плазменное спекание (ЭИПС) [2].

С позиции практического применения перспективными являются люминесцентные керамические материалы на основе алюмомагниевого шпинели (MgAl_2O_4 ; MAS) и иттрий-алюминиевого граната ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$; YAG), активированные ионами редкоземельных элементов [3, 4].

Целью настоящей работы является изготовление многослойных люминесцентных керамических

материалов состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с допантами и без них.

Материалы и методы. В качестве исходных матричных материалов использовали коммерческие нанопорошки MAS (SC30R, Baikowski Malakoff Inc., США) и YAG (YAG-1, Baikowski Malakoff Inc., США). В качестве допантов – активаторов люминесценции использовали оксидов редкоземельных элементов (ReO) CeO_2 (Sigma-Aldrich, США) и Eu_2O_3 (НеваТорг, Россия).

Керамические материалы изготавливали из порошковых смесей состава MAS, MAS:0,1 масс. % CeO_2 , MAS:0,1 масс. % Eu_2O_3 , YAG, YAG:1 масс. % CeO_2 , YAG:10 масс. % Eu_2O_3 методом ЭИПС на установке SPS-515S (SPS SYNTEX INC, Япония). Процесс спекания проводили в вакууме (10^{-3} Па) при температуре 1450 °С под давлением статической подпрессовки 100 МПа. Время изотермической выдержки 30 минут.

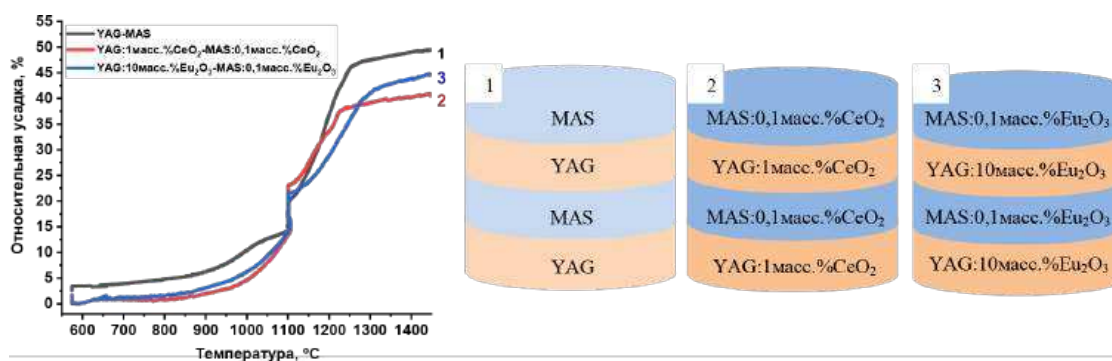


Рис. 1. Динамика относительной усадки и схемы образцов

Таблица 1. Температура начала и окончания интенсивной усадки керамик в процессе спекания и значения относительной плотности

Состав	$T_{\text{начальная}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{конечная}}, ^\circ\text{C}$	Усадка _{отн.} , %	$\rho_{\text{отн.}}, \%$
1 – YAG-MAS	1100	1257	50	97,8
2 – YAG: 1 масс. % CeO_2 - MAS: 0,1 масс. % CeO_2	1124	1224	40	95,4
3 – YAG: 10 масс. % Eu_2O_3 - MAS: 0,1 масс. % Eu_2O_3	1150	1310	45	97,4

Плотность образцов определяли геометрическим методом.

Результаты и обсуждение

Динамика относительной усадки образцов представлена на рис. 1. Видно, что усадочные кривые носят одностадийный характер. Основная доля усадки приходится на неизотермическую стадию нагрева.

В табл. 1 представлены температуры начала и окончания интенсивной усадки для каждого состава, а так же значения окончательной усадки и относительной плотности образцов до механической обработки.

Значения относительной усадки для образцов коррелируют с рассчитанными значениями

относительной плотности для каждого образца (табл. 1). Видно, что введение ReO приводит к снижению относительной усадки образцов в процессе спекания на 5–10 % и величины относительной пористости на 0,4–2,4 %, соответственно.

Закключение. В результате проделанной работы методом электроимпульсного плазменного спекания была успешно получена многослойная люминесцентная керамика состава $\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с допантами и без них для фотонных применений.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ 21-73-10100 на оборудовании ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ.

Список литературы

1. Udupa G. // *Proc. Mat. Sc.* – 2014. – V. 5. – P. 1291–1299.
2. Минько Д.В. *Теория и практика получения функционально-градиентных материалов импульсными электрофизическими методами.* – М. : БНТУ, 2020. – 451 с.
3. Chena J. // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2020. – V. 40. – P. 5852–5858.
4. Zhang Q. // *Ceram. Int.* – 2023. – V. 49. – I. 7. – P. 11311–11322.

СИНТЕЗ MgAl_2O_4 ШПИНЕЛИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

В. В. Шеховцов, А. Б. Улмасов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Н. К. Скрипникова

Томский государственный архитектурно-строительный университет
634003, Россия, Томск, пл. Соляная, 2

Огнеупорная керамика на основе магнезии широко используется в черной металлургии, во вращающихся печах для цемента и извести, а также в цветной металлургии в тяжелых условиях. Благодаря своим выдающимся химическим и термомеханическим свойствам алюминатная шпинель магнезия (MgAl_2O_4) является важной составляющей огнеупорных материалов на основе магнезии. Из-за большого различия

коэффициентов термического расширения алюмо-магнезиальной шпинели термостойкость магнезии можно повысить добавлением алюминат-магнезиевой шпинели, так как срок службы алюмо-магнезиальной шпинелевой кирпичей в цементных вращающихся печах в два-три раза дольше по сравнению с обычным магнезиально-хромитовым кирпичом. Еще одним преимуществом магнезиальной шпинели перед магне-

зиально-хромитовой является то, что, в отличие от токсичности хрома в традиционном образце, магнезиальная шпинель экологически безопасна [1]. В работе использовались следующие материалы: источник Al_2O_3 – бёмит месторождения бокситов, Северный Урал, источник MgO – магнезит Халиловского месторождения. На основе выбранных материалов подготавливались шихты со стехиометрическим соотношением $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{MgO} = 2,53$. Экспериментальную работу по синтезу продуктов MAS осуществляли на электроплазменном стенде [2, 3].

На рисунке 1 представлен исходный материал (а) и продукт плавления (б) в среде термической плазмы.

Для анализа характеристик полученных продуктов использовались следующие методы: качественный фазовый состав – метод рентгеновской дифрактометрии с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения со скоростью сканирования 2/мин

в диапазоне $2\theta = 10\text{--}90$ (Shimadzu XRD 6000, Япония); морфология и элементный состав – с использованием сканирующей электронной микроскопии (QUANTA 200 3D, США).

На рисунке 2 представлена рентгенограмма (а) и электронный снимок (б) поверхности скола продукта плавления.

Установлено, что фазовый состав синтезируемого продукта представлен классическим набором дифракционных пиков, соответствующих кристаллической фазе MgAl_2O_4 . Морфология внутреннего каркаса представлена четкими кристаллами площадью $\sim 1,75 \mu\text{m}^2$, уложенными достаточно плотно, с образованием текстурированной поверхности с различными углами наклона. Элементный состав представлен $\text{O} = 41,89 \text{ мас. \%}$, $\text{Mg} = 16,01 \text{ мас. \%}$, $\text{Al} = 42,1 \text{ мас. \%}$.

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки России ФЕМН-2022-0001.

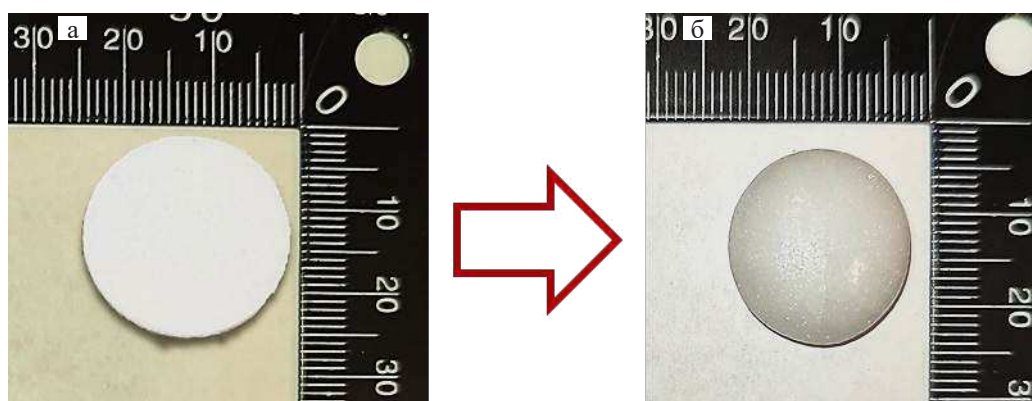


Рис. 1. Исходный материал (а) и продукт плавления (б)

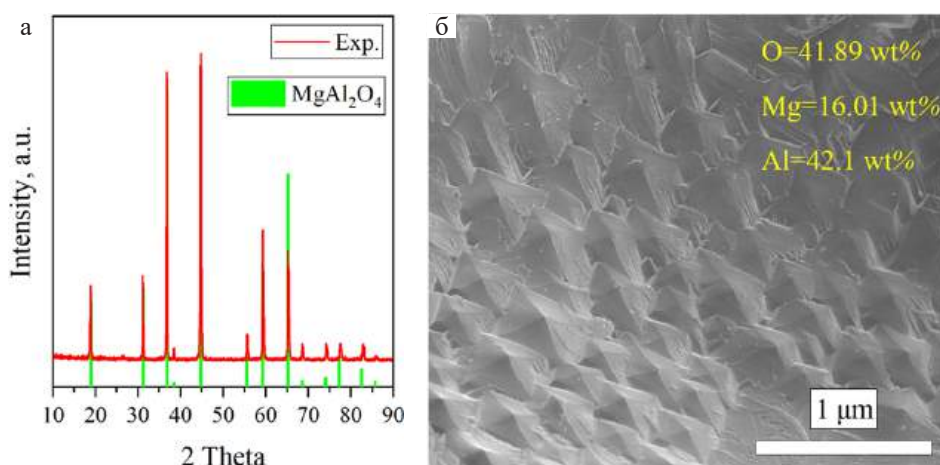


Рис. 2. Рентгенограмма (а) и электронный снимок (б) поверхности скола продукта плавления, полученного на основе MgAl_2O_4

Список литературы

1. Shafiee, H., Salehirad, A. & Samimi, A. // *Appl. Phys. A.* – 2020. – 126. – 198.
2. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улма-сов А.Б. // *Неорганические материалы.* – 2023. – Т. 59. – № 8. – С. 888–895.
3. Шеховцов В.В., Скрипникова Н.К., Улма-сов А.Б. // *Вестник ТГАСУ.* – 2022. – Т. 24. – № 3. – С. 138–146.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ОТКЛИКА ГАЗОВОГО СЕНСОРА ОТ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НАНЕСЕНИЯ НА ПОДЛОЖКУ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

А. А. Шишин, А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
tmyora0@gmail.com

Определение концентраций вредных газов является важной задачей промышленной безопасности в различных отраслях промышленности. Для этого используют газовые сенсоры. В последнее время ведутся разработки новых материалов для хеморезистивных сенсоров, позволяющих создавать мобильные устройства для определения концентраций газов на уровне нескольких ppm и даже сотен ppb. Благодаря своим уникальным свойствам в качестве активного материала таких устройств можно использовать нановолокнистый углерод (НВУ) [1].

Данная работа посвящена изучению зависимости отклика газового сенсора от различных параметров: концентрации НВУ в суспензии, количество нанесённых слоёв методом spray coating и применения различных растворителей.

Для приготовления активного слоя сенсоров использовали нановолокнистый углерод (структура вложенных конусов), полученный ката-

литическим разложением метана при 550 °C и 1 атм. НВУ диспергировали в 10 мл растворителя в течение 20 минут. Суспензия из НВУ и растворителя наносилась на подложку методом spray coating. Использовались различные концентрации НВУ для нанесения суспензии: 0,003 г/мл, 0,006 г/мл, 0,012 г/мл, 0,018 г/мл и 0,024 г/мл. Во втором опыте применялись различные растворители для приготовления суспензий, которые заливали в аэрозольный аэрограф и проводили нанесение (этанол, пропанол-2 и ацетон). В третьем опыте с помощью метода spray coating были нанесены несколько слоёв: 1, 5 и 10 слоёв на подложку.

Отклик газовых сенсоров был исследован с помощью специальной газовой установки. В качестве газа-носителя использовался синтетический воздух (79 % N₂, 21 % O₂). Вторая газовая линия использовалась для анализа: смесь NO₂ в воздухе. Исследования проводились при ком-

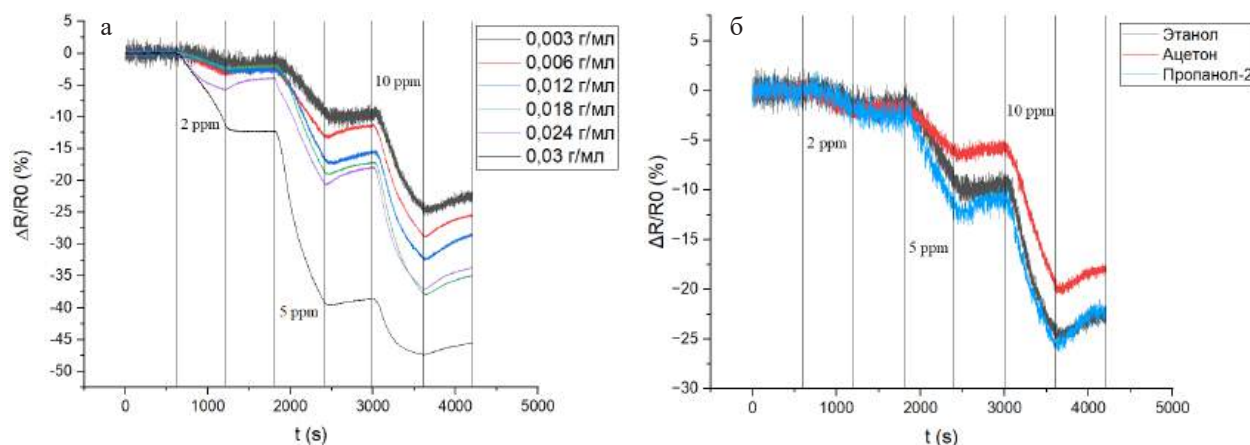


Рис. 1. Отклики газового сенсора на диоксид азота в зависимости от концентрации НВУ в суспензии (а), растворителя (б) при комнатной температуре для концентраций 2 – 10 ppm NO₂

натной температуре (25 ± 2 °C) в концентрациях 2–10 ppm. Основным параметром датчиков был отклик датчика (%):

$$S = \frac{R - R_0}{R_0} \cdot 100 \%$$

где R – сопротивление сенсора при воздействии NO_2 , Ом; R_0 – сопротивление сенсора при воздействии синтетического воздуха, Ом.

Исходя из результатов, представленных на рисунке 1а, видно, что отклик сенсоров к диоксиду азота растет с ростом концентрации НВУ в суспензии (НВУ- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Это связано с тем, что с увеличением массы НВУ, увеличивается число частиц, с которыми взаимодействует NO_2 . Хотя, фактически, большая концентрация су-

спензии приводит к осаждению покрытия большей толщиной.

На рисунке 1б можно заметить, что более высокий отклик показал НВУ, диспергированный в этаноле ($\epsilon_{25^\circ\text{C}} = 24$) и пропанол-2 ($\epsilon_{20^\circ\text{C}} = 22$). Можно предположить, что частицы НВУ лучше распределились в спиртах, чем в ацетоне ($\epsilon_{25^\circ\text{C}} = 21$). И вследствие этого увеличился отклик датчика.

Таким образом, оптимизация способа нанесения НВУ на подложки газовых сенсоров во многом способствует повышению относительной чувствительности таких устройств по отношению к диоксиду азота.

Работа была выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки (FSUN-2023-0008).

Список литературы

1. Bannov A.G. Room-Temperature NO_2 Gas Sensors Based on Granulated Carbon Nanofiber Material // *Chemosensors*. – 2022. – V. 10. – № 12. – P. 13.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ОСТЕОГЕННЫЕ СВОЙСТВА ПЬЕЗОПОЛИМЕРНЫХ МАГНИТОАКТИВНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ

Л. Е. Шлапакова, А. С. Прядко, М. А. Сурменева
Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Сурменев

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр-т Ленина, д. 30
les2@tpu.ru

Нарушения опорно-двигательного аппарата затрагивают 1,71 миллиарда людей в мире, снижая их мобильность, трудоспособность и качество жизни [1]. Способность костной ткани к самопроизвольному восстановлению ограничена. Разработки в области тканевой инженерии (ТИ) демонстрируют высокий потенциал в терапии травм опорно-двигательной системы [2]. Функциональные пористые скэффолды на основе полимеров выполняют функции внеклеточного матрикса, обеспечивая физическую поддержку и стимуляцию растущей ткани [3]. Пьезоэлектрические скэффолды при механической деформации способны имитировать биоэлектрические потенциалы, присущие костной ткани [4]. Перспективным материалом для ТИ является поли(3-оксибутират) (ПОБ) благодаря его биосовместимости, медленной биоразлагаемости, механической стабильности и пьезоэлектриче-

ским свойствам. В данной работе пористые волокнистые скэффолды на основе ПОБ получены эффективным и экономичным методом электроформования (ЭФ), позволяющим контролировать морфологию, кристаллическую структуру, физико-механические и пьезоэлектрические свойства волокон.

В магнитоэлектрических (МЭ) материалах поляризация пьезополимера осуществляется за счет магнитострикции магнитных частиц в переменном магнитном поле (МП) [5]. В качестве магнитного агента нами использовался композит, полученный химическим осаждением наночастиц магнетита на поверхности оксида графена (Fe_3O_4 -ОГ). Применение МЭ скэффолдов на основе пьезополимерной матрицы и распределенных в ней магнитных частиц ограничено в костной ТИ и требует комплексных исследований. Данное исследование направлено на выяв-

ление влияния композитного филлера Fe_3O_4 -ОГ на физико-химические и биологические свойства электроформованных скэффолдов ПОБ для ТИ костей.

Рентгенофазовый анализ позволил выявить изменения в кристаллической структуре полимера в композитных скэффолдах после внедрения 8 мас. % частиц Fe_3O_4 -ОГ, а именно формирование нанокристаллитов ПОБ и, как следствие, снижение средних размеров кристаллитов. Добавление Fe_3O_4 -ОГ в скэффолды ПОБ значительно усиливает удлинение при растяжении материала за счет указанных структурных изменений. Кроме того, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) показала наличие композитного филлера вблизи поверхности микроволокон скэффолда ПОБ/ Fe_3O_4 -ОГ, которое объясняется электростатическим притяжением оксида графена к поверхности волокон в ходе ЭФ. Методом атомной силовой микроскопии установлено повышение шероховатости поверхности волокон ПОБ/ Fe_3O_4 -ОГ (в среднем на 27 %) в сравнении с чистым ПОБ. Это наблюдение объясняется формированием пор на поверхности волокон после включения филлеров, а также наличием частиц филлеров вблизи поверхности волокон.

Клеточные эксперименты показали повышенную (практически в 3 раза) пролиферацию мезенхимальных стволовых клеток на поверхности композитных матриц ПОБ/ Fe_3O_4 -ОГ в

сравнении с чистым ПОБ. Данное наблюдение связано с поверхностными свойствами материала, а именно с повышенной шероховатостью композитных скэффолдов и наличием гидрофильных групп вблизи поверхности. Помимо этого, скэффолды были имплантированы в дефект бедренной кости крысы сроком на 4 недели. Данный *in vivo* эксперимент проводился как в обычных условиях, так и в переменном МП. При воздействии МП относительный объем сформировавшейся костной ткани с применением ПОБ/ Fe_3O_4 -ОГ существенно превышает объем костной ткани при имплантации чистого скэффолда ПОБ (20,5 % и 6,6 %, соответственно). В то же время, объем костной ткани с применением ПОБ/ Fe_3O_4 -ОГ в МП выше, чем в случае с ПОБ/ Fe_3O_4 -ОГ в обычных условиях (20,5 % и 8,1 %, соответственно). Описанные изменения предполагают МЭ и магнитомеханическую стимуляцию восстановления костной ткани. Таким образом, разработанный функциональный материал перспективен для применения в терапии нарушений опорно-двигательного аппарата.

Исследование проводится при поддержке Томского политехнического университета. Выражаем благодарность Мухортовой Ю. Р. за синтез материалов; коллективу кафедры биоинженерии МГУ под руководством Бонарцева А. П. за биологические эксперименты; аналитический центр ТПУ и Козадаеву М. за РФЭС-измерения.

Список литературы

1. Cieza A. et al. // *The Lancet*. – 2020. – 396. – 10267. – 2006–2017.
2. Yuan J. et al. // *Mater. Today Bio*. – 2022. – 15. – 100318.
3. Koons G.L., Diba M., Mikos A.G. // *Nat. Rev. Mater.* – 2020. – 5. – 8. – 584–603.
4. Liu J. et al. // *Nano Energy*. – 2023. – 115. – 108742.
5. Zhang Y. et al. // *Adv. Healthcare Mater.* – 2021. – 10. – 16. – 2100695.

ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РАСТВОРАХ СУЛЬФАМАТА НИКЕЛЯ

А. М. Яковлева, В. Головахин, А. Г. Баннов

Новосибирский государственный технический университет
ynt6555@yandex.ru

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) обладают уникальными электрофизическими, теплофизическими и химическими свойствами. Эти свойства можно улучшать путём различных методов модификаций поверхности. Одним из таких методов является химическая обработка.

В данной работе проводился анализ физико-химических свойств многостенных углеродных нанотрубок после двух стадий последовательной функционализации: в азотной кислоте и в сульфамате никеля. Такая обработка позволит увеличить электрохимические показатели материала, например, удельную емкость или чувствительность в газовой сенсорики.

Функционализацию УНМ можно разделить на первичную и вторичную. На первой стадии формируются кислородсодержащие функциональные группы. На второй стадии прививают азотсодержащие группы или любые другие [1].

Методика эксперимента

На первой стадии проводилось обработка МУНТ в концентрированной азотной кислоте (63–65 %) при 80 °С и постоянном перемешивании. Таким образом было сделано 6 образцов с диапазоном времени обработки от 1 до 6 ч с интервалом в 1 ч. На второй стадии процесса продукт первого этапа обрабатывали в сульфамате никеля ($\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$) также при 80 °С, постоянном перемешивании в течение 1–6 ч с ин-

тервалом в 1 ч (т. е. для 1 ч в азотной кислоте 1 ч в сульфамате никеля). Схема методики эксперимента представлена на рисунке 1.

После анализа Фурье-ИК-спектров образцов первого этапа травления наблюдались пики, соответствующие полосам поглощения О–Н колебаний связи при 3231 см^{-1} (–COOH) и 3401 см^{-1} (–CH₂OH), N–H колебаний при 1633 см^{-1} .

В ИК-спектрах после обработки в сульфамате никеля, помимо тех, что были после первого этапа травления, присутствовали валентные колебания S=O связей при 1140 см^{-1} .

На полосе поглощения при 650–750 см^{-1} наблюдаются валентные колебания Ni–O, которые могут быть связаны с химической связью в сульфамате никеля, адсорбировавшегося на поверхности УНТ, эти валентные колебания подтверждаются в работе [2]. ИК-спектры представлены на рисунке 2.

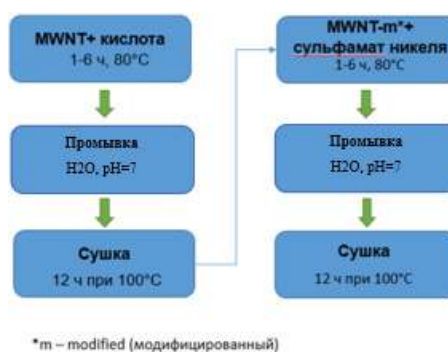


Рис. 1. Петли магнитного гистерезиса разработанных НЧ MFO

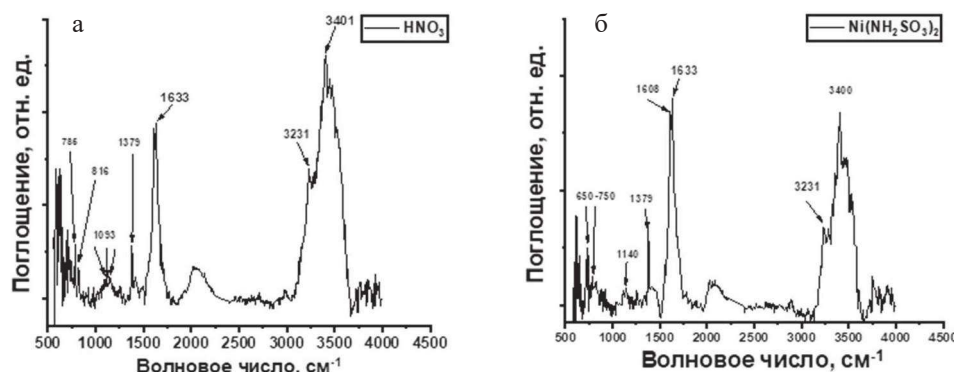


Рис. 2. ИК-спектры образца L-MWNT-1020: А) после первого этапа, Б) после второго этапа

По результатам обработки данных комбинационного рассеяния: дефектность после модификации поверхности в концентрированной азотной кислоте увеличивается ($I(D)/I(G) = 1,12$), но при дальнейшей обработке в сульфамате никеля дефектность уменьшается, что может

быть обосновано реакциями присоединения к модифицированным УНТ сульфамата никеля двумя способами: через никель и/или через азот.

Работа была выполнена в рамках Госзадания Минобрнауки (FSUN-2023-0008).

Список литературы

1. Дьячкова Т.П., Ткачев А.Г. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок. – М. : Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.
2. Haider A.J., Anbari R.A., Sami H., Haider M. Enhance Preparation and Characterization of Nickel-Oxide as Self-Cleaning Surfaces Energy. – *Procedia Volume 2019.* – 157. – P. 1328–1342.

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ И ЧУГУНА

М. Ян, О. В. Дубинина

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Дубинина

Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
dubininaov@tpu.ru

Введение. Использование наноматериалов для контроля скорости коррозии металлов – один из способов привлечь внимание к новым открытиям в области нанотехнологий [1]. В последние годы антикоррозионные покрытия на основе наночастиц металлов привлекли широкое внимание ученых благодаря своим уникальным свойствам. Наночастицы на основе металлов/оксидов металлов могут эффективно замедлять коррозию углеродистых сталей.

Целью настоящего исследования является изучение защитных свойств ингибиторов коррозии на основе водной суспензии оксида цинка для углеродистых сталей Ст3, У8А и чугуна Сч10.

Экспериментальная часть. Защитное действие ингибиторов коррозии на основе оксида цинка в коррозионных средах оценивали методами гравиметрии и потенциометрии. Состав ингибиторов коррозии: 1. 0,15 % водная суспензия наночастиц ZnO (PC), полученных методом распылительной сушки; 2. 0,15 % водная суспензия частиц ZnO (СВЧ), полученных методом СВЧ обработки.

Метод гравиметрии. Ускоренные коррозионные испытания проводились в среде: $\text{HNO}_3 : \text{HCl} : \text{H}_2\text{O}$ (3 : 2 : 5).

Метод потенциометрии. Исследования проводили с использованием цифрового мультиметра Mastech MAS838 57762.

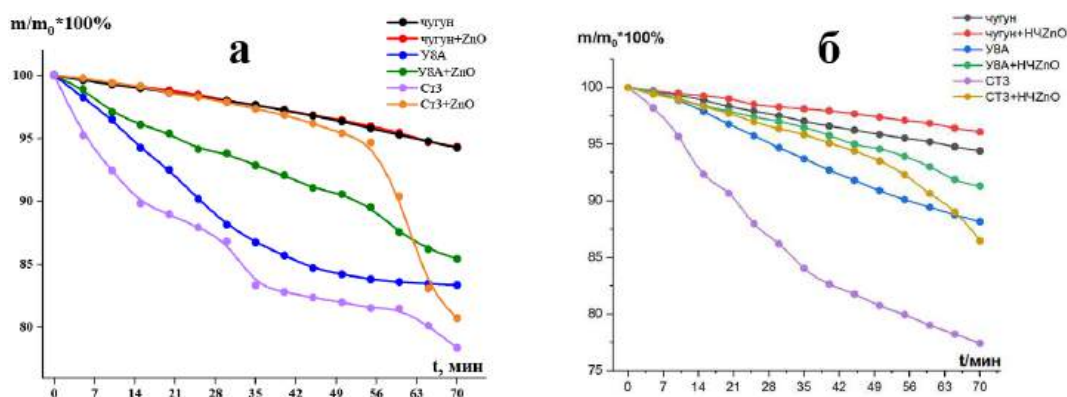


Рис. 1. Кривые потери массы углеродистых сталей У8А, Ст3 и чугуна после коррозии в смешанном растворе соляной и азотной кислот с ZnO (СВЧ) (а) и ZnO (PC) (б)

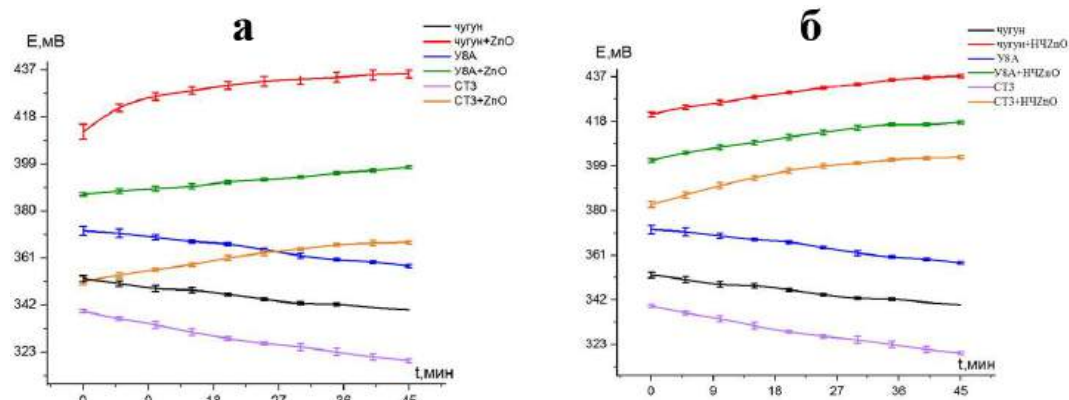


Рис. 2. Изменение потенциала во времени для углеродистых сталей У8А, Ст3 и чугуна с ингибиторами (ZnO (CBЧ)(а) и ZnO (PC) (б)) и без в 0,1 М НСl

Результаты гравиметрических испытаний

По данным весовых испытаний, по мере развития коррозии потеря массы стали с добавлением ингибиторов коррозии меньше, чем у стали без ингибиторов коррозии (рис. 1). Сравнивая рисунки 1а и 1б, можно увидеть, что потеря веса стали с использованием наноразмерного оксида цинка (рис. 1б) меньше, чем у стали с использованием оксида цинка микронного размера (рис. 1а) [2].

Результаты потенциометрических испытаний

Результаты потенциометрических испытаний образцов сталей У8А, Ст3 и чугуна в 0,1 М растворе НСl представлены на рисунке 2.

Список литературы

1. Чэнь Банцзэ. Ингибитор коррозии на основе пектина с добавлением наночастиц оксида цинка для высокоуглеродистой стали в коррозионных средах // УДК: 669.141.24:620.197.3.
2. Xia Dayu, Liu Mingxing, K.R. Ansari, Ambrish Singh Synthesis of novel nano polymeric com-

Заключение

Для сталей У8А, Ст3 и чугуна Сч10 потеря массы с ингибиторами коррозии на основе оксида цинка в $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ (3:2:5) меньше, чем у образцов без них.

Значения равновесных потенциалов в растворах соляной кислоты выше в присутствии ингибиторов коррозии, чем без них. Значения равновесных потенциалов сталей и чугуна с наноксидом цинка выше, чем с оксидом цинка микронного размера.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ПРЕКУРСОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ КАРБОНАТА ЦИНКА

М. А. Ясная, И. М. Шевченко, А. А. Гвозденко, М. В. Вакуленко
Научный руководитель – к.т.н., доцент, доцент кафедры ФитНМ А. В. Блинов
ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»
nanonaukadevi@gmail.com

Проблема создания и доставки в организм человека эссенциальных микроэлементов является ключевой во всём мире и её решение, не-

сомненно, является главной тематикой работ ученых. Таким эссенциальным микроэлементом является цинк, который находится в соста-

ве ряда ферментов, необходим для нормального функционирования организма человека. Цинк влияет на регенеративную, иммуностимулирующую, регуляторную, антиоксидантную (входит в состав супероксиддисмутазы), гипохолестеринемическую, липотропную и многие другие способности организма [1, 2]. По общепринятым нормам, средняя суточная потребность человека в микроэлементе цинке составляет 12–50 мг [3].

В данной работе исследовали влияние типа прекурсора на микроструктуру наноразмерного карбоната цинка.

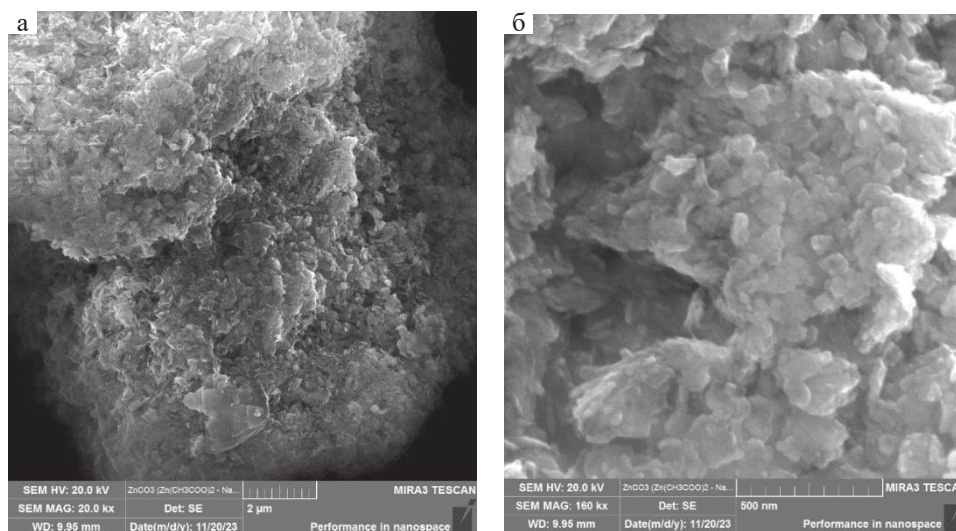
Синтез наноразмерного карбоната цинка проводился путём химического осаждения в водной среде [4]. В качестве осадителей были выбраны карбонат аммония $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$, карбонат калия (K_2CO_3) и карбонат натрия (Na_2CO_3) , в качестве прекурсора был выбран ацетат цинка $(\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2)$.

Образцы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Полученные микрофотографии представлены на рисунке 1.

В результате проведенных исследований были получены следующие результаты: при использовании карбоната аммония установлено, что образец состоит из агрегатов неправильной формы диаметром от 1 до 5 мкм, образованных наночастицами диаметром от 35 до 120 нм. Образец, полученный из карбоната калия, состоит из агрегатов, образованных нанокристаллитами диаметром от 25 до 200 нм. Образец, полученный из карбоната натрия, состоит из крупных агрегатов, образованных нанокристаллитами диаметром от 36 до 130 нм.

В дальнейшем планируются исследования по созданию трёхмерных биополимерных скаффолд-матриц, обогащённых наночастицами остеотропных микронутриентов, в частности, карбоната цинка, для регенерации костных тканей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2023-0037).



а – увеличение в 20000 раз, б – увеличение в 160000 раз

Рис. 1. СЭМ-микрофотографии карбоната цинка из $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и Na_2CO_3

Список литературы

1. Ребров В.Г., Громова О.А. Витамин, макро- и микроэлементы. – М. : ГЭОТАР-Медия, 2008. – 968 с.
2. Скальный А.В., Рудаков И.А. Биоэлементы в медицине. – М. : Оникс 21 век; Мир, 2004. – 272 с.
3. Оберлис Д., Харланд Б., Скальный А. Биологическая роль макро- и микроэлементов у человека и животных. – СПб. : Наука, 2008. – 544 с.
4. Блинов А.В., Рехман З.А., Гвозденко А.А. [и др.] Синтез и стабилизация наноразмерного карбоната кальция метилцеллюлозой // Наноиндустрия. – 2023. – Т. 16. – № 7–8 (124). – С. 408–415. – DOI 10.22184/1993-8578.2023.16.7-8.408.415.

Секция 11 | Малотоннажная химия: реинжиниринг и суверенные технологии

ТРИФЛАТЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

М. Ю. Москалик, Б. А. Шаинян

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН
moskalik@irioch.irk.ru

Доклад посвящен исследованиям химии трифлатов, проводимым лабораторией элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН уже более 25 лет. Исследования охватывают как фундаментальные вопросы реакционной способности, так и разработку технологий получения базовых трифлатных реагентов и материалов для применения в различных областях химии и прикладных наук. Трифторметансульфоновая кислота – сильнейшая органическая кислота. Ее производные (трифлаты) представляют интерес с точки зрения уникальных физических и химических свойств. Алкил-, арил-, винил- и силiltrифлаты широко используются в качестве эффективных электрофилов в многочисленных реакциях. Трифлаты редкоземельных металлов применяются в качестве катализаторов и кислот Льюиса. Трифторметансульфонамид и его различные *N*-замещенные производные представляют собой самый многочисленный класс про-

изводных трифторметансульфоновой кислоты. Ряд производных трифторметансульфонамида применяют в качестве лекарственных средств в медицине или в качестве пестицидов, инсектицидов, фунгицидов в сельском хозяйстве. Катализаторы, содержащие трифламидный или трифлиимидный фрагмент, широко используются в органическом синтезе (в реакциях Михаэля, Фриделя-Крафтса, Дильса-Альдера, Манниха, различных вариантах реакций кросс-сочетания). Трифламиды широко применяются как компоненты в электрохимических системах хранения энергии. Соединения с трифлиимид-анионами также широко используются в качестве ионных жидкостей. Трифлиимидные ионные жидкости – маловязкие, обладающие высокой проводимостью и низкой температурой плавления (до $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) материалы. Трифламиды также являются хорошими аминирующими агентами.

Исследования поддержаны грантом Российского научного фонда № 22-13-00036.

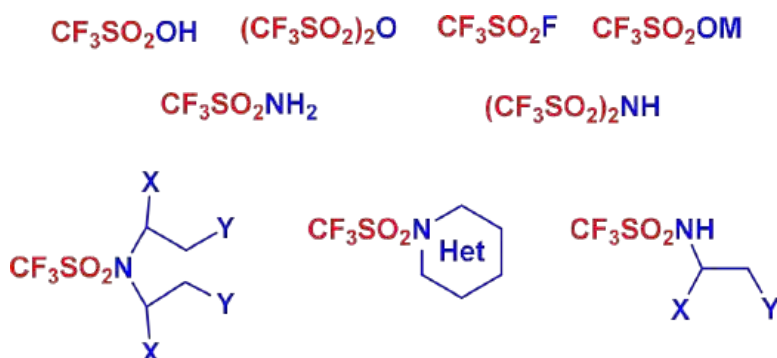


Рис. 1

ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР И ДИМЕТИЛКАРБОНАТЫ

А. М. Алиева, Э. М. Бабаев, Н. Н. Новрузлы, К. Ш. Мусазаде

Научный руководитель – д.х.н., профессор А. Дж. Эфенди

Институт Катализа и неорганической химии имени академика М. Ф. Нагиева

elmir.magsadoglu@gmail.com

Метанол на сегодня является одним из наиболее важных по значению крупнотоннажным продуктом химической промышленности. За последние годы потребляемые объемы метанола стремительно растут, совершенствуются технологии производства, одна за другой в мировом масштабе вступают в строй новые установки синтеза метилового спирта, расширяется диапазон полученных из него продуктов.

По некоторым физико-химическим свойствам (теплота сгорания, октановое число и др.) метанол приближается, а по такой важнейшей характеристике, как теплота испарения, превосходит лучшие углеводородные топлива, к тому же не содержит серы. Благодаря высокому октановому числу, что позволяет увеличить степень сжатия до 16, и в большей на 20 % энергетической мощностью заряда, метанол используется для заправки гоночных мотоциклов и автомобилей [1].

С ростом мировой экономики и индустриализации возрастают и выбросы CO_2 в атмосферу, приводящие к катастрофическим изменениям климата на всей планете, к глобальному потеплению. Но CO_2 также считается самым богатым и уникальным ресурсом C-1, поэтому преобразования CO_2 в экологически безопасные химические вещества и “зеленое топливо”

становится все более интересными и привлекательными для химической промышленности. Получение из метанола таких ценных химических продуктов, как диметиловый эфир (ДМЭ) и диметилкарбонат (ДМК) является сегодня важнейшей проблемой.

Реакцию получения ДМЭ и ДМК проводили в присутствии полученных нами биметаллических катализаторов [2] $\text{ZrV}_{0,1-0,3}$ и $\text{VFe}_{0,2-0,5}$ (0,2–0,3 г) после их окислительно-восстановительной обработки в кварцевом реакторе, в импульсном и проточном режиме, при атмосферном давлении 0,1–0,2 МПа, температуре 90–140 °С в течение 1–3 часов с подачей кислородно-воздушной смеси, содержащей до 15–40 % CO_2 . Продукты реакции анализировались на хроматографе Agilent-7820 А. Исследовалось влияние на процесс температуры, давления, состава подаваемой смеси, времени контакта и др. Предварительный анализ показал, что образование ДМК протекает через образование ДМЭ в процессе реакции, и выход продуктов реакции составил: ДМЭ – 29–35 % и ДМК – 11–16 % в зависимости от условий проведения реакции. Были также проведены предварительные физико-химические исследования поверхности полученных катализаторов и выявлены условия повышения их активности.

Список литературы

1. Эфенди А.Дж. и др. // Способы получения альтернативных видов топлив на основе метанола / Нефтепереработка и Нефтехимия. – 2019. – № 2. – С. 27–32.
2. Efendi A.C., Aliyeva A.M., Babayev E.M. et al. // Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo, Fe in the reaction of methanol oxidation / Turkish Journal of Chemistry, TUBITAK. – 2021. – V. 45. – P. 1070–1085.

АЛКЕНОЛИЗ МЕТИЛОЛЕАТА: КАК ЗАМЕНИТЬ НЕФТЬ РАПСОВЫМ МАСЛОМ С ПОМОЩЬЮ РУТЕНИЯ?

А. В. Афанасьева

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. А. Виноградов

avafanaseva_2@edu.hse.ru

Снижение доступности ископаемого органического сырья побуждает ученых искать альтернативные источники нефтехимических продуктов. Использование возобновляемого сырья, например, метилолеата, полученного из растительного масла является привлекательной альтернативой. Из существующего числа каталитических превращений – метатезис интенсивно исследуется с точки зрения превращения

возобновляемого сырья в полезные олеохимические продукты.

Алкенолиз (кросс-метатезис с олефинами) метилолеата, приводит к образованию ценных продуктов (Рис. 1), которые в настоящее время используются в промышленности для получения синтетических масел IV группы и поверхностно-активных соединений для нефтедобывающей отрасли. Нашей задачей стало исследование

Таблица 1. Бутенолиз метилолеата

Кат	Загрузка и кат., ppm	Конверсия ^{а,б} , %	Содержание продуктов (ГХ, мас. %)						TON ^с
			МЭЖК	Децен-1	Додецен-3	Метил 9-деценоат	Метил 9-додеценоат	др.	
Ru1	100	0	-	-	-	-	-	-	-
Ru2	250	62	44,3	15,5	10,4	18,5	11,1	0,2	2480
	100	42	65,3	8,9	6,4	10,1	6,3	3,0	4200
Ru3	250	94	9,5	22,1	18,9	25,5	22,2	1,8	3760
	100	88	16,4	21,2	16,6	24,4	19,3	2,1	8800
	50	77	26,3	20,2	13,7	22,6	15,9	1,3	15400
	25	65	36,4	17,3	12,4	18,9	12,1	2,9	26000
	10	41	61,3	10,9	6,4	12,1	6,1	3,2	41000
	5	43	56,9	11,2	7,8	12,3	8,5	3,3	86000
Ru4	50	97	7,7	13,7	30,1	13,9	31,4	3,2	19400
	25	91	13,6	17,3	21,9	18,6	26,2	2,7	36400
	10	65	35,3	18,3	11,4	19,6	13,0	2,4	65000
	5	43	56,9	11,2	7,8	12,3	8,5	3,3	86000

Условия реакции: [бутен-1]/[метилолеат]=10/1, 50°C, 1,5 ч
^аОпределено по данным ГХ с использованием метилпальмитата в качестве стандарта
^бКонверсия = 100*[1-(количества конечного метилолеата/количество исходного метилолеата)]
^сTON = (конверсия метилолеата/количества катализатора в ppm)*10000

Таблица 2. Гексенолиз метилолеата

Кат	Загрузки кат., ppm	Конверсия, %	Содержание продуктов (ГХ , мас, %)							TON	
			МЭЖК	Фракция C10			C14	Эфиры			др.
				10:1	10:1'	10:2		14:1	10:1		
Ru1	100	0	—	—			—	—	—		-
Ru2	100	40	33,4	45,8			5,8	6,6	5,5	2,9	4000
Ru3	100	90	5,7	61,3			11,5	7,5	12,0	2,0	9000
	50	74	12,6	56,9			9,2	9,2	9,2	2,9	14800
	25	70	16,5	52,7			8,1	11,7	7,9	3,1	28000
Ru4	50	94	6,9	43,4			18,8	8,4	19,4	3,1	18800
	25	88	11,2	45,0			15,7	8,7	15,9	3,8	35200
	10	75	16,2	44,3			12,4	11,0	12,4	3,7	75000
	5	55	29,9	40,4			8,3	10,0	7,9	3,5	110000
Условия реакции: [1-гексен]/[метиолеат]=10/1, 50°C, 1,5 ч.											

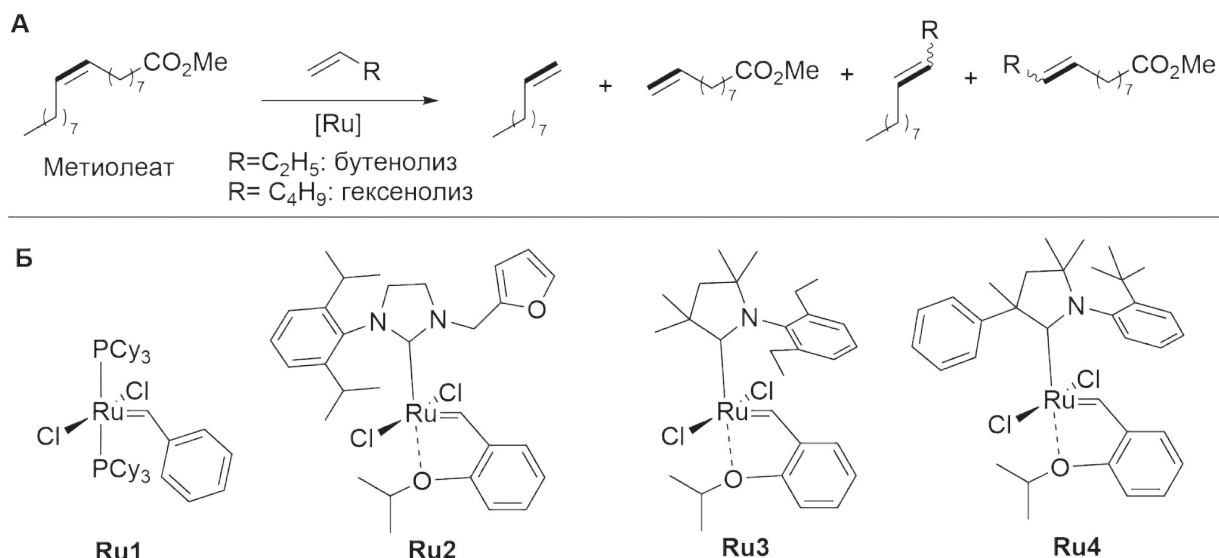


Рис. 1. А Аленализ метиолеат Б Исследуемые катализаторы метатезиса

реакции кросс-метатезиса метилолеата с различными олефинами, бутеном-1 и гексеном-1, с целью разработки эффективного метода получения децена-1, высших олефинов и метиловых эфиров из растительного сырья.

Синтезированы и исследованы комплексы Граббса первого поколения, а также комплексы Ховейды-Граббса второго поколения на основе несимметричного N-гетероциклического карбена и циклических алкиламинокарбенов.

Разработана эффективная каталитическая система метатезиса на основе комплексов **Ru3** и **Ru4**, подобраны оптимальные соотношения

олефин-метиолеат, температура, концентрация катализатора и время реакции. Впервые для комплекса **Ru4** продемонстрирована его высокая активность в бутенолизе и гексенолизе метилолеата. В гексенолизе метилолеата при минимальной загрузке катализатора **Ru4** 0,5 ppm число оборотов (TON) составило 400000. Максимальная конверсия в гексенолизе и бутенолизе метилолеата составила более 90 % при загрузке катализатора **Ru4** 25 ppm.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-73-30010.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ

Т. П. Басова¹, А. Н. Кузнецов^{1,2}, Д. В. Козлов^{1,2}, О. В. Шерстюк^{1,2}

Научный руководитель – к.х.н., доцент О. В. Шерстюк.

¹Новосибирский государственный университет
 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5
 t.basova1@g.nsu.ru

В последнее десятилетие технология использования топливных элементов с анионообменной мембраной привлекает все больше внимания, поскольку является не только экологически безопасной, но и весьма эффективной современной технологией преобразования энергии. Одним из достоинств топливных элементов с анионообменной мембраной является исполь-

зование щелочного электролита, что позволяет применять электрокатализаторы на основе переходных металлов, не содержащие дорогостоящие металлы платиновой группы [1]. Большое число исследований в настоящее время проводится на электрокатализаторах на основе никеля [2]. Электрокатализаторы на основе никеля являются не только доступными, активными, но

и стабильными, что особенно важно при использовании щелочной среды.

Глицерин является перспективным веществом для реакции окисления, протекающей на анодах топливных элементов, поскольку при его полном электроокислении выделяется 14 электронов. При неполном электроокислении глицерина возможно получение ряда органических соединений, используемых в разных отраслях химической промышленности [3, 4].

Массивный никелевый и наноструктурные никелевые электрокатализаторы были исследованы в реакции анодного окисления глицерина методами циклической вольтамперометрии и хроноамперометрии. Анализ продуктов реакции анодного окисления глицерина проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Электрохимические эксперименты проводили в термостатируемой трёхэлектродной ячейке с разделенными отделениями рабочего и вспомогательного электродов. Рабочим электродом служил Ni электрокатализатор, нанесенный на поверхность стеклоуглеродного стержня. В качестве вспомогательного электрода использовали Pt пластину, в качестве электрода сравне-

ния – ртутнооксидный электрод ($\text{Hg}/\text{HgO}/0,10 \text{ M NaOH}$), потенциал которого в $0,10 \text{ M NaOH}$ составляет $E_{\text{Hg}/\text{HgO}} = 0,937 \text{ В}$ относительно обратимого водородного электрода при $T = 298 \text{ К}$.

Реакция анодного окисления глицерина в присутствии Ni катализаторов происходит при высоких анодных потенциалах, и поэтому важным параметром, отражающим электрокаталитическую активность, является потенциал начала данной реакции. Для исследованных никелевых электрокатализаторов были определены потенциалы начала реакции анодного окисления глицерина. Обнаружено, что потенциалы начала реакции для наноструктурированных никелевых электрокатализаторов ниже, чем для массивного никелевого электрода.

Проведённые эксперименты продемонстрировали перспективность наноструктурированных Ni электрокатализаторов для практического применения на анодах топливных элементов с анионообменной мембраной.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0036).

Список литературы

1. Garlyyev B., Xue S., Fichtner J., Bandarenka A.S., Andronesco C. Prospects of value-added chemicals and hydrogen via electrolysis // *Chemsuschem.* – 2020. – V. 13. – P. 2513–2521.
2. Alaba P.A., Lee C.S., Abnisa F., Aroua M.K., Cognet P., Peres Y., Daud W.M.A.W. A review of recent progress on electrocatalysts toward efficient glycerol electrooxidation // *Rev. Chem. Eng.* – 2020. – V. 36. – P. 1–34.
3. Yang M., Yuan Z., Peng R., Wang S., Zou Y. Recent progress on electrocatalytic valorization of biomass-derived organics // *Energy Environ. Mater.* – 2022. – V. 5. – P. 1117–1138.
4. Othman P.N.A.M., Karim N.A., Kamarudin S.K. Research and innovation in the electrocatalyst development toward glycerol oxidation reaction // *Int. J. Energy Res.* – 2021. – V. 45. – № 9. – P. 12693–12727.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ, ИХ СООТНОШЕНИЙ И СКОРОСТИ ПОТОКА НА РЕЗУЛЬТАТ РЕАКЦИИ СИАЛИЛИРОВАНИЯ В МИКРОФЛЮИДНЫХ УСЛОВИЯХ

К. С. Бирюкова, И. В. Мячин, Л. О. Кононов

Научный руководитель – д.х.н., заведующий лабораторией Л. О. Кононов

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

kss.1604@mail.ru

Ранее было показано [1], что микрофлюидное сиалилирование 4-алкоксифенолов в условиях межфазного катализа (схема 1, рис. 1) протекает с образованием смесей аномеров, что противоречит общепринятым представлениям об S_N2 механизме таких реакций [2]: в колбе в данных условиях реакция всегда идет стереоселективно с образованием только α -изомера гликозида [1, 2].

В данной работе изучено влияние концентраций и мольного соотношения реагентов (сиалилхлорид **1**, катализатор межфазного переноса – $n\text{-Bu}_4\text{NHSO}_4$ (ТВАНС), фенол – $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$), а также скорости потока на результат сиалилирования 4-метоксифенола (схема 1, табл. 1).

При сочетании избытка 4-метоксифенола и низкой скорости потока выход сиалозида **2** максимален и превышает 20 % (табл. 1, №№ 4, 5). Если же взять эквимольное количество фенола

(табл. 1, №№ 3, 6, 7), то выход оказывается минимальным (< 5 %).

Стереоселективность процесса может варьироваться в широких пределах. Наибольшее количество α -изомера ($\alpha:\beta \geq 10:1$) образуется при сочетании низкой скорости потока и избытка 4-метоксифенола (табл. 1, №№ 4, 5), то есть в этих условиях реакция протекает с обращением конфигурации аномерного центра по S_N2 -подобному маршруту. Однако при сочетании высоких скорости потока и избытка 4-метоксифенола вне зависимости от концентрации сиалилхлорида **1** (табл. 1, №№ 1, 2) происходит переключение стереоселективности и доминирует β -изомер, то есть конфигурация аномерного центра в ходе реакции преимущественно сохраняется.

Таким образом, наибольшее влияние на результат исследуемой реакции оказывает количество 4-метоксифенола. В целом, есть тенденция: при больших избытках 4-метоксифенола

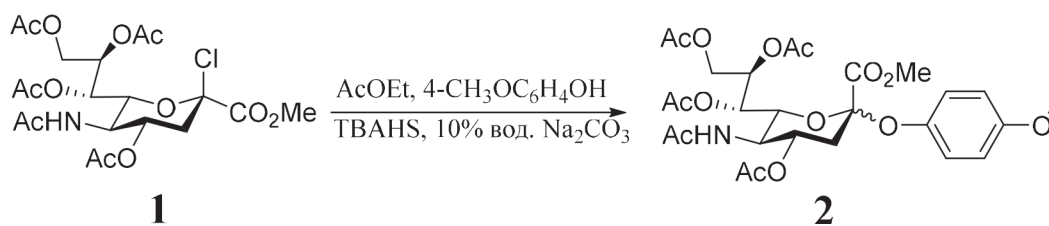


Схема 1. Реакция сиалилирования, проводимая в микрофлюидных условиях

Таблица 1. Выход сиалозида **2** и стереоселективность ($\alpha:\beta$) исследуемой реакции (схема 1)

№	С (1), ммоль/л	экв. $n\text{-Bu}_4\text{NHSO}_4$	экв. $4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{OH}$	Скорость потока, мкл/мин	$\alpha:\beta^*$	Выход 2 , %**
1	10	3	5	200	1:4,6	12,0
2	80	0,1	5	200	1:2,4	12,2
3	80	3	1	200	1,5:1	4,3
4	80	3	5	1	20,1:1	26,5
5	80	0,1	5	1	9,8:1	20,5
6	10	3	1	1	1,5:1	4,8
7	80	0,1	1	1	2,8:1	4,3

* Соотношение аномеров **2** определено с помощью спектроскопии ЯМР ^1H ; ** Выход после ВЭЖХ.

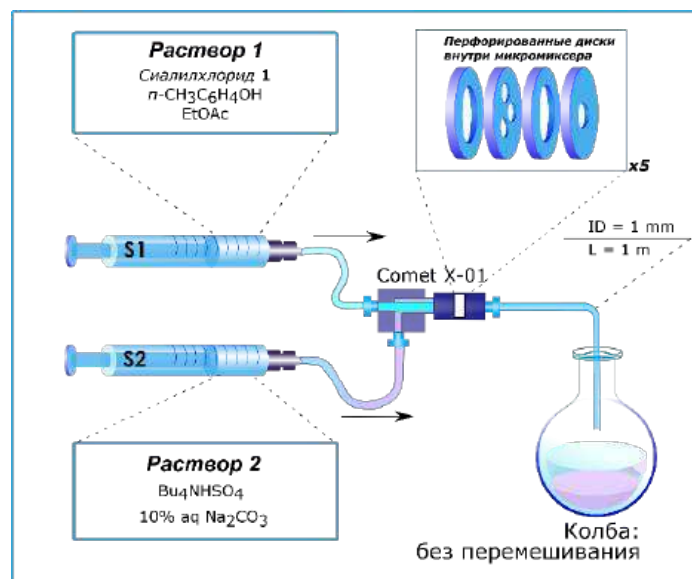


Рис. 1. Схема проточного реактора, использованного для проведения исследуемой реакции сиаилирования в микрофлюидных условиях (схема 1). S1, S2 – шприцы с реакционными растворами. Длина капилляров, входящих в миксер, – 0,4 м. Внутренний объем миксера – 0,3 мл. Для подачи растворов применяли многоканальный шприцевой насос AL-1200 («World Precision Instruments»). Стрелками показано направление потока реакционных растворов

увеличивается как выход, как и α -селективность реакции. То есть для селективного получения α -сиалозида **2** с относительно высоким выходом

нужно использовать большие избытки 4-метоксифенола и низкую скорость потока.

Список литературы

1. Myachin I.V. et al. // *Eur. J. Org. Chem.* – 2022. – № 14. – e202101377.
2. Roy R. *Handbook of Phase Transfer Catalysis*. Eds. Sasson Y. and Neumann R. – Dordrecht: Springer, 1997. – P. 244–275.

ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АРАБИНОГАЛАКТАНА ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ *Larix sibirica*

В. С. Боровкова, Ю. Н. Маляр

Институт химии и химической технологии СО РАН
660036, г. Красноярск, ул. Академгородок, 50, стр. 24
bing0015@mail.ru

Возможности переработки возобновляемого растительного сырья в настоящее время активно изучаются в связи с поисками альтернативных экологичных материалов взамен синтетическим ископаемым ресурсам. Нерациональное потребление мировых ресурсов не только представляет огромную угрозу для окружающей среды, но и оказывает негативное влияние на качество жизни людей в целом [1]. Тяжелые металлы, красители, пестициды относятся к наи-

более стойким опасным загрязнителям, в том числе поверхностных и подземных вод. Среди существующих методов очистки именно сорбционные материалы проявили себя наиболее эффективно благодаря нескольким факторам: низкая стоимость, высокая эффективность, простота эксплуатации, дальнейшее их извлечение и возможность повторного использования [2]. В свою очередь биополимеры уже успели зарекомендовать себя в качестве экологически чистых

сорбентов. Однако полисахариды, такие как гемицеллюлозы, являясь вторыми по распространенности возобновляемыми природными полимерами, не изучались в данном направлении. Арабиногалактан (АГ) является уникальной гемицеллюлозой, легко экстрагируемой из растительной биомассы и характеризующейся комплексом ценных свойств, важнейшими из которых являются высокая биологическая активность и водорастворимость. Предполагается, что модификация АГ приведёт к образованию альтернативных биоматериалов, в том числе сорбентов, которые в дальнейшем смогут легко разлагаться и перерабатываться микроорганизмами.

В данной работе предложен новый экологически безопасный способ модификации АГ многоосновными карбоновыми кислотами: щавелевой, янтарной, адипиновой и лимонной при разных условиях обработки реакционной смеси: термическая и лиофильная сушка.

В результате проделанной работы было установлено, что модификация многоосновными карбоновыми кислотами АГ протекает за счет образования сложноэфирных связей, в некоторых случаях сопровождающаяся процессами гидролиза. Однако, сукцинат и цитрат АГ, полученные при термической обработке, проявляют заметную гидрофобность, что свидетельствует о более эффективном протекании реакции

полимеризации за счет образования дополнительных меж- и внутримолекулярных сложноэфирных связей. Проанализировав полученные материалы с помощью ИК-спектроскопии, было установлено наличие характеристичных полос поглощения, соответствующих растяжениям эфирных связей $C=O$ с двойной связью ($\sim 1700 \text{ см}^{-1}$) и $C-O$ карбоксилата ($\sim 1100 \text{ см}^{-1}$), вызванные реакцией этерификации. При исследовании морфологии поверхности производных АГ методом СЭМ (Рис. 1) установлено, что при термическом высушивании получены образцы с более плотной и однородной поверхностью, что связано с плавным удалением растворителя из системы.

Образцы, полученные в результате лиофильного высушивания, приобретают фибриллярную структуру, напоминая некий «каркас» с множеством вытянутых каналов, за исключением сукцината АГ, который имеет волокнистую структуру, что придает данному продукту наиболее выраженные сорбционные свойства (82,52 %).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-10212. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

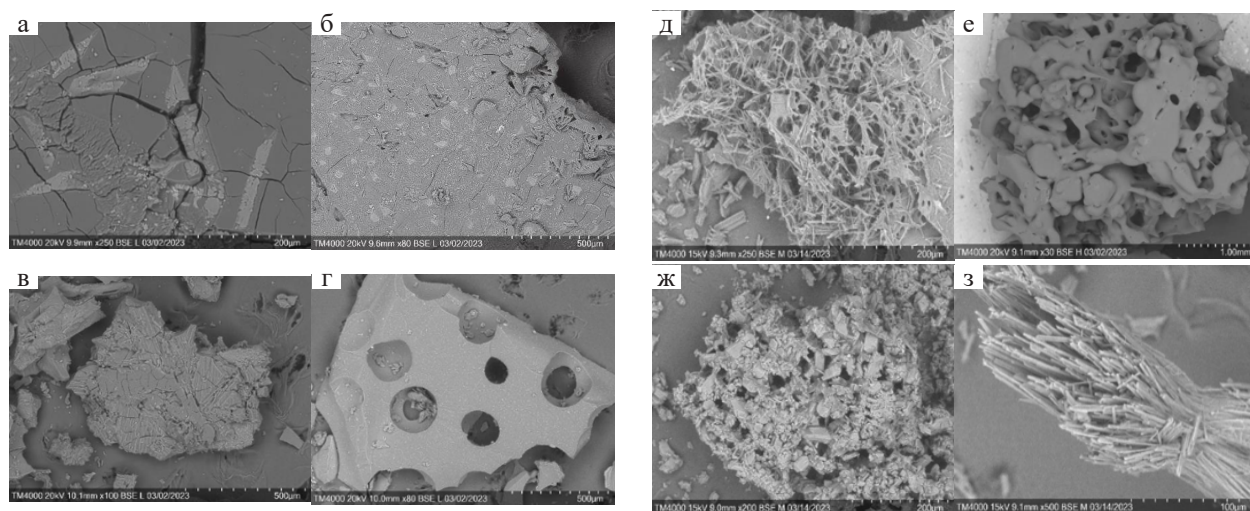


Рис. 1. СЭМ изображения производных АГ: адипинат АГ термообработка (а) и лиофилизация (д); цитрат АГ термообработка (б) и лиофилизация (е); оксалат АГ термообработка (в) и лиофилизация (ж); сукцинат АГ термообработка (з) и лиофилизация (з)

Список литературы

1. Song J., Chen Y., Luan F. // *Journal of Environmental Management*. – 2023. – V. 330. – P. 117170.
2. Khan M.D., Singh A., Khan M.Z., Tabraiz S., Sheikh J. // *Journal of Water Process Engineering*. – 2023. – V. 53. – P. 103579.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРОВ ГИДРОКАРБОНАТА НАТРИЯ НА РАВНОВЕСНЫЕ УСЛОВИЯ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ МЕТАНА

А. Р. Бубнова¹, Л. П. Калачева¹, И. К. Иванова¹, М. Е. Семенов^{1,2}, А. С. Портнягин¹
Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. Л. П. Калачева¹

¹ФГБУН ФИЦ «ЯНЦ СО РАН» – обособленное подразделение
Институт проблем нефти и газа СО РАН
677980, г. Якутск, ул. Петровского, 2
bubnova03121999@gmail.com

²Институт геологии и нефтегазовых технологий
Казанский (Приволжский) федеральный университет
420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Введение

Одним из наиболее перспективных геологических формаций для хранения природного газа и утилизации парниковых газов в гидратном состоянии являются подмерзлотные водоносные горизонты. В работе [1] показано, что для создания таких хранилищ подходят горизонты Вилюйской синеклизы с пресными или слабоминерализованными пластовыми водами с гидрокарбонатно-натриевым типом.

Теоретическая часть

Цель – изучение равновесных условий гидратообразования метана в растворах гидрокарбоната натрия, концентрации которых соответствуют минерализации пластовых вод.

Методика эксперимента

Фазовые превращения при получении и разложении гидратов метана в 0,25 и 2 мас. % растворах гидрокарбоната натрия были изучены методом ДТА и в автоклавной ячейке высокого давления [2].

Результаты и их обсуждение

Равновесная кривая гидратообразования метана в 0,25 мас. % растворе гидрокарбоната натрия в интервале температур 273–286 К описывается уравнением с высокой точностью аппроксимации ($R^2 = 0,9924$):

$$p = \exp\left(31,474 - \frac{8358,3}{T}\right), \quad (1)$$

в 2 мас. % растворе – уравнением ($R^2 = 0,9922$ в интервале температур 273–287 К):

$$p = \exp\left(35,15 - \frac{9391,9}{T}\right) \quad (2)$$

где температура выражена в К, а давление в МПа.

На основании равновесных условий гидратообразования метана в растворах гидрокарбоната натрия были рассчитаны энтальпии диссоциации гидратов по уравнению Клаузиуса-Клапейрона [3]. На рисунке 1 видно, что в пределах ошибки эксперимента все точки экспериментальных данных лежат на линиях с одинаковым наклоном, что указывает на постоянное значение энтальпии диссоциации (рисунок 1). Энтальпия диссоциации гидрата метана в системе «метан – 0,25 мас. % NaHCO_3 » составляет 75,335 кДж/моль ($R^2 = 0,9984$), а в системе

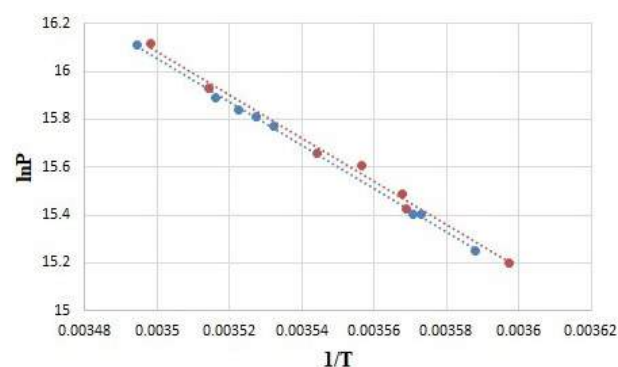


Рис. 1. Данные трехфазного равновесия гидрата метана, представленные в координатах $\ln p - 1/T$

«метан – 2 мас. % NaHCO_3 » – 75,233 кДж/моль ($R^2 = 0,9928$).

Проведенные исследования имеют важное значение, так как для расчета равновесных условий гидратообразования газов в растворах ги-

дрокарбоната натрия не существуют аналитических зависимостей.

Работа выполнена в рамках бюджетного проекта № 122011100157-5 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

Список литературы

1. Калачева Л.П., Иванова И.К., Портнягин А.С., Иванов В.К., Арзунова К.К., Бубнова А.Р. Оценка возможности захоронения углекислого газа в гидратном состоянии в подмерзлотных водоносных горизонтах Вилуйской синеклизы // Нефтегазовая геология. Теория и практика. – 2023. – Т. 18. – № 4. – DOI: 10.17353/2070-5379/43_2023.
2. Pavelyev R.S., Gainullin Sh.E., Semenov M.E., Zaripova Yu.F., Yarkovoi V.V., Luneva A.I., Farhadian A., Varfolomeev M.A. Dual pro-motion-inhibition effects of novel ethylenediaminetetraacetic acid bisamides on methane hydrate formation for gas storage and flow assurance applications // *Energy & Fuels*. – 2022. – Vol. 36. – № 1. – P. 290–297.
3. Sabil K.M., Witkamp G.J., Peters C.J. Estimations of enthalpies of dissociation of simple and mixed carbon dioxide hydrates from phase equilibrium data // *Fluid Phase Equilibria*. – 2010. – Vol. 290. – № 1–2. P. 109–114.

ИССЛЕДОВАНИЕ РИФОРМИНГА ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА БЛОЧНЫХ СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М. А. Бурматова^{1,2}, В. А. Шилов^{1,2}

Научный руководитель – д.х.н., заведующий ОГК ИК СО РАН П. В. Снытников

¹Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН,

²Новосибирский государственный университет
burmatova@catalysis.ru

Введение

В условиях глобального потепления водород становится перспективным энергоносителем будущего. В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к разработке электрохимических генераторов на основе топливных элементов. Однако отсутствие доступной инфраструктуры водорода приводит к необходимости его производства из углеводородного топлива путем риформинга непосредственно в энергоустановке. Для использования в мобильных и стационарных энергоустановках малой мощности перспективным источником водород-содержащего газа является дизельное топливо, обладающее высокой энергетической плотностью и развитой инфраструктурой. Подобное решение имеет большое значение для получения электроэнергии в удаленных регионах (Арктика), на борту грузовых транспортных средств и для питания компактных устройств. Однако разработки катализатора для превращения дизельного топлива в

водород-содержащий газ сталкиваются с трудностями из-за присутствия в нем ароматических и серосодержащих соединений, которые обладают низкой реакционной способностью. Деградиационные процессы также возникают из-за спекания активного компонента катализатора при высоких рабочих температурах (700–1000 °C).

Известно, что драгоценные металлы, особенно родий, обладают высокой активностью и стабильностью в реакциях конверсии углеводородов. Для снижения содержания дорогостоящего родия предпринимаются попытки использовать его биметаллические композиции с платиной. Поскольку платина проявляет высокую активность в реакциях с кислородом воздуха, а родий (наиболее активный металл в паровой конверсии углеводородов) способствует разрыву C–C связи, их совместное использование может положительно сказаться на активности биметаллического катализатора в паровой конверсии дизельного топлива.

Методика эксперимента

Для проведения каталитических экспериментов были изготовлены блочные структурированные катализаторы $M/Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}/\theta-Al_2O_3/FeCrAl$ ($M = Rh, Pt$). На поверхность металлической фехральной сетки наносили слой $\theta-Al_2O_3$ по модифицированной методике Байера. Методика нанесения активного оксида $Ce_{0,75}Zr_{0,25}O_{2-\delta}$ на структурированную подложку состояла в осаждении оксидов церия и циркония на поверхность структурированного блока. Нанесение Pt и Rh осуществляли методом сорбционно-гидролитического осаждения с последующим восстановлением.

Автотермический риформинг и паровую конверсию дизельного топлива (ДТ) зимней марки (Газпромнефть, Россия), соответствующего стандарту EN 590, проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температуре печи 750–800 °C и атмосферном давлении.

Результаты и обсуждение

В данной работе проведено исследование влияния добавок Pt на активность и стабильность структурированных сетчатых катализаторов в процессе паровой конверсии и автотермического риформинга дизельного топлива с высоким содержанием ароматических компонентов. Показано, что добавление эквимольного количества платины к родию приводило к росту концентраций побочных продуктов C_2-C_5 углеводородов в составе реформата, а скорость сажеобразования увеличивалась.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках гос. задания для Института катализа имени Борескова (проект FWUR-2024-0033).

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ СВЯЗУЮЩИЕ ДЛЯ СТРУЙНОЙ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ

К. А. Быков, Г. Ш. Алиев, Р. В. Томс, А. Ю. Гервальд

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. Ю. Гервальд

МИРЭА – Российский Технологический Университет

Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С. С. Медведева

Россия, Москва

bykov.k.a@edu.mirea.ru

Одним из наиболее быстро развивающихся и перспективных направлений аддитивных технологий является Binder Jetting. Для получения изделия таким способом используют порошки различного размера и природы, а также полимерное связующее в жидкой форме. Применяют как однокомпонентные, так и двухкомпонентные связующие, причём последние в случае полимерного порошка более предпочтительны, поскольку смешение двух составляющих непосредственно перед нанесением на слой твердого материала исключает возможность преждевременного отверждения связующего при хранении и транспортировке.

Использование методов и подходов реверсного инжиниринга позволяет изучить существующие на рынке связующие и воспроизвести их в реалиях отечественного производства.

В ходе исследования методами ИК-спектроскопии, ЯМР-спектроскопии и элементного ана-

лиза образца было установлено, что одним из компонентов связующего является акриловый сополимер. Также было выяснено, что его молекулярная масса не должна превышать 15000 Да [1]. Важным является соотношение используемых сомономеров, а также обязательное наличие гидроксильных групп, способных реагировать с аминогруппами второго компонента. В качестве мономера, содержащего гидроксильные группы используют 2-гидроксиэтилакрилат. Для увеличения прочностных характеристик изделия в состав сополимера вводят звенья стирола. Также в сополимере присутствуют звенья 2-этилгексил-акрилата и акриловой кислоты, которая предположительно выступает в роли катализатора реакции между гидроксильными группами первого компонента и аминогруппами второго [2].

Первоначально подбирали количественный состав сополимера. Результаты физико-химических методов исследований, а также обзор пу-

бликаций по теме показали, что оптимальным соотношением компонентов является следующее: стирол – 20 % масс., акриловая кислота – 10 % масс., 2-гидроксиэтилакрилат – 50 % масс., 2-этилгексилакрилат – 20 % масс [1].

Сополимер получали способом растворной полимеризации. Важным условием является выбор среды, в которой все используемые мономеры должны быть растворимы и не должно происходить расслоение фаз.

Было определено, что в качестве растворителя в западном аналоге используют смесь воды и бутилцеллозольва. Исследования показали, что наиболее оптимальным оказалось соотношение вода:бутилцеллозольв = 1:3. Концентрация мономеров в полимеризационной системе составляла 20 % масс. Сополимеризацию проводили при температуре 75 °С в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты. Для получе-

ния сополимера с низкой молекулярной массой использовали регулятор молекулярной массы, в качестве которого был выбран меркаптоэтанол.

В таблице 1 приведена рецептура синтеза компонента полимерного связующего.

Таблица 1. Рецептура акрилового компонента связующего для струйной печати

Компонент рецептуры	Содержание компонента, масс. ч.
Стирол	20
2-гидроксиэтилакрилат	50
Акриловая кислота	10
2-этилгексилакрилат	20
ДАК	1
Меркаптоэтанол	0,2
Вода	133
Бутилцеллозольв	267

Список литературы

1. Moon J. et al. Ink-jet printing of binders for ceramic components // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – V. 85. – № 4. – P. 755–762.
2. Jiao C. et al. Advances in waterborne acrylic resins: synthesis principle, modification strategies, and their applications // *ACS omega*. – 2021. – V. 6. – № 4. – P. 2443–2449.

ПОЛУЧЕНИЕ ДИМЕТИЛДИСУЛЬФИДА

Р. Н. Гизятуллов

Научный руководитель – д.т.н., профессор Р. А. Ахмедьянова

Казанский национальный исследовательский технологический университет
gramil.03@mail.ru

Диметилдисульфид (ДМДС) представляет собой прозрачную жидкость светло-жёлтого цвета, с неприятным чесночным запахом, хорошо растворимую в неполярных растворителях (в спирте и эфире) и не растворимую в воде, токсичное при попадании на кожу и вдыхании. ДМДС относится к соединениям с повышенным содержанием атомов серы в молекуле (68,08 % масс.) и с температурой разложения около 360 °С, что и определило его сферы применения [1].

В промышленности он часто используется в качестве осерняющего агента катализаторов гидроочистки и гидрокрекинга, ингибитора коксообразования в процессах получения низших олефинов, при синтезе диметилдисульфида. В научной практике, ДМДС незаменим в качестве растворителя, реагента при синтезе 4-(метилтио) фенола, использующегося в качестве пестицида,

при получении производных алкенов, а также в аналитических методах определения положения двойной связи в углеводородах [2, 3].

Большинство существующих на данный момент методов получения диметилдисульфида основано на введении метилгалогенида в качестве агента реакции, в связи с чем возникает необходимость в поиске наиболее эффективных методов получения прекурсора ДМДС, а именно йодметана. Одним из наиболее перспективных методов получения йодметана является синтез, основанный на введении в водный раствор йодида калия и метанола.

С возрастанием количества метанола вводимого в реакционную массу при температурах 90–120 °С, оптимальным оказалось шестикратное мольное превосходство метанола по отно-

шению к йодиду калия, что обеспечило 38% выход йодметана.

Наибольшего выхода метилйодида равному 61,4 %, удалось достичь введением 10 % масс. смеси кубового остатка ректификации бензола

с полистиролом предварительно растворенным в бензоле (рисунок 1), что потенциально может быть использовано в условиях промышленного синтеза ДМДС, основанном на процессе неполного окисления метилмеркаптана.

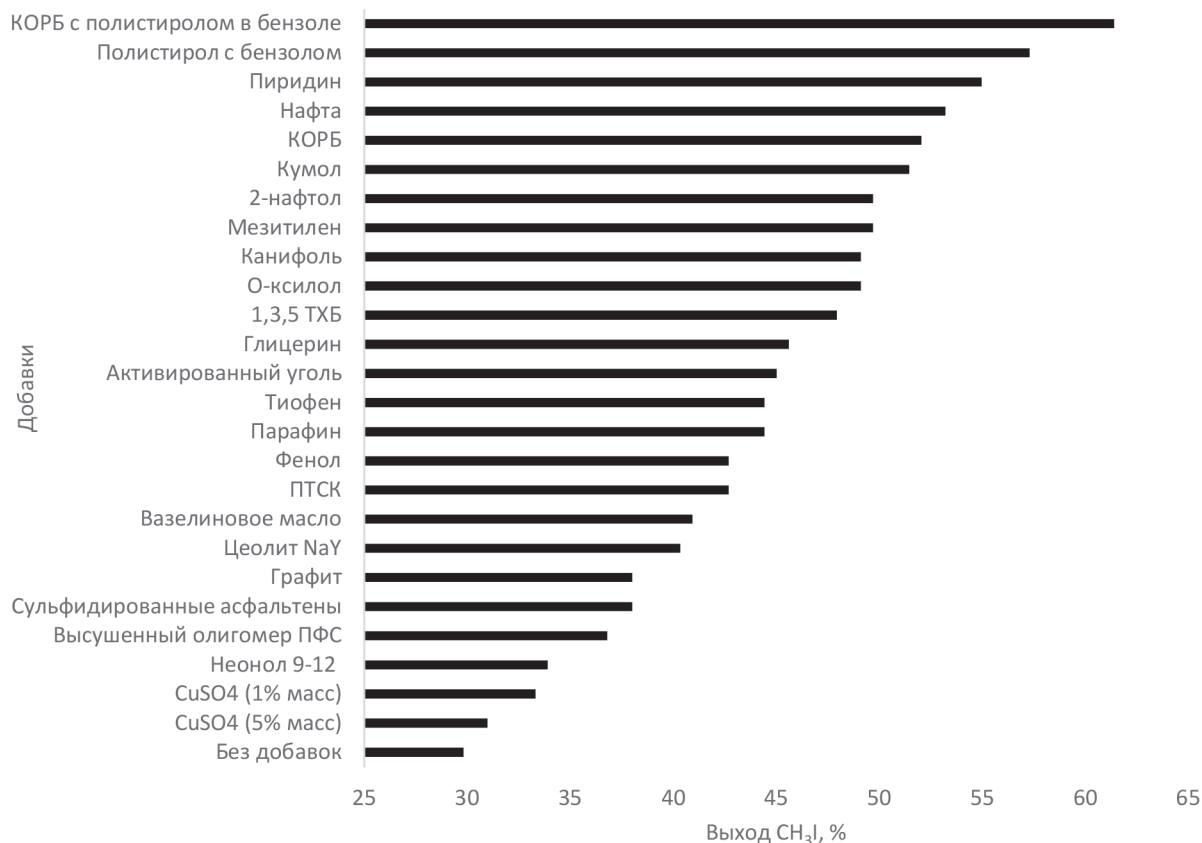


Рис. 1. Влияние добавок на выход йодметана

Список литературы

1. Машкина А.В. // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2012. – Т. 20. – № 2. – С. 219–226.
2. Tang X., Cao A., Zhang Y., Chen X., Guo A., Hao B., Xu J., Fang W., Yan D., Li Y., Cao H., Wang Q. // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. – 2023. – V. 262. – № 115313. – P. 1–9.
3. Bhadra S., Bebart V.S., Hendry-Hofer T.B., Lippner D.S., Winborn J.N., Rockwood G.A., Logue B.A. // *J. Chromatogr. A*. – 2021. – V. 638. – № 461856. – P. 1–29.

РАЗРАБОТКА КОБАЛЬТ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА ПУТЁМ ПИРОЛИЗА ЛЁГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Д. А. Гилин¹

Научный руководитель – к.х.н., доцент И. В. Мишаков²

¹Новосибирский государственный университет
Россия, Новосибирск

²Институт катализа СО РАН
Россия, Новосибирск
d.gilin@g.nsu.ru

Внимание к углеродным наноматериалам (УНМ) значительно возросло за последнее десятилетие. УНМ уже используются в качестве носителя в электрохимии и катализе, а также в составе композитных материалов, что улучшает их прочностные характеристики. В настоящее время список областей практического применения УНМ значительно вырос. Углеродные наноматериалы перспективны в качестве сорбентов для адсорбции, компонентов биосенсоров и т. д. [1].

Традиционно среди способов синтеза УНМ одним из главных является каталитический пиролиз (КП) углеводородов. С другой стороны, КП представляет собой способ утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ), что также представляется актуальной задачей в области нефте-

переработки. Интересным и многообещающим подходом к получению катализаторов для синтеза углеродных материалов является процесс углеродной эрозии (УЭ). В данном процессе происходит самопроизвольное диспергирование массивного сплава, с образованием активных частиц, катализирующих рост УНМ [2]. Ранее в качестве таких предшественников были подробно изучены бикомпонентные сплавы на основе никеля [3]. Тем не менее, необходим поиск и разработка новых, более эффективных катализаторов для разложения углеводородов C_1 – C_6 с получением углеродных наноматериалов. Таким образом, цель данной работы заключалась в разработке катализаторов на основе кобальта для получения углеродных наноматериалов.

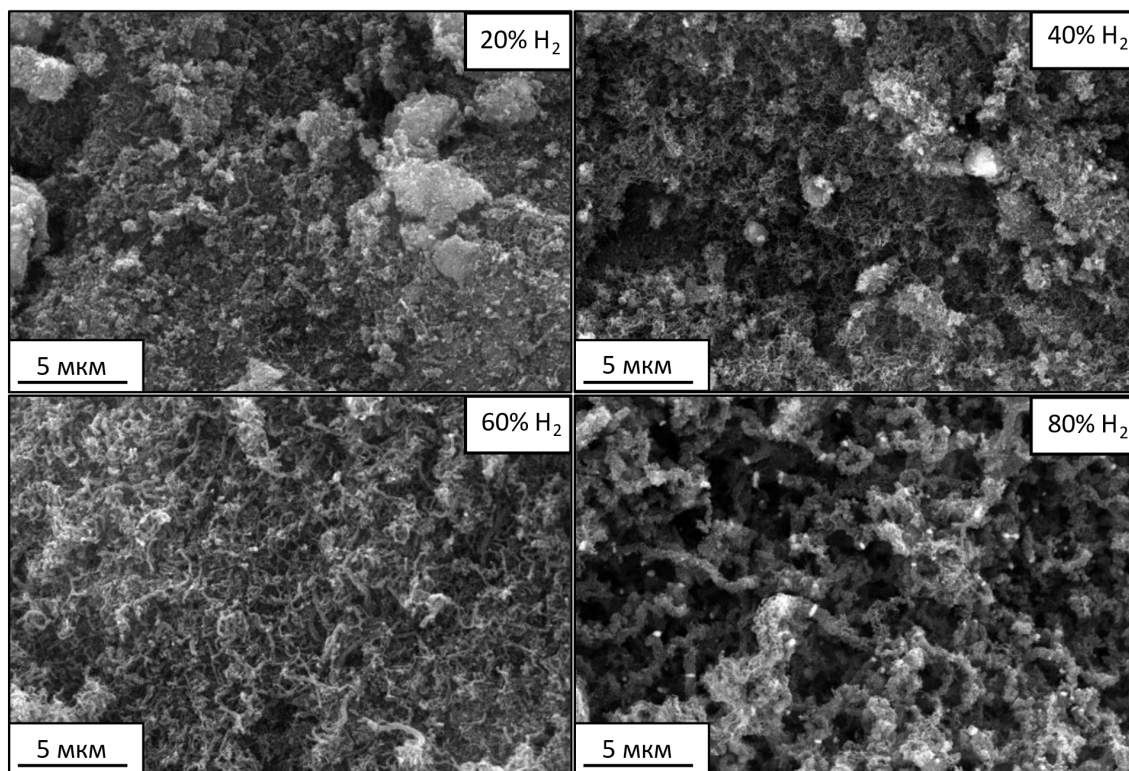


Рис. 1. Снимки СЭМ образцов УНМ, полученных в результате контакта образца сплава $CoCu$ ($T = 550$ °C) с реакционной смесью, содержащей водород в различной концентрации ($t = 40$ мин)

Образцы сплавов синтезированы методом механохимического сплавления (МХС) в планетарной мельнице (, диаметр мелющих тел – 5 мм, ускорение – 80 g). Исследования проводились на двух установках: проточная гравиметрическая установка, оснащённая весами Мак-Бейна, и проточный реактор с горизонтальной загрузкой катализатора.

В результате исследования был разработан ряд кобальтовых катализаторов, допированных медью, и подобраны оптимальные условия их синтеза ($\tau_{\text{акт}}$ – 5 мин, содержание Cu – 10 мас. %). Изучен процесс каталитического пиролиза C_2H_4 на модельной системе Co–Cu и подобраны оптимальные условия проведения процесса, среди

которых особое внимание уделялось содержанию H_2 в реакционной смеси.

В докладе будут представлены результаты по изучению влияния концентрации водорода в составе реакционной смеси с этиленом на характер протекания углеродной эрозии сплавов Co–Cu и кинетику образования УНМ на катализаторе. Также будут обсуждены результаты исследования структуры, морфологии и текстурных свойств образцов углеродных наноматериалов, полученные с использованием методов сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии (рис. 1), а также низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ).

Список литературы

1. Mishakov I.V. // *Carbon Nanofibers: Synthesis, Applications and Performance*. – 2018. – P. 77–182.
2. Afonnikova S.D. // *Materials*. – 2022. – V. 15. – P. 7456.
3. Afonnikova S.D. // *Journal of composite science*. – 2023. – V. 7. – P. 238.

ПЕРЕРАБОТКА ОТВАЛЬНОГО ФОСФОГИПСА АО «ВОСКРЕСЕНСКИЕ МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ» С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ ДАЛЬНЕЙШЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

А. С. Гончаров, А. А. Рязанцев, П. И. Иванов

Научный руководитель – д.х.н., доцент кафедры ТНВ и ЭП Е. Ю. Либерман

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
andru8xa@gmail.com

Объектом данного исследования являлся отвальный фосфогипс производства АО «Воскресенские минеральные удобрения». Навеску 100 г смешивали с раствором серной кислоты, (концентрация варьировалась: 5–15 % мас.) в соотношении масс Т:Ж = 1:1. Время выщелачивания варьировали в интервале 30–120 минут. В процессе эксперимента происходил переход РЗЭ из фосфогипса в маточный раствор, который на фильтре Шотта отделяли от нерастворимого осадка. Из раствора, (рН ~ 0,5), проводили осаждение гидроксидов РЗЭ с помощью гидрок-

сида аммония. Контроль за рН проводился с помощью рН-метра «Аквилон». Содержание РЗЭ определяли на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой «Agilent 5800 VDV ICP-OES».

Оптимальное время выщелачивания составило 1 час непрерывного перемешивания пульпы, (при рекомендуемой концентрации серной кислоты 10 % мас.), а наибольшее количество РЗЭ (Ce, La, Gd, Nd, Pr, Y) осаждаются в интервале рН = 3–7, что позволяет экономически оптимизировать процесс их выделения.

Список литературы

1. Лебедев В.В. Структурирование экологической информации как необходимый этап создания баз данных информационно-управ-
- ляющих систем // *Экология промышленного производства*. – 2009. – № 4. – С. 13–18.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ВО ВТОРИЧНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

В. О. Давыдов, М. А. Заикин, И. С. Александренков

Научный руководитель – к.х.н., руководитель центра нефтепереработки П. А. Коровченко

ООО «Газпромнефть-Промышленные инновации»

193750, Санкт-Петербург, дорога в Каменку, дом 74, литера А 1

Davydov.VO@gazprom-neft.ru

Современные технологии производства автомобильных бензинов должны соответствовать высоким техническим и экологическим требованиям, при условии увеличения конкуренции со стороны альтернативных источников энергии. В течение продолжительного периода времени каталитический риформинг занимал лидирующие позиции среди процессов переработки бензиновых фракций как в нефтехимической, так и нефтеперерабатывающей промышленности [1]. Однако, в связи с принятием стандартов ЕВРО-4 и ЕВРО-5, ограничивающих содержание ароматических углеводородов в товарном бензине, технологическая цепочка производственных процессов по получению автомобильных бензинов нуждается в проведении модернизаций.

Так, широкое распространение в технологических схемах топливных предприятий получает процесс каталитической изомеризации [2], а процесс каталитического риформинга постепенно переориентируется на получение ароматических углеводородов для нефтехимической промышленности.

В настоящее время многие отечественные проектные организации активно разрабатывают новые технологии, в связи с уходом западных лицензиаров, на протяжении многих лет осуществляющих техническое сопровождение производства автомобильных бензинов.

В одном из стратегических направлений ООО «Газпромнефть-Промышленные иннова-

ции» проявляет интерес к процессам вторичной переработки бензиновых фракций и занимается развитием технологии Conversum, которая позволяет перерабатывать низкорентабельные потоки НПЗ в товарные нефтепродукты [3].

На рисунке 1 представлена блок-схема, включающая варианты перерабатываемого сырья: углеводородные газовые (C_1-C_4), низкокипящие (до 100 °С) и бензиновые фракции (НК-180 °С), с получением высокомаржинальной товарной продукции [4].

Предпочтительное направление схемы по технологии Conversum возможно выбрать в зависимости от производственной площадки и требуемого качества товарной продукции.

Особенность технологии Conversum обусловлена:

- исключением использования водородсодержащего газа;
- широким спектром перерабатываемого сырья, ввиду высокой устойчивости катализатора к гетерофункциональным соединениям;
- отсутствием драгоценных металлов в катализаторе процесса.

Достигнутые результаты переработки углеводородного сырья по технологии Conversum подтверждены на пилотной установке с применением катализатора марки «КОБ» собственной разработки ПАО «Газпромнефть».

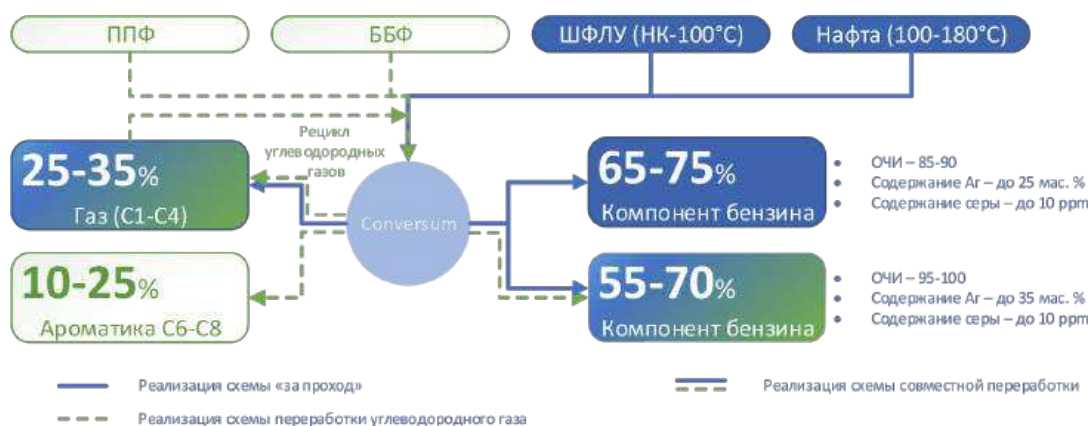


Рис. 1. Блок-схема переработки сырья по технологии Conversum

Таким образом, технология Conversum на ближайшей перспективе процессов вторичной переработки на НПЗ позволит снизить эксплуа-

тационные затраты и увеличить выпуск светлых нефтепродуктов, за счет переработки низкорентабельных потоков.

Список литературы

1. Румянцева Т.А., Галанин Н.Е. *Химия и технология процессов вторичной переработки нефти*. Ивановский ГХТУ, 2019. – 108 с.
2. Ареланов А.Н., Абдуллин А.И. // *Вестник технологического университета*. – 2015. – Т. 18. – № 9. – С. 39–40.
3. Александренков И.С., Коровченко П.А., Заикин М.А., Овчинников К.А. // *Научно-технический журнал «Мир нефтепродуктов»*. – 2023. – № 6. – С. 20–24.
4. Патент № 2794676. *Способ получения бензиновых фракций и ароматических углеводородов* : №2022113714 : заявл. 23.05.2022 / К.А. Овчинников, С.Е. Кузнецов, В.А. Головачев, А.А. Петин, А.С. Напалков, М.Н. Кисилев; патентообладатель ПАО «Газпромнефть». – 12 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛАЦЕТАТА ИЗ ЭТАНОЛА

В. С. Дубровский, И. А. Козловский, О. А. Капнина, В. Ф. Ахмедли
Научный руководитель – к.х.н., доцент И. А. Козловский

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева
125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9
dubrovskiy456@mail.ru

Введение

В последние десятилетия биоэтанол стал объектом повышенного внимания в качестве альтернативного источника энергии. По химическому составу биоэтанол идентичен этанолу, получаемому из нефтяного сырья. Биоэтанол получают путем брожения из растительных источников, таких как зерновые культуры, сахарные тростники, целлюлоза и другие биомассы. Биоэтанол можно использовать в различных областях, включая транспорт, производство электроэнергии и даже в производстве химических веществ.

В данной работе исследуется процесс получения этилацетата из этанола. Этилацетат является одним из наиболее распространенных растворителей в лакокрасочной промышленности. В настоящее время этилацетат получают этерификацией этанолом уксусной кислоты в присутствии кислотных катализаторов. Недостатками данного способа является коррозионная среда, а также использование двух различных реагентов. Исследуемый процесс лишен данных недостатков: в качестве реагентов используется только этанол, а катализатор является гетерогенным. Обычно данный процесс проводят на катализа-

торах, содержащих медь или оксид меди [1]. Одним из таких катализаторов является промышленный НТК-4. Его состав, % масс.: Al_2O_3 – 19,2, CuO – 56,8, ZnO – 10,2, Cr_2O_3 – 13,7.

Экспериментальная часть

Перед началом эксперимента в кварцевый реактор с электрообогревом загружали слой катализатора, затем слой керамической насадки, выполняющий роль испарителя. Затем при повышенной температуре продували катализатор смесью азота с водородом (9/1 об.) в течение 1 ч, после чего отключали подачу водорода и создавали азотом давление 20 бар. Затем начинали подачу сырья со скоростью 0,67 мл/(ч•г-кат). После реактора смесь охлаждали и сконденсированные продукты анализировали с помощью ГЖХ.

На рисунках 1 и 2 приведены зависимости показателей процесса (конверсия этанола и селективность образования этилацетата) от температуры проведения.

Видно, что конверсия этанола монотонно растет с увеличением температуры, а селективность образования этилацетата практически не меняется в области до 300 °С и резко падает при

увеличении температуры свыше 300 °С. Таким образом, можно сделать вывод, что процесс выгодно проводить при температуре около 290 °С.

Благодарность

Работа выполнена в рамках программы развития РХТУ им. Д. И. Менделеева «Приоритет-2030».

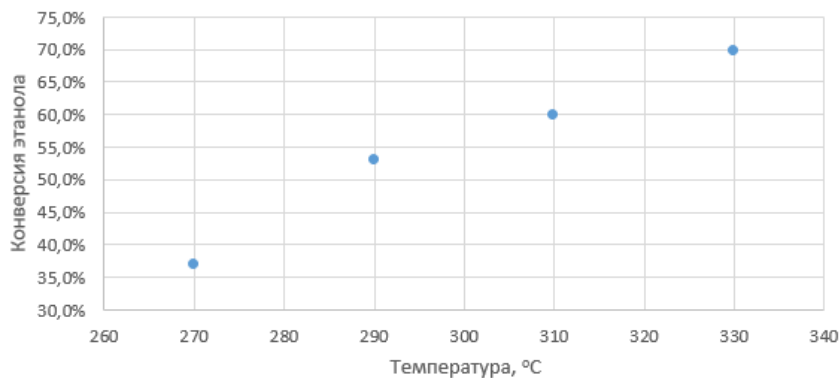


Рис. 1. Зависимость конверсии этанола от температуры

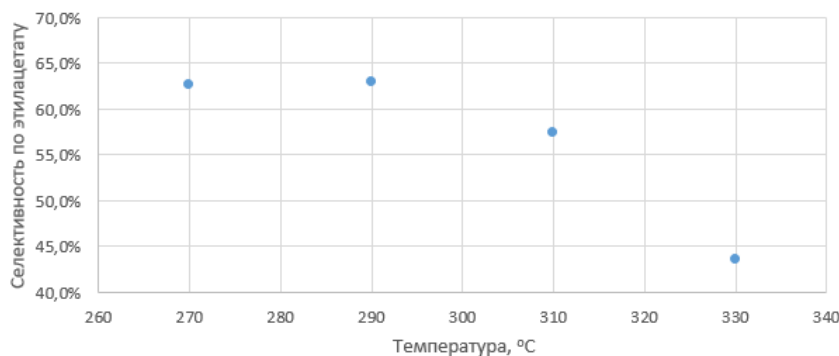


Рис. 2. Зависимость селективности образования этилацетата от температуры

Список литературы

1. Freitas I.C., Domyanova S., Oliveira D.C., Marques C.M.P., Bueno J.M.C. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – 381. – 26–37.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ ПИРИДИЛПИРИДОНОВ И ОКСИДИПИРИДИНОВ – СТРУКТУРНЫХ ФРАГМЕНТОВ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

К. Д. Ерин, Е. А. Краснокутская

Научный руководитель – д.х.н., руководитель НОЦ Н. М. Кижнера Е. А. Краснокутская

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

kde2@tpu.ru

Замещенные [1,2']бипиридинил-2-оны и оксидипиридины представляют интерес как структурные фрагменты биологически актив-

ных соединений. Известно, что 1,5-дизамещенные-2-(1H)-пиридоны проявляют противоопухолевую активность в отношении клеток рака

легких [1], а 2,2'-оксидипиридины способны образовывать комплексы, обладающие цитотоксическими свойствами по отношению к раковым клеткам [2].

В нашей лаборатории были разработаны эффективные методы синтеза пиридинилсульфонатов [3]. Сульфонатные группы являются хорошо уходящими группами, а потому используются в органическом синтезе как альтернатива галогенид-анионам [4].

Целью данной работы было исследование препаративных возможностей пиридинилтрифлатов для синтеза пиридилпиридонов и оксидипиридинов. Существующие методы синтеза этих соединений предполагают использование гидрокси- или галогенпиридинов в качестве исходных субстратов, высокие температуры реакции, и использование комплексов переходных металлов [5, 6].

Было исследовано поведение изомерных пиридинилтрифлатов (1–3) при нагревании при участии K_2CO_3 в растворе ДМФА. Установлено, что основным продуктом реакции пиридин-3-ил трифлата (1) является 3,3'-оксидипиридин (4) (схема 1).

Пиридин-4-ил трифлат (2) превращался в 4Н-[1,4'-бипиридин]-4-он (5), при этом мето-

дом ГХ-МС в реакционной массе зафиксировано следовое количество 4,4'-оксидипиридина (схема 2).

В случае пиридил-2-трифлата (3) основным продуктом являлся 2-гидроксипиридин (6), суммарный выход 2Н-[1,2'-бипиридин]-2-она (7) и оксидипиридина (8) составил 30 %. При этом замещенные пиридин-2-ил трифлаты (3а–д), давали смесь соответствующих пиридилпиридонов (9а–г) и оксидипиридинов (10а–г) в соотношении 3 : 1 (схема 3), а 5-нитропиридил-2-трифлат (3г) – только 5,5'-динитро-2Н-[1,2'-бипиридин]-2-он (9г). Продукты (9а–г), (10а–в, д) получены в индивидуальном виде и идентифицированы с помощью ИК-, ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии.

На данный момент продолжается работа по повышению селективности, а также разработка синтетического протокола для получения продуктов с разными заместителями в пиридиновых циклах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Наука № FSWW-2023-0008).

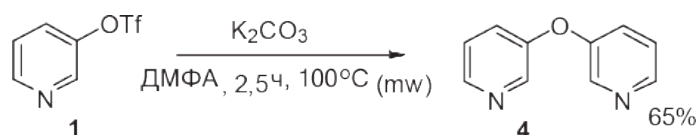


Схема 1

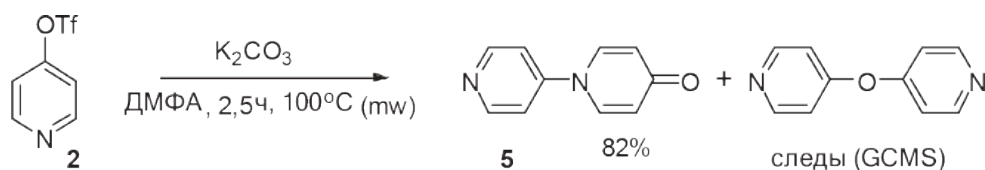


Схема 2

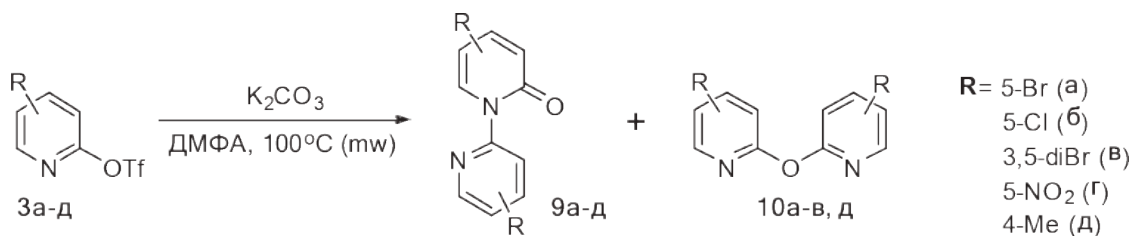


Схема 3

Список литературы

1. Xu Q., Jiang X., Zhu W., Chen C., Hu G., Li Q. // *Arab. J. Chem.* – 2016. – Vol. 9. – № 5. – P. 721–735.
2. Gabbiani C., Casini A., Messori L., Guerri A., Cinellu M.A., Minghetti G. // *Inorg. Chem.* – 2008. – Vol. 47. – № 7. – P. 2368–2379.
3. Kassanova A.Z., Krasnokutskaya E.A., Beisembai P.S., Filimonov V.D. // *Synthesis.* – 2016. – Vol. 48. – № 2. – P. 256–262.
4. Kassanova A.Z., Krasnokutskaya E.A., Filimonov V.D. // *Russ. Chem. Bull.* – 2016. – Vol. 65. – P. 2559–2567.
5. Tlili A., Monnier F., Taillefer M. // *Chem. – A Eur. J.* – 2010. – Vol. 16. – № 41. – P. 12299–12302.
6. Liao Ch., Li J., Chen X., Lu J., Liu Q., Chen Lu, Huang Y., Li Y. // *Org. Biomol. Chem.* – 2020. – № 18. – P. 1185.

КРАЕВОЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПРЕССОВАНИИ ПЛАСТИКОВ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ЗАКРЫТЫХ ПРЕСС-ФОРМАХ

А. С. Ершова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. В. Артёмов

ФГБОУ ВО Уральский государственный лесотехнический университет
620100, Екатеринбург, Сибирский тракт, 37
artemovav@m.usfeu.ru

Результаты [1] изучения кинетики образования пластиков без связующих (ПБС) показали, что при пьезотермической обработке лигноцеллюлозосодержащего сырья происходит глубокая деструкция высокомолекулярных соединений (в первую очередь лигнина и целлюлозы) до мономеров с последующим образованием продуктов, склеивающих пресс-материал в монолитный пластик. Однако, в зависимости от принятого метода пьезотермической обработки, не всегда можно получить однородный материал.

Так, например [2], при прессовании пластика из древесных опилок между плоскопараллельными плитами пресса (открытая пресс-форма), наблюдается формирование материала с различными по внешнему виду пласти зон (рис. 1): 1-ая (центральная) зона, темная; 2-ая (средняя) зона, более светлая; 3-ая зона (перифе-

рийная) ещё светлее и на ней видны частицы, из которых прессовалась плита. Это связано с тем, что не обеспечивается пространственная изоляция пресс-материала и продукты пьезотермической обработки покидают в виде паров открытую пресс-форму. Краевые части подвергается только температурной обработке.

При использовании закрытых пресс-форм, аналогично, у получаемых образцов наблюдается формирование зон (рис. 2) из-за дефектов самой пресс-формы, неравномерности распределения сырья по матрице пресс-формы материала и проч.

Полученный в закрытых пресс-формах пластик подвергался измельчению до исходных опилок, у которых был определено содержание лигнина и целлюлозы (табл.). Параллельно дан-

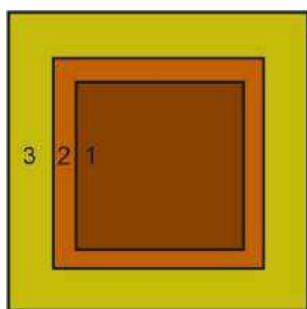


Рис. 1. Схема зон пластика после прессования в открытой пресс-форме: 1 – зона истинного пластика; 2, 3 – краевые зоны



Рис. 2. Фото пластика после прессования в закрытой пресс-форме: — граница краевой зоны и зоны истинного пластика

Таблица 1. Состав сырья и ПБС, полученного в закрытых пресс-формах

Показатель	Вид сырья	Исходное сырьё	Центральная часть
Содержание лигнина, %	Сосновые опилки	21,05	20,58
	Березовые опилки	27,07	24,46
Содержание целлюлозы, %	Сосновые опилки	45,73	44,47
	Березовые опилки	43,10	33,26

ные показатели были определены у исходного сырья (березовые и сосновые опилки).

Как видно из таблицы, что при пьезотермической обработке древесного сырья в замкнутом пространстве, целлюлоза выступает как наполнитель, а лигнин как термореактивное связующее.

Таким образом, в процессе образования пластика в материале происходят химические реакции, в результате которых образуются новые лигно-углеводные соединения [3]. Для того чтобы поддерживать требуемые условия в пресс-форме она должна быть герметичной.

Список литературы

1. Артёмов А.В., Бурындин В.Г., Кривоногов П.С. [и др.] Исследование превращений содержащегося в растительном сырье лигнина как естественного связующего при получении пластика в закрытых пресс-формах // Клеи. Герметики. Технологии. – 2022. – № 9. – С. 8–15.
2. Плитные материалы и изделия из древесины и других одресневевших остатков без добавления связующих / под ред. В.Н. Петри. – М. : Лесная промышленность, 1976. – 360 с.
3. Артёмов А.В. Исследование закономерности в убыли массы образцов при получении пластика без связующих на основе сосновых опилок в закрытых пресс-формах // Вестник Технологического университета. – 2021. – Т. 24. – № 8. – С. 9–13.

АЛКИНИЛПИПЕРИДИНЫ – ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СИНТОНЫ НОВЫХ БАВ

А. Р. Жанибек¹, С. С. Жумакова²

Научный руководитель – PhD, старший преподаватель А. Б. Калдыбаева^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби

²АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»
alibekzhanibek4@gmail.com

Одной из важных задач синтетической органической химии является развитие фундаментальных исследований, направленных на поиск и создание безопасных и эффективных биологически активных соединений (БАВ), которые могут найти практическое применение в медицине в качестве лекарств, а также в сельском хозяйстве – пестицидов. Азотсодержащие гетероциклы находят в разнообразных натуральных субстратах, кроме того, известна их ключевая роль в составе многочисленных фармацевтических препаратов [1]. Многие из этих соединений обладают выраженными биологическими свойствами и выполняют важные жизненные функции в организме человека [2].

Пиперидины и их производные составляют обширный класс N-гетероциклов разнообразного спектра фармакологического действия, включая антигипертензивную, антибактериальную, противомаларийную, противовоспалительную, анальгетическую и антиоксидантную активность [3]. В настоящее время разработанный учеными Института химических наук им. А. Б. Бектурова и Новокузнецкого НИХФИ ПРОСИДОЛ – гидрохлорид 1-(2-этоксиэтил)-4-фенилпропионилоксипиперидина, используется в клинической практике в качестве высокоэффективного анальгетика центрального действия [4]. В последующем разработаны методы синтеза с использованием классических и зеленых подходов новых производных N-алкоксиалкилпипе-

ридина, обладающих практически полезными свойствами [5–7].

Целью данного исследования является получение новых синтонов потенциальных БАВ на основе 1-(2-этоксиэтил)пиперидин-4-она – исходного компонента производства отечественного анальгетика просидола.

Осуществлен синтез 1-(2-этоксиэтил)-4-(алкин-1-ил)пиперидин-4-ол (IV, V). Взаимодействием ацетиленовых углеводов (II, III) с 1-(2-этоксиэтил)пиперидин-4-оном (I) в присутствии технического порошкообразного едкого калия в абсолютном бензоле получен 1-(2-этоксиэтил)-4-(алкин-1-ил)пиперидин-4-ол (IV, V), представляющие собой масла светло-желтого цвета.

Ход реакции и индивидуальность соединений контролировали методом ТСХ на окиси алюминия с проявлением пятен парами йода.

Состав и структура 1-(2-этоксиэтил)-4-(алкин-1-ил)пиперидин-4-олов (IV, V) согласуются с результатами элементного анализа и спектральных данных. Ввиду относительной простоты строения синтезированных этинилкарбинолов, их инфракрасные спектры могут служить надежным доказательством их образования. Интересно отметить, что в спектрах спиртов (IV, V) наблюдалось исчезновение полосы поглощения карбонильной группы (C=O) исходного пиперидона-4 (I) и появление уширенной полосы поглощения гидроксильной группы в области 3400–3375 см⁻¹, а также полос поглощения в области 2236–2248 см⁻¹, характерных для валентных колебаний C≡C связи. Эти результаты служат основанием для утверждения о получении целевых продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНВО РК, грант AP19675500.

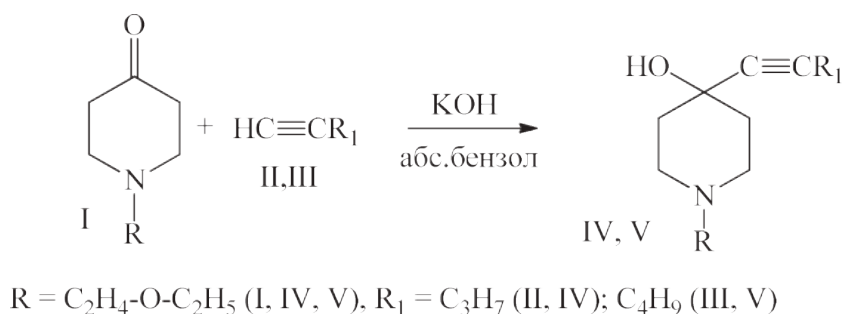


Рис. 1

Список литературы

1. Behenna D.C., Liu Y., Yurino T., Kim J., White D.E., Virgil S.C., & Stoltz B.M. // *Nature Chem.* – 2011. – V. 4. – № 2. – P. 130–133.
2. Patil P.O., & Bari S.B. // *Arabian J. Chem.* – 2014. – V. 7. – № 6. – P. 857–884.
3. Das S., da Silva C.J., Silva M. de M., Dantas M.D. de A., de Fátima Á., Góis Ruiz A.L.T., Modolo L.V. // *J. Adv. Research.* – 2018. – V. 9. – P. 51–61.
4. Машиковский М.Д. *Лекарственные средства.* – М., 2012. – 158 с.
5. Yu V.K., Kabdraissova A.Zh., Praliyev K.D., Shin S.N., Berlin K.D. // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2009. – V. 13. – № 2. – P. 209–217.
6. Yu V., Praliyev K., Nagimova A., Zazybin A. // *Tetrahedron Letters.* – 2015. – V. 56. – № 13. – P. 1631–1634.
7. Kystaubayeva N.U., Yu V.K., Feyyaz Durap, Murat Aydemir, Zazybin A.G., Zharkynbek E., Ten A.Yu., Rafikova Kh.S., Nil E. Binbay, Ömer Çelik // *Journal of Molecular Structure.* – 2022. – V. 1270. – 133912.

ОТХОДЫ ПОЛИСТИРОЛА КАК ВТОРИЧНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Р. Р. Имайкина

Научный руководитель – к.т.н., доцент Ю. А. Рожкова

ФГАОУ ВО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет»

imajkina.regina@yandex.ru

Один из самых распространенных в мире пластиков является полистирол. Сейчас практически ни одна из сфер человеческой деятельности не обходится без его использования.

Полистирол представляет собой синтетический полимер, образованный из стирола путем полимеризации. Он обладает лёгким весом, прозрачностью, жесткостью и хорошей устойчивостью к различным химическим воздействиям. Кроме того, данный полимер является термопластичным и довольно безопасным для человека. Поэтому он широко используется в промышленности для производства упаковочных материалов, посуды, изоляционных материалов, строительных элементов и других изделий [1].

На сегодняшний день, в основном, производят три вида полистирола: общего назначения, вспенивающийся и ударопрочный [2]. Однако, в связи с частым использованием полистирольных пластмасс образуются многочисленные бытовые отходы.

В окружающей среде он может быть подвержен механическому разрушению под воздействием солнечного света, влаги и микроорганизмов. Однако полистирол не является биоразлагаемым материалом, поэтому процесс его разложения в природе занимает очень длительное время, целые десятилетия, в ходе которого может выделяться ядовитый стирол, а также может происходить окисление с образованием других вредных веществ. Это приводит к накоплению полистирольных отходов в окружающей среде и негативному воздействию на экосистему.

При производстве огромного количества пластмасс, практически только четверть после использования перерабатывается или использу-

ется повторно. Большая часть либо просто выбрасывается, либо сжигается. В связи с этим, возрастает роль вторичной переработки полистирола, а также модификаций его структуры, позволяющей полистиролу разложиться в короткие сроки без ущерба природе [3].

Пиролиз является одним из основных направлений переработки полимерных отходов с получением низкомолекулярных химических соединений, которые могут повторно использоваться в качестве сырья для химической промышленности [4].

Пиролиз представляет собой термодеструктивный процесс, происходящий в инертной среде и при высоких температурах 300–900 °С, при этом длинные полимерные цепи разлагаются. Пиролиз считается высокоадаптивным процессом, так как используемые параметры могут быть легко изменены для достижения высоких выходов продукции. Термическая деструкция полистирола начинается при температуре около 260 °С. При этом происходит образование стирола, его димеров, тримеров и третрамеров. А при температурах выше 500 °С выделяются также бензол, толуол и ксилол [5]. Существует множество способов пиролиза полистирола, с растворителями [4] и без, в атмосфере аргона [6] и при атмосферном давлении.

Использование пиролиза во вторичной переработке полистирола может помочь снизить объем отходов, уменьшить нагрузку на окружающую среду и создать новые возможности для получения ценных химических соединений из отходов полистирола таких как отдушки, компоненты для фармацевтических препаратов, присадок для смазочных масел и ингибиторов коррозии.

Список литературы

1. Малкин А.Я., Вольфсон С.А. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. – М. : «Химия», 1975. – 288 с.
2. ГОСТ 20282-86 Полистирол общего назначения. Технические условия: дата введения 01.01.1987. – Москва : Издательство стандартов, 1986. – 35 с.

3. Массеров Д.А., Массеров Д.Д. Методы разложения пластиковых отходов // *Инженерный вестник Дона*. – 2023. – № 5.
4. Амосова И.С., Диковинкина Ю.А. Пиролиз полистирола в растворителях // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии*. – 2010. – С. 361–362.
5. Халецкий В.А., Зинович З.К. Использование процессов пиролиза для решения проблемы утилизации полимерных отходов // *Водохозяйственное строительство и охрана окружающей среды*. – 1998. – С. 192–198.
6. Жуков Д.Д., Красновских М.П. Термическое разложение пенополистирола самозатухающего // *Современные наукоемкие технологии*. – 2014. – № 4 – С. 101–107.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ ОТХОДОВ (АНАЛИЗ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ)

Р. А. Карасев

Научный руководитель – д.геол.-мин.н., к.х.н., заведующая кафедрой неорганической химии О. А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского
roman_karasyov@mail.ru

Высокий темп роста производства синтетических материалов обусловлен относительно низкой стоимостью и удовлетворительными потребительскими свойствами для многих сфер деятельности общества, перечень которых продолжает расширяться. В свою очередь происходит и развитие технологий их производства, позволяющее произвести более широкий ассортимент продукции, способной удовлетворить новые конъюнктуры рынка [1].

Содержание продукции из синтетических материалов на основе низших олефинов в отходах составляет от 8 до 12 % масс., низкий удельный вес и конструкционные особенности повышают видимость присутствия от 20 до 23 % об. Таким образом происходит образование проблемы, связанной с необходимостью снижения количества синтетических отходов.

Существует множество практических и теоретических способов, способных оказать влияние на снижение количества отходов. Применять повторно, утилизировать – захоранивать, складировать, сжигать, перерабатывать механическим, термическим, химическим и биологическим путями [2].

При выборе способа утилизации необходимо учитывать объемы, тип, состав, свойства и степень загрязнения полимера, наличие инфраструктуры, социальные, экологические и экономические аспекты [1, 2].

Повторное применение – активно применяющийся способ, незначительно снижающий

объемы новых производимых материалов. Однако не решающий проблему утилизации и подразумевающий ограниченное количество циклов повторного применения, ввиду уменьшения количества сфер применения из-за значительного снижения набора потребительских свойств при переходе между циклами.

Захоранивание и складирование возможно применять при наличии достаточного количества свободной территории, однако под воздействием солнечного света процесс деградации структуры полимеров будет длиться сотни лет, попутно выбрасывая в окружающую среду метан, повышая парниковый эффект [1].

Методом сжигания сегодня утилизируется большинство синтетических материалов. Данный способ позволяет получить дополнительные энергоресурсы – пар и электроэнергию, что способствует сокращению выбросов и сбросов на действующих объектах энергетической инфраструктуры, однако хорошая теплотворная способность нивелируется низким коэффициентом полезного действия и не является конкурентноспособной в сравнении с углем и газом, обычно применяемыми в качестве энергоносителей [3].

К наиболее развивающимся процессам относятся термическая и термокаталитическая деструкция полимеров в среде с недостатком кислорода воздуха, позволяющая получить несколько различных продуктов (газ, жидкость и твердый остаток), зачастую такие процессы

рекуперируют газовую составляющую в собственное топливо, что делает метод энергетически затратным, однако если учесть во внимание получение нового сырья и меньшее количество выброшенного диоксида углерода, данный метод возможно считать наиболее чистым из доступных [1, 2].

Существование процессов деполимеризации возможно, если учесть во внимание расчеты энергии Гиббса, сегодня развитие данных методов является одним из наиболее перспективных направлений с точки зрения энергетики, экологии и возможного применения получившихся продуктов [2].

Список литературы

1. Пармухина Е.Л. Способы обращения с пластиковыми отходами // *Экологический вестник России*. – 2010. – № 6. – С. 3840.
2. Потапова Е.В. Проблема утилизации пластиковых отходов // *Известия Байкальского государственного университета*. – 2018. – Т. 28. – № 4. – С. 535–544.
3. Бузова О.В. Извлечение энергии из пластмассовых отходов // *Молодой ученый*. – 2016. – № 8.2 (112.2). – С. 64–66.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПАВ В ТЕХНОЛОГИЯХ ПОВЫШЕНИЯ НЕФТЕИЗВЛЕЧЕНИЯ ДЛЯ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

А. М. Качалкина, М. С. Подзорова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. А. Магадова

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина
kachalkina1905@yandex.ru

Водные растворы ПАВ широко применяются в технологиях повышения нефтеотдачи: при мицеллярном, ПАВ-полимерном (SP), щелочь-ПАВ-полимерном (ASP) заводнении, в технологии Huff and Puff. При этом механизм повышения нефтеотдачи может быть связан со снижением межфазного натяжения и высвобождением капиллярно заземленной и пленочной нефти, а также с адсорбцией ПАВ на поверхности породы и изменением смачиваемости. ПАВ при реализации технологий повышения нефтеизвлечения призваны обеспечивать сверхнизкие значения межфазного натяжения ($< 0,001$ мН/м), сохранять растворимость в водной и углеводородной фазах в пластовых условиях, а также образовывать с ними среднефазную микроэмульсию типа Винзор III.

Для оценки возможности применения в технологиях повышения нефтеизвлечения для ме-

Полная утилизация следов существования столь больших объемов синтетических материалов с момента производства сегодня является крайне сложной задачей, требующая новых решений не только в области технологического прогресса, но и изменения традиционных подходов к взаимодействию с отходами. Отсутствие экономической целесообразности, мер регулирования и множество особенностей не позволяют прийти к единому консенсусу, поэтому решение данного вопроса занимает одну из лидирующих позиций в мировом сообществе.

сторождений Западной Сибири исследовались 14 образцов анионных ПАВ (разветвленные сульфонаты), синтезированных из отечественного сырья на территории РФ в АО «Петрохим». В качестве со-ПАВ оценивались АБСК, Нефтенол ВВД и АБСК, нейтрализованная триэтаноламином, в качестве со-растворителя использовался изобутиловый спирт (ИБ). В качестве водной фазы для приготовления растворов ПАВ использовались дистиллированная вода (ДВ) и модель пластовой воды (МПВ) одного из месторождений Западной Сибири с общей минерализацией 14,25 г/л. Были исследованы водные растворы ПАВ, содержащие 1 % масс. ПАВ; 1 % масс. ПАВ и 2 % об. со-растворителя; 1 % масс. ПАВ и 0,3 % масс. со-ПАВ; 1 % масс. ПАВ, 0,3 % масс. со-ПАВ и 2 % об. со-растворителя. Оценка растворимости и термостабильности проводилась визуально через 1, 3 и 24 часа после начала

Таблица 1. Составы, образующие среднефазную микроэмульсию при контакте с углеводородной фазой

Состав	Тип водной фазы	Межфазное натяжение, мН/м
На границе с керосином		
Образец № 2 + Нефтенол ВВД + ИБ	ДВ	0,040
Образец № 2 + АБСК, нейтрализованная ТЭА + ИБ	ДВ	0,054
Образец № 4 + АБСК, нейтрализованная ТЭА	ДВ	0,064
Образец № 7	ДВ	0,006
Образец № 8 + ИБ	ДВ	0,034
Образец № 10 + ИБ	ДВ	0,006
На границе с нефтью		
Образец № 1 + ИБ	ДВ	0,083
Образец № 2	ДВ	0,090
Образец № 2 + ИБ	ДВ	0,040
Образец № 2 + АБСК, нейтрализованная ТЭА + ИБ	ДВ	0,090
Образец № 4 + АБСК	ДВ	0,064
Образец № 4 + Нефтенол ВВД + ИБ	МПВ	0,114

эксперимента при комнатной и пластовой температурах (87 °С). Фазовое поведение оценивалось при пластовой температуре на границе с керосином и нефтью месторождения Западной Сибири, соотношение водный раствор ПАВ – углеводород составляло 1–1. Для составов, характеризующихся наличием среднефазной микроэмульсии на седьмой день после начала эксперимента, рассчитывалось значение межфазного натяжения на границе среднефазной микроэмульсии с водной и нефтяной фазами по корреляции Чун Ху.

По итогам исследований были выделены образцы ПАВ и композиции на их основе, обладающие растворимостью в поверхностных условиях, термостабильностью при пластовой температуре, образующие среднефазную микроэмульсию при контакте с углеводородной фазой. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Согласно результатам фазовых исследований на границе с керосином сверхнизкие значения межфазного натяжения характерны для

растворов ПАВ на дистиллированной воде, содержащих в качестве ПАВ образец № 7 и образец № 10 с изобутиловым спиртом. На границе с нефтью минимальные значения межфазного натяжения характерны для растворов ПАВ на дистиллированной воде, содержащих в качестве ПАВ образец № 2 с изобутиловым спиртом и образец № 4 с АБСК. Для растворов ПАВ, приготовленных на модели пластовой воды, образование среднефазной микроэмульсии на границе с нефтью характерно только для композиции ПАВ на основе образца № 4.

Проведенные исследования подтвердили возможность применения отечественных образцов ПАВ в технологиях повышения нефтеизвлечения. Образцы № 2 и № 4 образуют среднефазную микроэмульсию с нефтью при пластовой температуре и являются наиболее перспективными для использования в качестве основного компонента композиции ПАВ для применения в ходе ХМУН. Необходимо проведение дальнейших исследований.

ОСОБЕННОСТИ ПРЯМОГО СИНТЕЗА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПАЛЛАДИЙФОСФОРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРИСУТСТВИИ ГАЛОГЕНИДОВ

Т. А. Корнаухова, Е. А. Миленькая, Т. П. Стеренчук, Н. И. Скрипов

Научный руководитель – д.х.н., профессор Л. Б. Белых

Иркутский государственный университет

664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

ttt.sava.ttt.novich@mail.ru

Пероксид водорода – универсальный и экологически чистый окислитель, который широко используется в таких крупнотоннажных производствах как целлюлозно-бумажная, текстильная, электронная промышленности, в получении синтетических моющих средств и оксида пропилена. Из-за развития отраслей, использующих H_2O_2 , и перехода на бесхлорные технологии ежегодное потребление H_2O_2 возрастает в среднем на 3–4 %: от 1 млн. тонн в 1970 г. до 6 млн. тонн в 2020 г. [1]. Прямой синтез пероксида водорода рассматривают в качестве альтернативного метода основному промышленному процессу получения H_2O_2 – автоокислению антрахинона, т.к. он относится к атомселективным и экологически безопасным процессам, и в отличие от метода Ридла-Пфлейдерера, может быть рентабелен для малых производств. Наиболее активными в прямом синтезе являются Pd катализаторы. Однако они характеризуются низкой селективностью из-за ускорения ими ряда побочных процессов (разложение и гидрирование H_2O_2 , образование H_2O из H_2^{+} и O_2).

Ранее нами было показано, что введение фосфора в состав палладиевых катализаторов повышает их активность в прямом синтезе H_2O_2 с 76 до 336 моль $_{H_2O_2}$ (кг $_{Pd}$ ·ч) $^{-1}$ % [2]. При этом важную роль оказывает природа носителя. Применение в качестве носителя для Pd-P частиц цеолита HZSM-5 позволяет практически полностью подавить разложение H_2O_2 даже в отсутствии кислотного модификатора среды, но не устраняет второго побочного процесса – гидрирования H_2O_2 [3], для ингибирования которого обычно используют галогениды. Целью данной работы явилось исследование свойств катализаторов Pd-P/HZSM-5, в прямом синтезе H_2O_2 с использованием в качестве модификаторов среды только галогенидов.

Катализатор Pd-P/HZSM-5 (P: Pd = 1,0) получали восстановлением $Pd(acac)_2$ водородом в присутствии носителя (цеолит HZSM-5) и элементного фосфора при 80 °C и давлении во-

дородо 2 атм. Реакцию прямого синтеза H_2O_2 проводили в реакторе полупериодического действия в водно-этанольной среде (10 мл : 40 мл) в мягких условиях (10 °C, давлении газов: H_2 , O_2 , N_2 1 атм). Галогениды (KCl, NaCl) добавляли в виде водного раствора определенной концентрации. Состав газов анализировали методом ГХ. Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически после образования пероксидного комплекса с $TiOSO_4$.

Оказалось, что добавление в реакционную систему в качестве модификатора среды галогенидов оказывает ингибирующее действие на свойства катализатора Pd-P/HZSM-5 не только в побочном процессе гидрирования H_2O_2 , но и в прямом синтезе H_2O_2 . Несмотря на то, что активность в побочном процессе гидрирования H_2O_2 уменьшается в 8 раз, выход H_2O_2 в прямом синтезе в присутствии KBr не возрастает, а уменьшается в 1,15–4,6 раза при увеличении его концентрации от 5 до 28 мМ. Основной причиной ингибирующего действия KBr на свойства катализатора Pd-P/HZSM-5 в прямом синтезе H_2O_2 является резкое падение конверсии H_2 . Она уменьшается в 2–7 раз при увеличении концентрации C_{KBr} от 0,5 до 28 мМ. При этом селективность возрастает лишь в 1,5–2 раза. Превалирование снижения конверсии H_2 над ростом селективности и вызывает снижение выхода H_2O_2 в присутствии данного галогенидного модификатора.

Иные свойства характерны для катализатора Pd-P/HZSM-5 при введении KCl. В отличие от KBr данный модификатор среды лишь незначительно подавляет побочный процесс гидрирования H_2O_2 и конверсию H_2 , мало влияя на селективность по H_2O_2 . При этом в присутствии HCl в результате значительного роста селективности выход H_2O_2 в прямом синтезе наоборот возрастал в 3 раза. Эти данные позволяют предполагать, что кислотный модификатор (HCl) не только ингибирует побочные процессы, но и

выступает в качестве сокатализатора в основном процессе синтеза H_2O_2 .

Исследование проведено при финансовой поддержке гранта Иркутского государственного

университета для молодых ученых № 091-23-311.

Список литературы

1. Blanco-Brieva G., Desmedt F., Miquel P., Campos-Martin J.M., Fierro J.L.G. // *Catalysts*, 2022. – V. 12. – P. 796–807.
2. Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Milenkaya E.A., Kornaukhova T.A., Schmidt F.K. // *Appl. Catal. A, Gen.*, 2023. – V. 664. – P. 119330.
3. Бельх Л.Б., Скрипов Н.И., Миленкая Е.А. и др. // *Кинетика и катализ*. – 2024. – Т. 65. – № 2.

ДЕЭМУЛЬГАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ ДЛЯ РАЗРУШЕНИЯ ВОДОНЕФТЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

П. К. Крисанова, А. А. Филатов, Ю. В. Сотникова
Научный руководитель – д.т.н., профессор Л. А. Магадова

Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина
yuliasotnikova01@mail.ru

На данный момент одной из наиболее пространственных задач в нефтяной промышленности является разрушение стойких водонефтяных эмульсий. Образование данных дисперсных систем приводит к возникновению ряда осложнений при добыче, сборе и подготовке нефти, к которым относятся ухудшение работы насосных установок вследствие высоких вязкостных показателей водонефтяных эмульсий, коррозия оборудования и высокие энергозатраты на транспортировку.

Эмульсия представляет собой дисперсную систему, которая состоит из нескольких жидких фаз. Основным условием образования данной дисперсной системы является практически полная или частичная нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде [1].

В процессе стабилизации водонефтяных эмульсий важную роль играет наличие природных стабилизаторов в нефти. К таковым относятся смолы, асфальтены, нафтеновые кислоты, церезины и парафины. Также значимый вклад в повышение устойчивости данных систем вносит присутствие в нефти твердых частиц органического либо минерального характера. Данные вещества образуют на поверхности глобул воды адсорбционные слои, обладающие структурно-механическими свойствами, что препятствует коалесценции глобул при их столкновении [2–3].

Условно способы деэмульгирования нефти подразделяются на механические, термические, электрические и химические. Химические методы получили наибольшее распространение. Сущность данных методов заключается во введении определенного количества деэмульгаторов, способных разрушать межфазный слой из адсорбированных стабилизаторов [4].

В качестве деэмульгаторов применяются вещества, которые обладают поверхностной активностью, большей чем у веществ, стабилизирующих эмульсии. Механизм разрушения водонефтяной эмульсии заключается в вытеснении природных стабилизаторов с поверхности глобул водной фазы, диспергированной в нефти, а также в разрушении оболочки, которая состоит из адсорбированных полярных компонентов нефти, частиц парафиновых соединений и механических примесей [5].

Актуальным является вопрос разработки биоразлагаемых деэмульгаторов, обладающих высокой эффективностью деэмульгирования, поскольку на сегодняшний день отсутствуют отечественные реагенты данного класса. Соответственно, необходимо решить ряд задач, к которым относятся подбор реагентов, обладающих необходимыми характеристиками, а также разработка оптимального метода синтеза данных реагентов для разрушения водонефтяных эмульсий.

В рамках данной исследовательской работы выполнен синтез деэмульгатора, представляющего собой эфир, полученный на основе высшей жирной кислоты. Получение высших жирных кислот для синтеза данного деэмульгатора возможно из растительных масел, которые представляют собой возобновляемое сырье. Реакция синтеза деэмульгатора представляет собой реакцию этерификации.

Полученный деэмульгатор характеризуется улучшенным свойством биоразлагаемости. Для оценки физико-химических свойств деэмульга-

тора выбран ряд исследований: исследование деэмульгирующей активности методом стандартного статического отстоя, определение изменения реологических свойств эмульсии при введении деэмульгатора, исследование биоразлагаемости (28-дневный тест) согласно ГОСТ 32427-2013. Оптимальная концентрация данного реагента для разрушения водонефтяной эмульсии, состоящей из 30 % масс. минерализованной воды и 70 % масс. модели нефти, составляет 100 ppm при температуре 45 °С.

Список литературы

1. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – М. : Химия, 1988. – 464 с.
2. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худякова А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии с водой и методы их разрушения. – М. : Химия, 1967. – 200 с.
3. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учеб. для университетов и химико-технолог.вузов. – М. : Высш. шк., 2004. – 445 с.
4. Виноградов В.М., Винокуров В.А. Образование, свойства и методы разрушения нефтяных эмульсий: Методические указания. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2007. – 31 с.
5. Силин М.А., Магадова Л.А., Толстых Л.И., Давлетишина Л.Ф., Цыганков В.А., Тополюк Ю.А., Малкин Д.Н., Черыгова М.А. Промысловая химия: Учебное пособие. – М. : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2016. – 350 с.

ПОЛУЧЕНИЕ БИОДИЗЕЛЯ ИЗ МОДЕЛЬНОГО СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА МЕТОДОМ ФИШЕРА-ТРОПША

Р. Ю. Кужин, Д. О. Глушков, Д. В. Антонов, Е. Н. Ивашкина
Научный руководитель – к.т.н., доцент ИШПР ТПУ Е. В. Попок

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ryk5@tpu.ru

Использование традиционного углеводородного топлива имеет ряд недостатков. Наибольшее значение имеет проблема доступности дешевых источников ископаемых углеводородов. В данных условиях необходимо искать альтернативы ископаемому топливу. Решением данных проблем может стать использование биотоплива, как возобновляемого и экологически безопасного энергоносителя.

Биотопливо может быть получено путем смешения продуктов этерификации растительных жиров с нефтяным дизельным топливом. Частным примером биотоплива пригодного для использования в промышленности может быть биодизель. Традиционные способы его получения связаны с переэтерификацией растительных масел, этерификацией жирных кислот, гидропе-

реработкой растительных масел на катализаторах процесса гидроочистки дизельного топлива [1, 2]. Помимо перечисленных способов, биодизель можно получить из биологического сырья с использованием процесса Фишера-Тропша.

Цель данной работы состоит в получении биодизеля из модельного состава синтез-газа с использованием метода Фишера-Тропша.

Экспериментальная установка предназначена для исследования процессов, каталитического синтеза, происходящих при повышенном давлении в проточном режиме. Максимальное давление достигает 90 бар, а максимальная температура 700 °С. Центральным элементом установки является реактор с печью. Особенности конструкции используемых реакторов определяются параметрами процесса, свойствами среды,

характером реакций и методикой их изучения. В конструкции установки применен специально разработанный проточный реактор, позволяющий работать при повышенных давлениях. Объем доступного катализатора – 7,0 см³.

Хроматографический анализ газовых смесей проводился на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.1», а жидких смесей – на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000.2». При этом, расчет концентраций компонентов жидкой смеси проведен по методу внутренней нормализации.

В ходе исследования проведена оценка параметров синтеза при использовании катализатора. В качестве катализатора использована цеолитная основа с пропиткой из смеси оксида кобальта и металлического кобальта, полученных восстановлением из нитрата кобальта. Синтез углеводородной смеси по методу Фишера-Тропша, в ходе которого использован модельный состав синтез-газа с объемным соотношением компонентов $H_2/CO = 2/1$. Температура в ходе исследования изменяется от 190 °С до 210 °С, при этом осуществляется ступенчатый прогрев на 1 °С в минуту. Давление установлено на уровне 20 бар.

В ходе синтеза получены газообразные и жидкие продукты реакции. Зарегистрирована

стабильная активность катализатора при температурах 191 °С, 194 °С и 204 °С, что согласуется с теоретическими данными. Основной объем жидких продуктов реакции составляет вода и кислородсодержащие органические соединения, такие как спирты и органические кислоты, присутствие которых в топливе нежелательно. Основная часть полученных углеводородов, составляющих около 40 % жидкости, относится к бензиновой фракции. Октановое число, рассчитанное исследовательским методом, составило 85,779.

При производстве катализатора использована методика прямого осаждения. Эксперименты с данным катализатором проведены при различных сочетаниях температуры и давления. Наблюдается рост степени конверсии по сравнению с традиционным катализатором. Можно сделать вывод о целесообразности использования цеолитового катализатора с пропиткой из оксида кобальта и металлического кобальта. Дальнейшая работа направлена на подбор оптимальных параметров синтеза и наработку жидкого углеводородного топлива.

Исследование выполнено при поддержке проекта Национального исследовательского Томского политехнического университета «Грант Передовые инженерные ПИИ-НИР-2023-009».

Список литературы

1. Achinas S., Margry S., Euverink G. J. W. *A technological outlook of biokerosene production // Sustainable Biofuels. – Academic Press, 2021. – P. 225–246.*
2. Chiaramonti D. et al. *Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels // Applied Energy. – 2014. – V. 136. – P. 767–774.*

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. Д. Кузнецова

Научный руководитель – к.х.н., в.н.с. С. Д. Бадмаев

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

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
a.kuznetsova1@g.nsu.ru

Применение энергоустановок на базе топливных элементов считается экологичным и энергоэффективным методом получения электроэнергии. Твердоокисидные топливные элементы (ТОТЭ) обладают высоким КПД и низкими

требованиями к составу водородсодержащего газа, а также не содержат в своей конструкции благородных металлов [1]. Для обеспечения работы ТОТЭ может использоваться водородсодержащая смесь с относительно высоким содер-

жанием СО, что позволяет напрямую подавать ее в топливный элемент без какой-либо очистки. Такой реформат может быть получен каталитической конверсией углеводородов и кислородсодержащих органических соединений.

Метанол может конвертироваться в водородсодержащий газ при относительно мягких условиях, температуре до 350 °С и атмосферном давлении. Важно отметить, что при стандартных условиях метанол является жидкостью, что значительно упрощает его транспортировку и хранение. Паровая конверсия метанола (ПКМ), среди существующих методов получения водорода, приводит к наибольшему содержанию водорода в продуктах.

Согласно литературным данным [2, 3], Cu- и Pt-содержащие системы наиболее активны в ПКМ. Нанесенные Pt-содержащие катализаторы, в отличие от Cu-содержащих систем, показывают высокую стабильность и селективность по СО в реакции ПКМ. Традиционные оксидные носители катализаторов обладают низкой теплопроводностью, за счет чего при протекании эндотермической реакции ПКМ на таких системах могут образовываться неоднородности полей температур по слою катализатора, что негативно сказывается на их свойствах. Использование носителя с высокой теплопроводностью способствует равномерному распределению тепла в реакторе. В качестве такого материала используют, например, фехрелевую (FeCrAl) сетку. Внешний вид блочного структурированного носителя показан на Рис. 1.

Для увеличения удельной поверхности и улучшения адгезионных характеристик на подложку наносится защитный слой Al_2O_3 .

Список литературы

1. Агарков Д.А., Бредихин С. // *Энергоэксперт*. – 2021. – Т. 3. – С. 6–8.
2. Sá S., Silva H., Brandão L., Sousa J.M., Mendes A. // *Appl. Catal. B Environ.* – 2010. – V. 99. – № 1–2. – P. 43–57.
3. Shishido T., Yamamoto Y., Morioka H., Takehira K. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2007. – V. 268. – № 1–2. – P. 185–194.

Дополнительный слой композитного оксида церия-циркония ($\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$) улучшает термическую стабильность образцов, а также способствует равномерному и высокодисперсному нанесению платины на поверхность носителя.

В докладе представлены методика приготовления гранулированных $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ и блочных структурированных $\text{Pt}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeCrAl}$ катализаторов, и сопоставлены их каталитические свойства в отношении паровой конверсии метанола. Обсуждается перспективность использования блочных структурированных катализаторов для питания энергоустановок на базе твердооксидных топливных элементов.

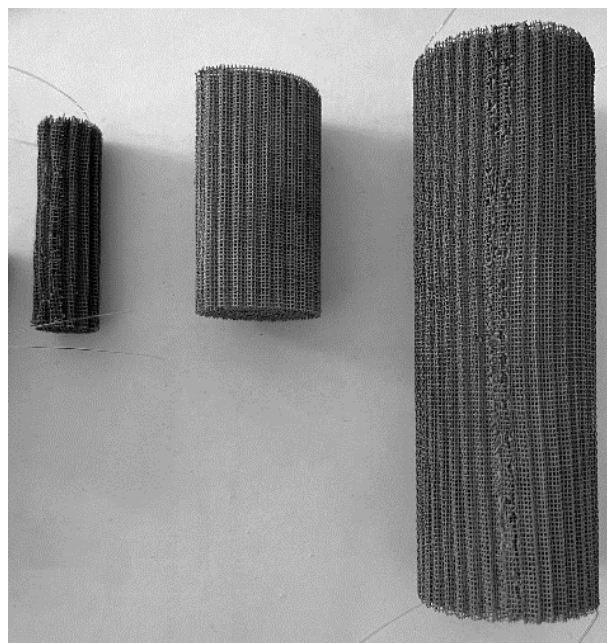


Рис. 1. Блочные структурированные носители

РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ МЕТАНА НА Ni–Cu КАТАЛИЗАТОРАХ

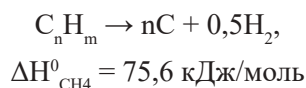
К. В. Малыхина, С. А. Шпакова, П. Б. Курмашов

Научный руководитель – к.т.н., П. Б. Курмашов

Новосибирский государственный технический университет

kristinamalykhina23@gmail.com

В настоящее время переработка легких углеводородов является одной из главных экологических проблем для нефтедобывающих, нефтеперерабатывающих и нефтехимических отраслей. Эффективное использование этой технологии может снизить затраты на добычу нефти за счет получения дополнительных вторичных продуктов реакции, таких как водород и наноструктурированный углерод [1]. Этот процесс описывается реакцией



Данный процесс отличается тем, что он достаточно прост и не приводит к выделению оксидов углерода. Последний аспект очень важен для экологии.

Метод основан на процессе окисления-восстановления между определенными химическими веществами, такими как нитраты никеля, алюминия и меди (выступают в роли окислителей) и мочевины, щавелевой кислоты и сахарозы (выступают в роли восстановителей). Этот про-

цесс происходит в один этап путем нагревания порошковой смеси в муфельной печи при определенной температуре, в результате чего образуются концентрированные гели и запускается процесс горения.

Метод горения растворов отличается низкими трудозатратами и высокой экономической эффективностью. Он основан на окислительно-восстановительной реакции между нитратами никеля, алюминия, меди в виде окислителей и мочевиной, щавелевой кислотой, сахарозой в виде восстановителей.

Синтезированные образцы катализатора 45Ni-45Cu/10Al₂O₃ были исследованы в лабораторном кварцевом реакторе. По результатам каталитических реакций был определен оптимальный восстановитель, который, который обеспечивает максимальную каталитическую активность катализатора в реакции разложения метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код 24-29-00661).

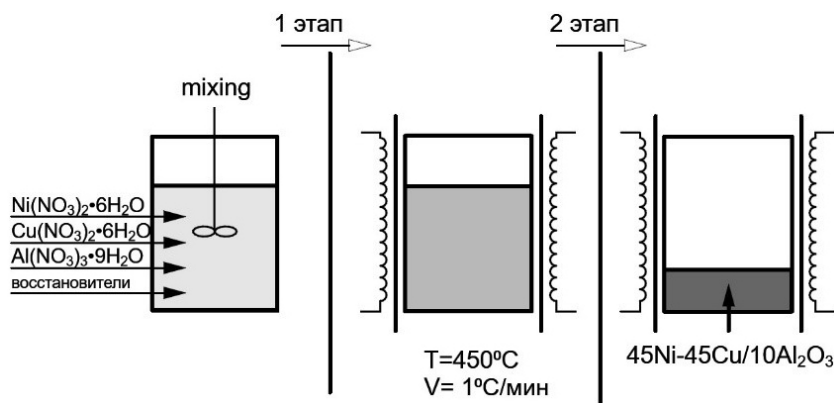


Рис. 1. Схема получения катализатора методом горения растворов (solution combustion synthesis)

Список литературы

1. Kuvshinov D.G., Kurmashov P.B., Bannov A.G., Popov M.V., Kuvshinov G.G. Synthesis of Ni-based catalysts by hexamethylenetetramine-nitrates solution combustion method for co-production of hydrogen and nanofibrous

carbon from methane // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2019. – Vol. 44. – Iss. 31. – P. 16271–16286. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.179.

ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Е. Э. Манапова, Л. С. Потапенко, Е. Е. Вильгельм
Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30
eem20@tpu.ru

В настоящее время в мире производится огромное количество изделий из пластика. Ежегодно количество производимого пластика растет, следовательно, количество отходов также увеличивается, а их «захоронение» является экологической проблемой. В промышленности и быту основным отходом является полиэтилентерефталат (ПЭТ) [1].

В технологии переработки вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ) существует три основных принципа: термический, механический и химический [2]. Наибольшее распространение получил механический способ, который является относительно простым в технологическом плане и позволяет перерабатывать большие объемы полимерных флексов. Однако этот способ не подходит для переработки наполненных и загрязненных полимерных отходов, а также приводит к образованию микропластика. Химический способ является наиболее перспективным направлением, хотя и требует существенных экономических затрат, но также позволяет получать продукты с добавленной экономической стоимостью и является более экологичным. Его преимущество заключается в том, что возможно перерабатывать как загрязненный пластик, так и композитные материалы и вторичные флексы, которые нельзя использовать в пищевой промышленности. Кроме того, при переработке композитных материалов химическим способом появляется возможность использовать наполнители вторично.

Целью работы является исследование возможности химической переработки ВПЭТ, композиционных материалов полученных на его основе, а также загрязненных материалов, которые невозможно переработать другим способом. В

качестве предварительного способа химической переработки выбрали щелочной гидролиз вторичного ПЭТ и композитных материалов с выделением целевых продуктов – терефталевой кислоты (ТФК) и этиленгликоля, которые являются ценными сырьевыми компонентами. А также вторичные реакции для синтеза высокомаржинальных продуктов – эфиров терефталевой кислоты. В качестве объекта исследования использовали измельченные флексы вторичного ПЭТ.

ПЭТ-флексы загружали в реактор, снабженный обратным холодильником и мешалкой. В качестве щелочного агента использовали 10 %-ный водный раствор NaOH. Продолжительность гидролиза составляла 24 часа, при температурах от 20 °С до 100 °С. В ходе реакции происходит образование терефталата натрия и этиленгликоля, растворимых в воде. После завершения процесса, остаточный ПЭТ отделяли от реакционной смеси фильтрованием. Реакционный раствор подкисляли концентрированной H_2SO_4 с выделением ТФК в виде мелкодисперсного осадка, который отделяли вакуумным фильтрованием, промывали водой и сушили при температуре 105–110 °С до постоянной массы. Выделение этиленгликоля из фильтрата возможно с помощью вакуумной дистилляции. Схема реакции щелочного гидролиза представлена ниже.

Полученную терефталевую кислоту анализировали с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах образцов терефталевой кислоты присутствуют характеристические полосы поглощения: $=C-H$ (валентные колебания в области 3004 см^{-1}), $-C=O$ (валентные колебания в области 1682 см^{-1}) и ароматического кольца (область – $1502\text{--}1588\text{ см}^{-1}$). Анализ ИК-спек-

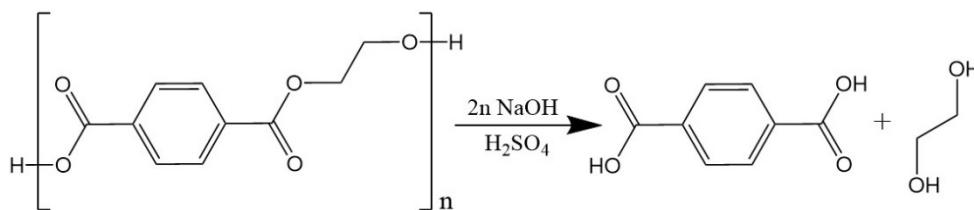


Схема 1

тров полученной кислоты показал хорошее совпадение с ИК-спектром терефталевой кислоты высокой чистоты. Выход терефталевой кислоты составил от 26 до 74 % на загруженное сырье в зависимости от температуры реакции. Степень деградации ПЭТ составила от 4 % при 20 °С до 58 % при 100 °С. Для полной деградации ПЭТ необходимо незначительное увеличение температуры и давления.

Список литературы

1. Valikili M.H. // *World Applied Sciences Journal*. – 2010. – Vol. 8. – P. 839–846.
2. Масленников А.Ю., НП «ВторПерсы» // www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=324, дата обращения 14.02.2024 г.

СИНТЕЗ НИКЕЛЬХРОМОВОГО КАТАЛИЗАТОРА МЕТОДОМ СВС ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ

А. Ю. Меледин, Т. Ю. Осадчая, К. А. Никитин, А. В. Афинеевский
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. А. В. Афинеевский

Ивановский государственный химико-технологический университет
osadchayaty@gmail.com

В настоящее время в многотоннажной промышленности всё больше внимания уделяется процессам каталитического гидрирования. Так, например, гидрирование кетонов является важнейшим процессом переработки ацетона. Для такого процесса необходимы никельхромовые катализаторы. Известные способы синтеза никельхромовых катализаторов обладают рядом недостатков. В связи с этим возникает необходимость в поиске новых методик синтеза никельхромового катализатора. Изучение подобных процессов способствует не только получению целевого продукта с высокой добавленной стоимостью, но и развитию каталитической промышленности в целом.

Большинство известных способов синтеза никельхромовых катализаторов основываются на методике соосаждения, которая имеет множество недостатков: большое количество промывочных вод, многостадийность, продолжительность синтеза.

В настоящей работе предложен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения никельхромового катализатора [1–7]. Сущность метода можно описать следующим образом. Берётся аммоний двуххромовокислый, селитра аммиачная, сахарная пудра, никель (II) азотнокислый 6-водный и гомогенизируются (диспергируются) керамическим способом, далее формируют цилиндр с помощью матрицы и поджигают. В результате

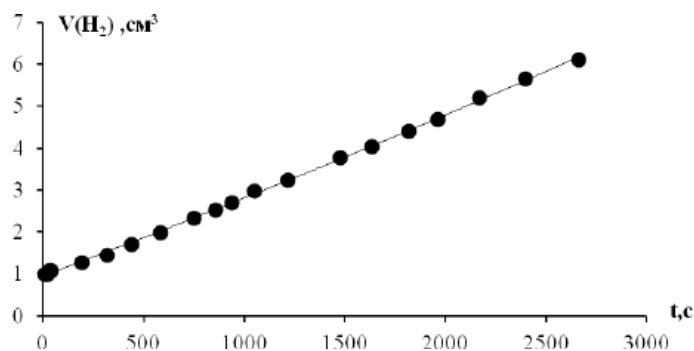


Рис. 1. Поглощение водорода в процессе гидрирования ацетона на $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$

получается прекурсор катализатора со следующим составом: $\text{NiO/Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$. Этот катализатор перед использованием восстанавливается стандартным способом газообразным водородом. Полученный катализатор обозначают следующим образом: $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$.

Для подтверждения каталитической активности $\text{Ni/Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}$ был проведён кинетический опыт (рис. 1), на примере гидрирование ацетона. На представленном слева рисунке видно, что объём поглощённого водорода стабильно

растёт во времени, что подтверждает работоспособность полученного катализатора в процессе жидкофазного гидрирования ацетона до изопропанола. Получение именно последнего подтверждено хроматографически.

Работа выполнена в рамках государственного задания на научно-исследовательские работы № FZZW-2024-0004). Теоретическая часть работы выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 24-23-00362.

Список литературы

1. Jayaraman S., Knio O.M., Mann A.B., Weihs T.P. // *J. Appl. Phys.* – 1999. – V. 86. – № 2. – P. 800–809.
2. Jayaraman S., Mann A.B., Reiss M., Weihs T.P., Knio O.M. // *Combust. Flame.* – 2001. – V. 124. – № 1–2. – P. 178–194.
3. Biswas A., Roy S.K., Gurumurthy K.R., Prabhu N., Banerjee S. // *Acta Mater.* – 2002. – V. 50. – № 4. – P. 757–773.
4. Аввакумов Е. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. – М. : Litres, 2022. – 342 с.
5. Mossino P. // *Ceramics International.* – 2004. – V. 30. – № 3. – P. 311–332.
6. Tavadze G.F., Shteinberg A. *Production of advanced materials by methods of self-propagating high-temperature synthesis.* – USA: Springer Science & Business Media, 2013. – 155 p.
7. Merzhanov A.G. // *J. Mater. Chem.* – 2004. – P. 14. – № 12. – P. 1779–1786.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

А. И. Наурусов, И. А. Богданов

Научный руководитель – ассистент ОХИ ИШПР ТПУ И. А. Богданов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
ain12@tpu.ru

Биодизельное топливо (БД), является альтернативой классического нефтяного дизельного топлива (ДТ). По химическому составу БД состоит из моноалкильных эфиров жирных кислот, которые получают реакцией переэтерификации при химическом взаимодействии растительного масла или животных жиров со спиртом [1].

Производство биотоплива из отработанного масла исключает конкуренцию топливного сектора с пищевым сектором экономики и помогает решить проблемы утилизации отходов.

В данной работе образцы биодизельного топлива были синтезированы из отработанного масла, полученного из ресторанов общественного питания г. Томск.

Методика синтеза БД используемая в работе: сырье (отработанное масло) массой 371,6 г было равномерно нагрето до 45,0 °С при помо-

щи мешалки и электроплиты. Катализатором для синтеза выступила гидроокись натрия массой 6,5 г (для образцов А и В) и 9,1 г. (для образца С). Катализатор был предварительно растворен в этиловом спирте массой 138,0 г. После достижения маслом требуемой температуры, в масло был введен спиртовой раствор катализатора, далее при стабилизации температуры было отмечено время начала синтеза. Продолжительность синтеза в данной работе составила 1 час [2].

По истечении времени синтеза в полученную смесь был добавлен глицерин массой 92,9 г. Полученная смесь была слита в делительную воронку для отстаивания в течение 24 часов. Спустя сутки верхняя выделившаяся фаза была отобрана в качестве целевой.

Далее из полученного целевого продукта с помощью роторного испарителя при температу-

ре 49,0 °С и под вакуумом в течении 1 часа был отогнан непрореагировавший этанол. Используя описанную методику, были получены образцы БД из 3-х различных образцов отработанного подсолнечного масла.

Выход топлива по маслу для образца А составил 97,4 % мас, образца В – 94,6 % мас, образца С – 48,9 % мас.

В таблице 1 представлены физико-химические характеристики полученных образцов БД и отработанных масел.

Рисунок 1 позволяет визуально сравнить полученные образцы.



Рис. 1. Визуальное сравнение полученных образцов

Из полученных результатов следует, что количество катализатора напрямую влияет на качество БД при его получении из отработанного масла. Отработанные масла обладают более кислой средой по сравнению с свежими маслами, что можно объяснить образованием жирных кислот из-за окисления растительного масла в ходе их использования.

Неудовлетворительные характеристики образцов А, В связаны с неполным превращением масла в этиловые эфиры жирных кислот, ввиду нейтрализации щелочного катализатора кислой средой.

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов

Образец	Плотность, г/см ³ , при 20 °С	Кинематическая вязкость, мм ² /с, при 20 °С
А	0,9210	53,044
В	0,9181	48,669
С	0,8826	8,7453
Сырье образца А	0,9206	84,971
Сырье образца В	0,9200	81,284
Сырье образца С	0,9200	88,353

Список литературы

1. Мазанов С.В. Изобарная теплоемкость реакционной смеси и технологические закономерности получения биодизельного топлива в суб- и сверхкритических флюидных условиях в проточном реакторе в присутствии гетерогенного катализатора: дис. на соискание канд. техн. наук: 01.04.14. – Казань : 2015. – 170 с.
2. Белозерова Н.Е., Соснина Д.В., Бальжанова А.Т., Богданов И.А., Киргина М.В. Исследование влияния параметров синтеза биодизельного топлива реакцией переэтерификации на выход и ключевые характеристики продукта // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – СПб., 2021. – С. 23–29.

РАЗРАБОТКА КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ОГНЕЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОТХОДА ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

У. А. Неганова

Научный руководитель – к.т.н., доцент А. Н. Гуменюк

ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет имени М. Т. Калашникова»
ghadess369@gmail.com

Вопросы энергосбережения и энергоэффективности во всех отраслях технической и технологической деятельности с каждым годом становятся всё более актуальными, при этом объем отходов промышленности неуклонно растет [1]. Одним из ключевых направлений в утилизации отходов техногенного происхождения является их применение в производстве строительных материалов. В строительном материаловедении широко распространено использование различного вида техногенных отходов в качестве альтернативного источника сырьевых компонентов [2].

Данное исследование направлено на разработку коррозионностойкого огнезащитного покрытия на основе отхода производства плавиковой кислоты в качестве наполнителя коррозионностойкого огнезащитного вспучивающегося покрытия.

Техногенный ангидрит по составу имеет сходство с двухводным гипсом и, соответственно, может использоваться как модификатор структуры и свойств различных композиционных материалов. Данный наполнитель в составе огнезащитной краски обеспечивает не только долговечность и огнестойкость, но и высокую

адгезию с минеральными поверхностями и экологичность.

В рецептуре разрабатываемого покрытия использовалось жидкое натриевое стекло, термостойкие активные компоненты, наполнитель и диспергатор (HLD8) для стабилизации дисперсной фазы в дисперсионной среде [3]. Составы разрабатываемого огнезащитного покрытия представлены в таблице 1.

Результаты испытаний на огнестойкость приведены в таблице 2.

Исходя из данных таблицы № 2 можно сделать вывод, что состав, содержащий в качестве термостойкой добавки перлит, обеспечивает наибольшую температурную изоляцию, нивелируя 66 % теплового воздействия, что равно пределу огнестойкости R60.

Результаты проведенных исследований, позволяют говорить о том, что полученное огнезащитное покрытие, обладает свойствами, необходимыми для применения в области пассивных средств огнезащиты. При внедрении в производство разработанной краски удастся утилизировать значительные объемы отходов фторангидрита, и преобразовать производство плавиковой кислоты в безотходное.

Таблица 1. Компонентный состав разрабатываемого покрытия

№	Фторангидрит, %	Жидкое стекло, %	Стекло-сферы, %	Диатомит, %	Перлит, %	HLD8, %
1	20	65	15	–	–	0,15
2	20	65	–	15	–	0,15
3	20	65	–	–	15	0,25

Таблица 2. Результаты испытаний на огнестойкость

№	t образца при огневом воздейств., °C	t за образцом при огневом воздейств., °C	Время огневого воздейств., с	Расстояние между образцом и пламенем, м
1	47,7	28	300	0,15
2	57,7	29,5	300	0,15
3	86	29	300	0,15

Список литературы

1. Барышников А.А., Горелов С.А., Мустафин Н.Ш. Анализ перспективных огнезащитных покрытий металлических конструкций // *Региональное развитие: электронный научно-практический журнал*. – 2016. – № 2 (14).
2. Шуклин С.Г., Клименко Е.Н., Кодолов В.И. Разработка огнезащитных вспучивающихся покрытий и моделей процессов, протекающих в них // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2001. – № 3. – С. 113–124.
3. Зарубина Л.П. Защита зданий, сооружений и конструкций от огня и шума. Материалы, технологии, инструменты и оборудование. – М.: Инфа-Инженерия. – 2015. – 336 с.
4. Боровик С.И., Трофимова Л.А. Анализ методик оценки влияния эксплуатационных факторов на огнезащитные покрытия для металлических конструкций // *Научные исследования: теория, методика и практика: материалы III Междунар. научно-практ. конф.* – Чебоксары, 2017. – С. 18–2018.
5. Страхов В.Л., Гаращенко А.Н. Огнезащита строительных конструкций: современные средства и методы оптимального проектирования // *Строительные материалы*. – 2002. – № 6. – С. 2–5.

ПРОИЗВОДСТВЕННАЯ ЦЕПОЧКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОТ ПРИМЕСЕЙ ТРИФТОРИДА БОРА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОНИКЕ: НАУЧНЫЙ АНАЛИЗ И ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

А. А. Огнева, М. И. Якубова

Научный руководитель – к.т.н., доцент кафедры ХИТМСЭ П. Б. Молоков

Северский технологический институт НИЯУ МИФИ

636036, г. Северск, Томской обл., пр. Коммунистический, 65

angelina.ogneva@mail.ru

Трифторид бора применяется в микроэлектронике, нефтепереработке и, являясь катализатором органического синтеза, используется в полимеризации органических веществ. В микроэлектронике BF_3 используется для диффузии бора в кремниевую подложку, чтобы создать слои для формирования полупроводниковых устройств (транзисторы, диоды); в качестве реактива для литографических процессов (создание масок, покрытий на поверхности чипов); эцеринг материалов (кремний или металлы), в процессе создания микросхем. Существует множество способов получения и очистки BF_3 , но не все являются эффективными с экономической точки зрения для внедрения в промышленность. Для обеспечения качественного продукта, который мог бы применяться в микроэлектронике (чистота $> 99\%$), необходимо выбрать оптимальную технологию, экономически целесообразную, применимую в различных условиях производства, безопасную для окружающей среды, здоровья.

Проведя анализ публикаций и патентов, рассмотрено несколько основных технологий получения и очистки трифторида бора в промышленности, изучены их недостатки и выбран оптимальный вариант технологии производства. Он включает в себя: получение BF_3 с помощью реакции тетрафторбората натрия с оксидом бора и концентрированной серной кислотой; и очистку, путем сорбции газа на фториде кальция в каскаде U-образных колонн. Данная технология адаптирована под производственный масштаб и имеет аппаратное оформление для каждой стадии. Для сорбционной колонны выполнен расчет и оформлена конструкторская документация. Составлены технологическая и аппаратная схемы данной технологии.

На стадии получения смешивают 30 кг NaBF_4 , 5 кг B_2O_3 и 30 л избытка H_2SO_4 , после чего реакционную смесь осторожно нагревают до начала выделения газов, доводят нагрев до температуры 180°C . В реакторе смешения остается растворимый в воде остаток, что облегчает

его очистку, ненужные продукты удаляются из реактора, к ним относится вода и NaHSO_4 .

Выделяющийся газ, объемом около 13 м^3 порционно проходит стадию охлаждения через холодильник, представляющий собой теплообменник, затем сорбционную трубку в виде колонны с оксидом бора, которая улавливает на себя такие газы, как водород, аммиак, оксиды серы и азота. Также B_2O_3 может сорбировать молекулярный кислород, но так как этот процесс обычно требует повышенной температуры, то оставшийся кислород будет отделяться на стадии очистки.

После этого трифторид бора конденсируется при -183°C в газовой ловушке, представляя собой теплообменную камеру, охлаждаемую жидким азотом. Сорбционная колонка с фторидом калия на выходе из аппарата служит для защиты от влаги воздуха. После этого, трифторид бора снова переходит в газообразное состояние, проходя через нагретый термостат. Выход продукта на стадии завершения процессов синтеза составляет 80 % от изначального количества BF_3 по реакции, то есть на стадию очистки отправляется 10 м^3 .

После стадии синтеза, газ проходит стадию очистки, его подвергают контакту с CaF_2 при $100\text{--}250^\circ\text{C}$ с образованием фторборатного комплекса. Оставшиеся O_2 и HF выводят из сорбционной колонны. После насыщения сорбен-

та, которое происходит после окончания перепада давления, производят десорбцию BF_3 при $350\text{--}500^\circ\text{C}$. Газ отправляется через компрессор напрямую в газовые баллоны для дальнейшего аналитического анализа на ИК-спектрометре или газовом хроматографе. Регенерированный CaF_2 используют в повторных циклах извлечения BF_3 . Степень улавливания BF_3 не менее 95–98 %, остаточное содержание бора в сорбенте 0,05–0,1 об. %. Процесс энергетически экономичен, исключена коррозия аппаратуры и плавление сорбента, потому что подобран подходящий под данные условия конструкционный материал, а температура плавления сорбента намного выше температуры десорбции, 1418°C . Полученные результаты технологических расчетов на первоначальном этапе показали возможность реализации данной технологии на практике.

По результатам проведенной работы, на докладе конференции будет раскрыта практическая сторона осуществления данной технологии на коммерческом предприятии. Будут приведены основные этапы производственной цепочки, включающие в себя процессы получения и очистки трифторида бора от примесей для получения чистого вещества с целевым содержанием продукта не менее 99,99 %. Кроме того, объяснена эффективность данной технологии относительно других имеющихся в мире на данный момент.

ПРЕОБРАЗОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ ОТХОДОВ В ВЫСОКОПРОВОДЯЩИЕ КОМПОЗИТЫ: СОЗДАНИЕ ГИБКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ ПОСРЕДСТВОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ АСФАЛЬТЕНОВ

И. Петров, Р. Родригес, Е. Францина, А. Гринько, Е. Шеремет
Научный руководитель – PhD, профессор ИШХБМТ Е. С. Шеремет

ФГАОУ ВО Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет
Россия, Томск, проспект Ленина, 30
iliaserpetrov@gmail.com

Для человечества нефть и ее производные являются основными источниками энергии. Несмотря на попытки перехода на экологически чистый транспорт, даже городская инфраструктура по-прежнему сильно зависит от топлива, не говоря уже о промышленности. В условиях стабильного роста добычи нефти, наблюдаемого с 2006 г. [1] остро встает вопрос переработки отходов нефтепродуктов, частью которых являются асфальтены (Asp) – высокомолекулярные

компоненты нефти. Создание технологии их переработки для дальнейшего использования давно обсуждается в научном сообществе [2, 3]. В данной работе мы демонстрируем новый метод лазерной обработки асфальтенов с образованием прочного высокопроводящего композита LAsp/PET и предлагаем его применение в электронике.

Полученные значения поверхностного сопротивления $(3,5 \pm 0,6) \text{ Ом/кв}$ при толщине ма-

териала в 20–30 мкм говорят о высокой проводимости материала на уровне 7000 См/м, что конкурирует с самыми высокими показателями проводимости для углеродных материалов [4]. Комплексный анализ спектров комбинационного рассеяния (Рисунок 1a,b) и ИК-спектроскопии, а так же результатов сканирующей электронной микроскопии (Рисунок 1c,d) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии подтверждает формирование композита. В ходе РФЭС выявлено красное смещение пика C–C после лазерной обработки, что в совокупности с увеличением доли свободных электронов (π – π^*) объясняет высокую проводимость материала. На дифрактограммах материала после лазерной обработки

наблюдается новый пик графита (002) в области $2\theta = 26^\circ$, что указывает на графитизацию поверхности.

На основе результатов предложены механизмы формирования высокопроводящей структуры LAsp/PET: карбонизация полимерной подложки с формированием проводящей матрицы, дегидрирование асфальтенов.

Учитывая все особенности получаемого материала, предложены его применения в гибкой электронике, а именно: датчик сгиба, электронагревательный элемент, электрохимический сенсор, суперконденсатор и дипольная антенна.

Работа выполнена в рамках проекта Приоритет 2030-НИП/ИЗ-007-375-2023.

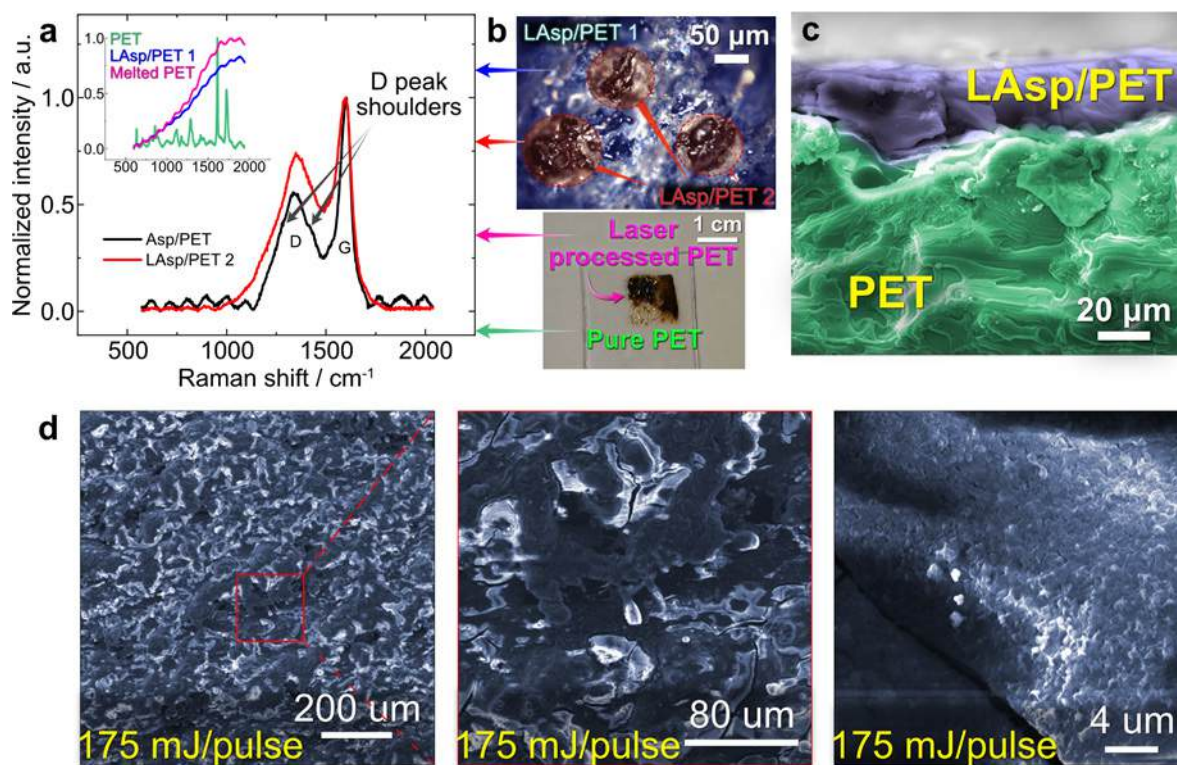


Рис. 1. Характеризация материала. а) КР-спектры, б) Оптические изображения, в) изображения СЭМ скола, д) СЭМ-изображения поверхности LAsp/PET

Список литературы

1. U.S. Field Production of Crude Oil (Thousand Barrels per Day) [Electronic resource]. – URL: <https://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=PET&s=MCRFPUS2&f=A> (accessed: 06.02.2024).
2. Saadi M.A.S.R. et al. Sustainable valorization of asphaltenes via flash joule heating // *Sci Adv.* – 2022. – Vol. 8. – № 46. – P. eadd3555.
3. Petrova Y.Y. et al. Investigation of the process and products of plasma treatment of asphaltenes // *Mater. Today Commun.* Elsevier BV. – 2022. – Vol. 33. – № 104669. – P. 104669.
4. Wang Y. et al. Reduced graphene oxide film with record-high conductivity and mobility // *Mater. Today*. Elsevier BV. – 2018. – Vol. 21. – № 2. – P. 186–192.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТНОГО КАТАЛИЗАТОРА $\text{Au/Cu}_2\text{O/TiO}_2$ ДЛЯ ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Д. А. Польских

Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. М. Н. Люлюкин

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

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5
pol.d.a@catalysis.ru

Одним из серьезных вызовов для современной промышленности является необходимость сокращения выбросов углекислого газа. Добиться этого можно не только изменением процесса производства, но и путем возвращения выделяющегося углекислого газа обратно в производство в виде органических соединений. Однако проводить преобразование CO_2 в органические соединения необходимо с использованием методов, не приводящих к увеличению выбросов CO_2 из-за производства энергии для его реализации. Этим методом может стать фотоэлектрокаталитическое восстановление углекислого газа, которое позволяет использовать возобновляемые источники энергии.

Упрощенно фотоэлектрокаталитическое восстановление на полупроводниковом катализаторе можно описать в три стадии: на первой стадии происходит фотостимулированное разделение зарядов в полупроводнике (катализаторе) при котором электрон из валентной зоны попадает в зону проводимости, на второй стадии электрон с анода переходит на фотокатод, заполняя образовавшуюся вакансию электрона в валентной зоне катализатора, после чего на аноде происходит полуреакция окисления, а на катоде – восстановления, при этом потенциал восстанавливающего электрона равен потенциалу зоны проводимости полупроводника.

Лимитирующей стадией в процессе восстановления CO_2 является присоединение первого электрона к этой молекуле, то есть создание анионрадикала CO_2^- . Стандартный электродный потенциал этой элементарной полуреакции равен $-1,9$ В. Столь высокий потенциал элементарной стадии восстановления означает необходимость использования полупроводников с высоким по энергии положением зоны проводимости для преодоления активационного барьера реакции. В качестве такого катализатора может выступать

оксид меди (I) – Cu_2O – обладающий потенциалом валентной зоны в $-1,3$ В [1], что позволит генерировать активированные комплексы на поверхности катализатора с достаточной скоростью.

Однако у этого катализатора помимо преимуществ есть и проблема, вызванная неустойчивостью промежуточной степени окисления меди, что приводит к фотокоррозии – разложению вещества под действием своих фотогенерированных электрон-дырочных пар. Для устранения этой проблемы необходимо обеспечить перераспределение фотогенерированных зарядов. В этом может помочь создание гетероструктуры с другим полупроводником – диоксидом титана, который также будет взаимодействовать со светом, заполняя при этом своими фотоэлектронами дефицит электронов в валентной зоне Cu_2O . А также нанесение золота, которое обеспечит отвод фотоэлектронов с Cu_2O в свой объем и будет эффективно проводить восстановление углекислого газа на своей поверхности.

Для реализации описанного подхода, в работе был проведен синтез оксида меди (I), его характеристика посредством физических и фотоэлектрохимических (измерение фототока и потенциала плоской зоны) методов, из чего был сделан выбор оптимальных условий синтеза катализатора с гетеропереходом. Были синтезированы композитные фотокатализаторы $\text{Cu}_2\text{O/TiO}_2$ с различным содержанием Cu_2O , проведена их характеристика и выбраны оптимальные соотношения компонентов в катализаторе. Композиция с оптимальным соотношением веществ дальше была использована в синтезе с нанесением золота, после чего охарактеризована набором методов и испытана в реакции фотоэлектрокаталитического восстановления углекислого газа. Полученные результаты указывают на перспективность применяемого подхода и возможности

дальнейшего повышения скорости процесса за счет использования катализаторов с высокой энергией зоны проводимости. Модифицирова-

ние благородными металлами приводит к повышению эффективности использования света при проведении реакции восстановления.

Список литературы

1. Ho W., Tay Q., Qi H., Huang Z., Li J., Chen Z. // *Molecules*. – 2017. – 22. – 4. – P. 677.

ПОДБОР ГЛИНОЗЕМИСТОГО СЫРЬЯ И ПЛАСТИФИКАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТРИЦЫ БЕТОННОЙ СМЕСИ В ПРОИЗВОДСТВЕ КРУПНОФОРМАТНЫХ КОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ ПОВЫШЕННОЙ ПЛОТНОСТИ

А. М. Поскотинова^{1,2}, А. Л. Галганова², К. И. Иконников²
Научный руководитель – к.т.н., доцент Д. И. Вершинин¹

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
125047, Россия, Москва, Миусская пл., 9

²ООО «Научно-технический центр «Бакор»
108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17
poskotinovaceram@mail.ru

Крупноформатные корундовые огнеупоры повышенной плотности используются для футеровки высокотемпературных агрегатов. Одним из методов получения изделий является вибрационное формование из тиксотропной бетонной массы, состоящей из зерен заполнителя и тонкодисперсной связки [1, 2]. В качестве связки используют глиноземистый шликер, который оказывает решающее влияние на удобоукладываемость и литейные свойства бетонной массы [3]. Цель работы – получение высокоглиноземистой суспензии с удовлетворительной текучестью при наибольшем содержании твердой фазы для изготовления огнеупоров. В работе проводили анализ реологических свойств шликеров на основе глиноземистого сырья различных марок, а также подбирали дефлокулирующую добавку.

Исходное сырье представлено глиноземами марок: ГРТ, Smalox A BM и CL370. Определение площади удельной поверхности исходных порошков $S_{уд}$ и исследование морфологии частиц с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выполнены в ООО «НТИЦ «Бакор». Шликеры готовили перемешиванием в валковой мельнице в течение 20 мин. Реологические свойства суспензий исследовали на вискозиметре ВЗ-246. По результатам измерения $S_{уд}$ глинозема Smalox A BM составляет 9225 г/см², CL370 –

8793 г/см², а ГРТ – 12941 г/см². Микроструктура порошков показана на рис. 1.

Высокодисперсные частицы глинозема ГРТ (рис. 1, в) склонны к образованию агрегатов с размером до 30 мкм, что в дальнейшем может негативно сказаться на распределении спекающей и разжижающей добавок. Порошки Smalox A BM (рис.1, а) и CL370 (рис.1, б) представлены частицами неправильной формы размером ≤ 10 мкм, однако в порошке Smalox A BM также присутствуют частицы, размер которых ≤ 1 мкм, в то время как для CL370 характерно наличие большого количества частиц размером 1–5 мкм.

Графики времени истечения шликера от влажности представлены на рис. 2. Суспензия на основе глинозема Smalox A BM имеет меньшее время истечения, а, соответственно, меньшую вязкость, при большем содержании твердой фазы. Далее в суспензию на основе Smalox A BM вводили пластификаторы – полиакрилатные (Клеон РА, Клеон SP36), полиэтиленгликолевые (Castament FS 10) и поликарбоксилатные (Кратасол FC), в количестве 0,05–0,5 мас. %.

Зависимость времени истечения шликера от концентрации добавок при постоянной влажности шликеров (20 %) представлена на рис. 3. Шликер, содержащий Кратасол FC, на основе поликарбоксилатного эфира при прочих равных имеет меньшее время истечения, следовательно, этот пластификатор позволяет повысить

текучесть шликера наиболее эффективно. Проанализировав зависимость времени истечения шликера от влажности при концентрации добавки Кратасол FC 0,2 мас. %, установили, что удовлетворительная текучесть достигается при влажности 17 %.

Установлено, что использование глинозема Smalox A BM позволяет получить суспензию с

минимальной вязкостью при максимальном содержании твердой фазы. Введение 0,2 мас. % добавки Кратасол FC позволяет уменьшить влажность шликера с 20 до 17 %. Полученный шликер перспективен для приготовления бетонных масс в технологии получения крупноформатных огнеупоров.

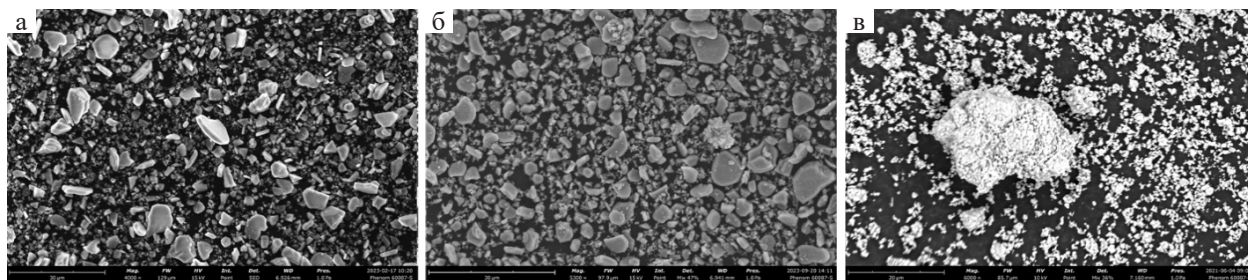


Рис. 1. Характеризация материала. а) КР-спектры, б) Оптические изображения, с) изображения СЭМ скола, д) СЭМ-изображения поверхности LAsp/PET

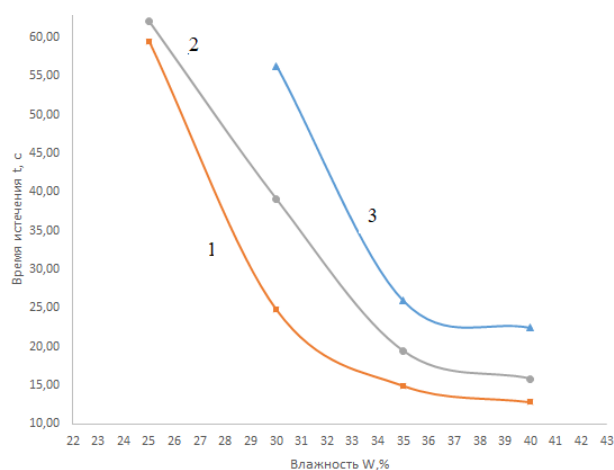


Рис. 2. Время истечения шликера на основе 1 – Smalox A BM, 2 – CL370, 3 – ГРТ от влажности

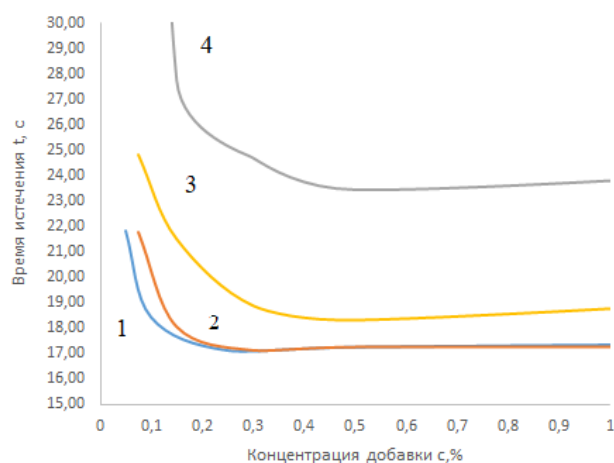


Рис. 3. Время истечения шликера от концентрации пластификатора 1 – Кратасол FC, 2 – Клеон PA, 3 – Клеон SP36, 4 – Castament FS10

Список литературы

1. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. – М. : Металлургия. – 1983. – 176 с.
2. Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров: учебное пособие. – М. : Интермет Инжиниринг. – 2007. – 752 с.
3. Трубицын М.А., Лисняк В.В., Фурда Л.В. Дефлокуляция высокоглиноземистых матричных систем добавками поликарбоксилатных эфиров // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 7. – С. 91–100.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Л. С. Потапенко, Е. Е. Вильгельм, Е. Э. Манапова

Научный руководитель – к.х.н., доцент А. А. Троян

ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

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

lsp5@tpu.ru

Согласно введению «расширенной ответственности производителя» (РОП), с 2025 года производители пластиковой упаковки будут должны переработать 55 % упаковки, находящейся в обращении, а с 2027 года – все 100 %.

Целью данной работы является разработка способов переработки вторичного полиэтилентерефталата (ПЭТ), которые позволят получить материалы с добавленной стоимостью, чтобы переработка была не только исполнением обязательств, но и способом получения прибыли.

Получаемый из бутылок ПЭТ легко поддается переработке, так как после формования при нагревании его свойства меняются незначительно. Существует несколько направлений переработки полимерных материалов [1]:

Энергетический способ – получение энергии посредством сжигания. Теплотворная способность 2 тонн пластиковых отходов упаковки эквивалентна теплотворной способности 1 тонне нефти (теплотворная способность ПЭТ – 22700 кДж/кг, нефти 46600 кДж/кг).

Механический способ – переработка пленок, лент, волокон, пустотелых изделий в однородный с хорошей сыпучестью регранулят.

Химический способ – гидролиз, обработка в кислой или щелочной среде с выходом терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Одним из способов получения конкурентно-способных материалов из вторичных полимеров является получение композитных материалов на их основе. В данной работе как дисперсный наполнитель использовался зольный концентрат, в качестве волокнистого наполнителя – рубленое стекловолокно. Были приготовлены композиции с вторичным ПЭТ со следующим содержанием наполнителя – 5, 10, 15 %.

Диапазон температур 220–240 °С является лучшим для центральной зоны экструдера, оптимальная скорость вращения шнека это 50–60 об/мин. Перед загрузкой в аппарат хлопья из ПЭТ измельчали и сушили для предотвращения разрушения материала под действием воды.

Полученные гранулы использовали для приготовления материала в виде плиток на лабораторной пресс-машине.

Параметры прессования:

- Температура: 240–260 °С
- Давление: 0,5 т (5 кгс/см²)
- Время выдержки: 12 мин.

С использованием лазера были получены образцы из композитного материала в виде лопаток длиной 7 см и шириной 1,5 см и определены прочностные характеристики материала. Свойства полученных образцов представлены в табл. 1–2.

Таблица 1. Эксплуатационные характеристики композиции (наполнитель – зольный концентрат)

Наименование показателя	ПЭТ первичный	Содержание наполнителя, %			
		0	5	10	15
Ударная вязкость, $a_{\text{уд}}$, кДж/м ²	5–8	2,0	3,2	3,8	3,5
Прочность при изгибе, МПа	85–100	42,8	53	62	58
Прочность при растяжении, МПа	30–45	32	34	38	36

Таблица 2. Эксплуатационные характеристики композиции (наполнитель – стекловолокно)

Наименование показателя	ПЭТ первичный	Содержание наполнителя, %			
		0	5	10	15
Ударная вязкость, $a_{\text{уд}}$, кДж/м ²	5–8	2,0	4,3	4,7	5,1
Прочность при изгибе, МПа	85–100	42,8	58	67	63
Прочность при растяжении, МПа	30–45	32	45	49	48

Введение во вторичный ПЭТ дисперсного и волокнистых наполнителей приводит к существенному увеличению прочностных свойств композиций. Увеличение содержания наполнителя до 10 % практически во всех случаях при-

водит к максимальным показателям. Во всех случаях наполненный материал обладает улучшенными свойствами и в некоторых случаях имеет показатели близкие к первичному ПЭТ.

Список литературы

1. Масленников А.Ю. Способы переработки отходов ПЭТ. – <https://www.waste.ru/modules/section/item.php?itemid=324&ysclid=lskaw7pkt0996652386>, дата обращения 14.02.2024 г.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРЯМОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

М. М. Селиванова, С. С. Смирнова, А. В. Курочкин
Научный руководитель – к.х.н., доцент Е. Б. Маркова

Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы
факультет физико-математических и естественных наук
Россия, Москва
mselivanova744@gmail.com

Пропилен – это одно из важнейших химических веществ, которое на сегодняшний день имеет большое значение в полимерной и химической областях. Увеличение численности населения может привести к такому феномену, как «Propylene gap» [1], то есть спрос на пропилен будет больше, чем его производство. Именно поэтому разработка и синтез новых катализаторов для производства пропилена является стратегически важной задачей.

На сегодняшний день подавляющую часть всего пропилена получают с помощью парового и каталитического крекинга, однако в данных процессах пропилен не является целевым продуктом и не всегда обладает достаточной химической чистотой.

Дегидрирование пропана – является основной технологией, целевым продуктом которого является пропилен. Данный процесс составляет 22 % от всего производства пропилена и к 2027 году может возрасти до 32 % [2]. В настоящее время актуальными катализаторами для дегидрирования пропана являются платина и оксиды переходных металлов [3], однако они имеют ряд своих недостатков, таких как дороговизна или токсичность.

В данной работе нами были синтезированы и проанализированы физико-химический и каталитические свойства полиметаллических

(La–Gd)₂Zr₂O₇ и сложнооксидных Ln₂Zr₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd). Исследуемые образцы были синтезированы методом обратного осаждения, который заключается в одновременном осаждении Ln(NO₃)₃•H₂O водным аммиаком. Данный метод обеспечивает чистые кристаллические порошки и однородный состав.

Нами было установлено, что полиметаллические катализаторы повышают селективность по этилену на 40 %, но в то же время понижает по пропилену относительно сложнооксидных цирканатов для реакции, протекающей при 700 К. Также отметим, что при использовании полиметаллических катализаторов на графике зависимости наблюдается максимум (рис. 1, 2) при 700 К. Это можно объяснить возникновением дополнительных дефектов, по сравнению со сложнооксидными системами: каталитическим центром в процессе дегидрирования выступает система Ln–O–Zr и в случае полиметаллических систем в позиции Ln находятся сразу пять элементов разного размера, что вызывает образование дефектов.

Также были исследованы кислотные свойства полученных катализаторов методом адсорбции пиридина и установлено влияние увеличения числа кислотных центров на селективность (рис. 3, 4).

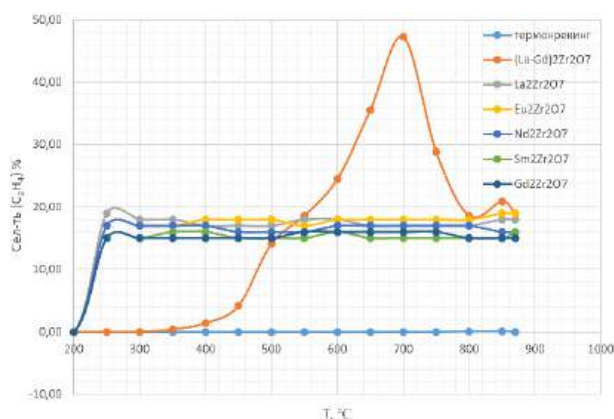


Рис. 1. Зависимость селективности по этилену от температуры для исследованных катализаторов

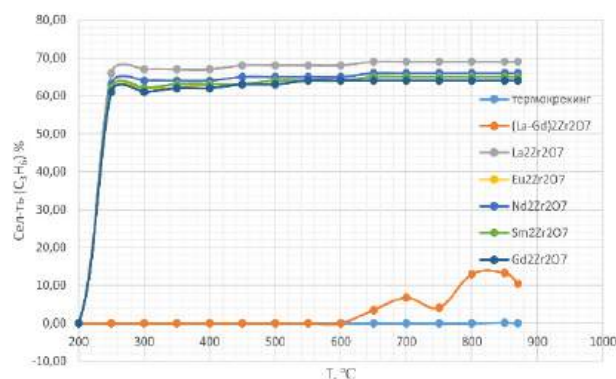


Рис. 2. Зависимость селективности по пропилену от температуры для исследованных катализаторов

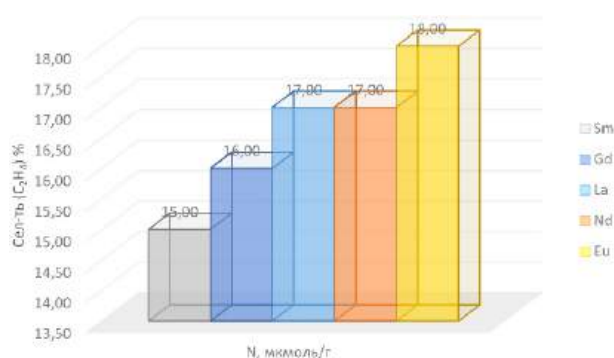


Рис. 3. Зависимость селективности по этилену от кислотности исследуемых образцов

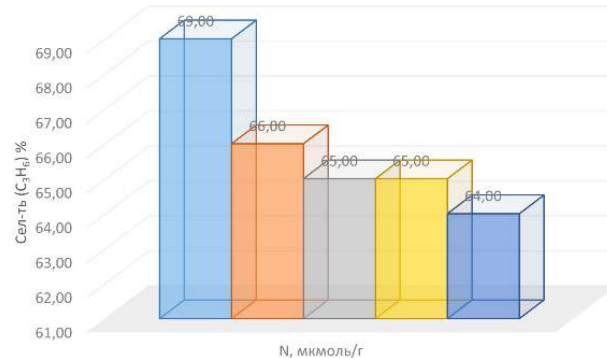


Рис. 4. Зависимость селективности по пропилену от кислотности исследуемых образцов

Список литературы

1. Miao R.Q. et al. Activated carbon-boosted BiOI in CO₂ adsorption and electron transfer for photothermally catalyzed CO₂ oxidative dehydrogenation of propane // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – V. 481. – P. 148293.
2. Marsh M., Wery J. On-purpose propylene production // *Digital Refining*. – 2019.
3. Zuo C., Su Q. Research Progress on Propylene Preparation by Propane Dehydrogenation // *Molecules*. – 2023. – V. 28. – № 8. – P. 3594.

ОСЦИЛЛЯЦИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВОВ НА ОСНОВЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И СШИВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ВЫРАВНИВАНИЯ ПРОФИЛЯ ПРИЕМИСТОСТИ

Н. Д. Смирнов

Научный руководитель – к.т.н., доцент К. А. Потешкина

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

Россия, Москва

SmirnovNikitaDm@yandex.ru

В связи с ростом обводненности скважинной продукции актуальным является поиск и исследование различных составов, которые способствуют снижению обводненности и увеличению эффективности заводнения за счет повышения коэффициента охвата [1]. Одним из вариантов могут быть составы на основе хими-

чески модифицированного нативного сырья, в частности различные эфиры целлюлозы. Однако, ввиду широкого ассортимента реагентов, основной проблемой остается подбор композиции «полимер-сшивающий агент» для конкретных условий и изучения ее свойств [2–3].

Целью данной работы являлось изучение характера поведения различных систем на основе эфиров целлюлозы в условиях высокой температуры с последующим подбором оптимальных концентраций композиции для выравнивания профиля приемистости.

Исследовались следующие марки эфиров целлюлозы отечественного производства: КМЦ-800, КМЦ-1000 «Стандарт», ПАЦ-ВВ. В качестве сшивающего агента использовались соединения, содержащие ионы хрома, такие как ацетат хрома и феррохромлигносульфонат (ФХЛС).

Для изучения характера поведения вышеописанных систем проводились осцилляционные исследования с использованием ротационного вискозиметра Anton Paar MCR 72 и цилиндрической измерительной системы СС39. Анализируемые составы нагревались до 87 °С и термостатировались в течение 1 часа. В процессе нагрева и термостатирования проводились осцилляци-

онные испытания при частоте 1 Гц и 5 % амплитуде. Результаты осцилляционного теста представлены на рисунке 1.

По полученным данным видно, что гелеобразование систем с ацетатом хрома происходит на стадии нагрева в течение 20 минут, а при термостатировании происходит полная сшивка, о чем свидетельствует прекращение роста значений модулей упругости. Для систем на основе ФХЛС можно отметить, что гелеобразование систем происходит значительно позже, чем с ацетатом хрома, однако, при этом полной сшивки за все время проведения испытания не происходит.

Полученные результаты показывают, что составы на основе эфиров целлюлозы и ФХЛС при заданных условиях не сформировали трехмерную структуру. При этом стоит отметить, что показатель модуля упругости имел тенденции к дальнейшему росту, что свидетельствует о происходящем процессе гелеобразования.

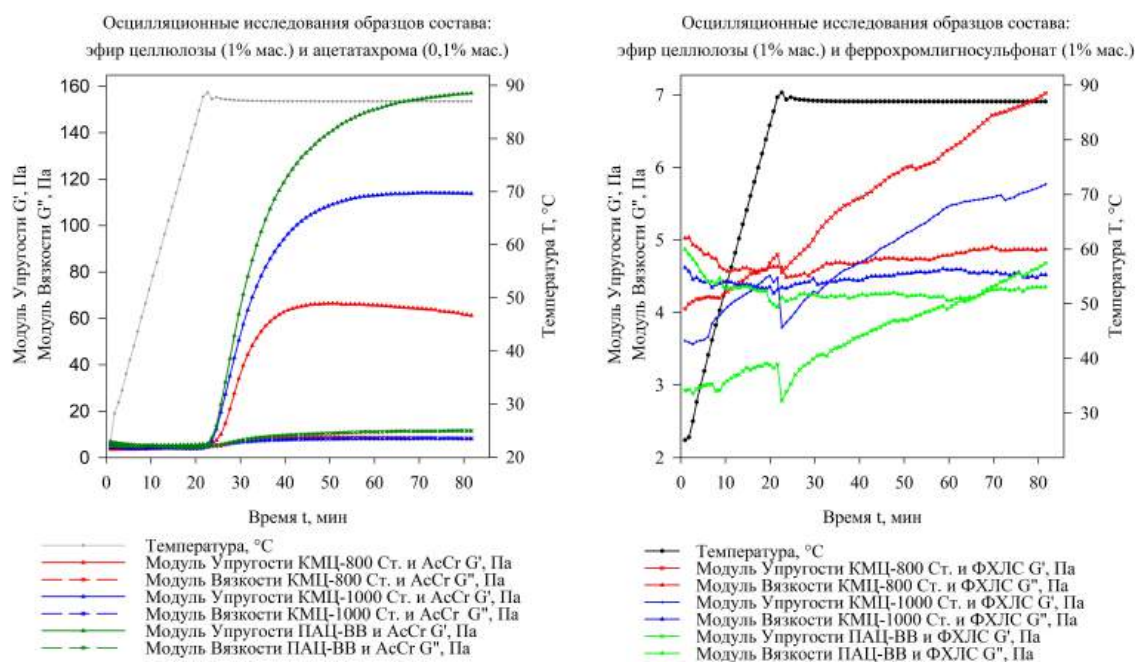


Рис. 1. Результаты осцилляционного теста составов на основе эфиров целлюлозы с сшивающими агентами

Список литературы

1. Щербакова К.О. // Известия высших учебных заведений. Геология и разведка. – 2022. – № 6. – С. 29–38.
2. Телин А.Г., Сингизова В.Х., Силин М.А., Гаевой Е.Г., Селимов Ф.А. // Методы увеличения нефтеотдачи трудноизвлекаемых запасов. Проблемы и решения. – 2000. – Вып. II. – С. 47–52.
3. Захаров В.П., Исмаилов Т.А., Телин А.Г., Силин М.А. Нефтепромысловая химия. Регулирование фильтрационных потоков водоизолирующими технологиями при разработке нефтяных месторождений. – М. : РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2011. – 261 с.

АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ СТАДИИ ОКИСЛЕНИЯ КУМОЛА ДЕЙСТВУЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА ФЕНОЛА И АЦЕТОНА

М. Ю. Турецкий¹, Ф. В. Рыжков²
Научный руководитель – к.х.н., с.н.с. В. К. Миллер^{1,2}

¹РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина

²ООО «РН-ЦИР»
turetskiy.mick@gmail.com

Совместное производство фенола и ацетона кумольным методом известно уже более полувека. Селективность стадии окисления кумола является характеристикой чистоты процесса и эффективности производства в целом [1, 2].

Из литературных данных известно, что окислению при более высоких температурах соответствует более низкая селективность по гидропероксиду кумола, однако влияние температурного профиля колонн окисления на селективность малоизучено.

Нами проанализированы данные работы установки за три года, из которых, были выбраны периоды безостановочной работы в оптимальном (48 дней) и неоптимальном (58 дней) режимах.

Поиск возможных зависимостей проведен с помощью определения корреляции Пирсона (r-Pearson) [3]. Для каждой выборки оптимального режима работы по рассчитанным коэф-

фициентам проведена оценка Т-статистики, которая показала, что корреляция является статистически значимой. Анализ Т-статистики неоптимального режима работы показал отсутствие такой корреляции. Коэффициенты корреляции режима работы приведены в таблице 1.

Таким образом, подтверждено наличие умеренной корреляции между температурой окисления и селективностью процесса при оптимальном технологическом режиме и снижение корреляции при неоптимальном режиме. Наличие корреляции может быть предложено в качестве меры оптимальности при корректировке режима.

Анализ позволил выявить наиболее предпочтительный температурный режим секций колонн окисления кумола производства фенола и ацетона, внедрение которого позволит достичь повышения селективности окисления на 3–4 %.

Таблица 1. Результаты расчета коэффициентов корреляции «температура верхних секций колонн окисления – селективность окисления в гидропероксид кумола» по Пирсону для двух режимов работы узла окисления

Показатель	Номер колонны					
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6
Оптимальный режим работы						
r-Pearson – выборка № 1	–0,56	–0,45	–0,51	–0,46	–0,69	–0,61
Т-статистика	4,497	3,374	3,876	3,463	6,286	5,049
Неоптимальный режим работы						
r-Pearson – выборка № 2	–	0,07	0,06	0,11	–0,05	–0,33
Т-статистика	–	0,551	0,450	0,804	0,355	2,623

Примечание: t-критерий для выборки № 1 – 1,680, для выборки № 2 – 1,673. Условие значимости: Т-статистика > t-критерия.

Список литературы

1. Закошанский В.М. Фенол и ацетон: анализ технологий, кинетики и механизма основных реакций. – СПб : Химиздат, 2009. – 605 с.
2. Кружалов Б.Д., Голованенко Б.Н. Совместное получение фенола и ацетона. – М. : Госхимиздат, 1964. – 200 с.
3. Фёрстер Р., Рёнц Б. Методы корреляционного и регрессионного анализа. – М. : Финансы и статистика, 1983. – 304 с.

АНАЛИЗ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ВНЕДРЕНИЯ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ УЗЛА СИНТЕЗА N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА В МАЛОМАСШТАБНЫХ ПРОИЗВОДСТВАХ

Р. Р. Хамзин

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

г. Томск, проспект Ленина, 43

rrh11@tpu.ru

На сегодняшний день, в условия недостатка промышленных товаров, связанного с внешними политическими условиями, создание технологий и производств, направленных на импортозамещение, является крайне актуальным направлением развития экономики.

N-метилпирролидон представляет собой уникальное вещество, широко используемое в области селективной очистки различных продуктов [1]. Сильное удорожание на рынке сбыта N метилпирролидона связано с тем, что на сегодняшний день отсутствует в России производство данного растворителя. Поэтому создание технологии производства данного продукта представляет интерес в рамках малотоннажных продуктов органического синтеза.

На сегодняшний день в мире существует несколько способов получения N-метилпирролидона. В первую очередь следует отметить классический способ получения по синтезу Реппе. Технология включает в себя образование ацетилена через взаимодействие карбида кальция с водой, а затем его реакцию с формальдегидом для образования 1,4-бутиндиола. 1,4-Бутиндиол затем гидрируется до 1,4 бутандиола, который затем дегидроциклизуется до γ -бутиролактона. Последний взаимодействует с метиламином, образуя N-метилпирролидон. В целом, данный способ отличает высокая чистота продукта, высокий выход и возможность масштабирования процесса. Однако, в рамках современных производств, есть ряд недостатков, которые не позволяют данному способу соответствовать экологической составляющей. Реагенты и промежуточные продукты, используемые в процессе, могут быть токсичными и опасными для здоровья и окружающей среды. Кроме того, процесс синтеза Реппе является энергоемким и может требовать большого количества энергии, что может быть экономически затратным.

На протяжении развития технологии синтеза N-метилпирролидона постоянно рассма-

триваются альтернативные способы получения. Как правило все они сводятся в альтернативным способам получения γ -бутиролактона, который дальше взаимодействует с метиламином [2].

При разработке технологии немаловажным фактором является наличие сырьевой базы, поскольку затраты на сырье могут составлять до 60 % себестоимости продукта. В связи с тем, что на российском рынке с 2022 начали производить малеиновый ангидрид, альтернативная технология получения с его использованием N-метилпирролидона становится привлекательной.

Процесс получения N-метилпирролидона в промышленности включает несколько стадий: образование дибутилмалеата, гидрирование до γ -бутиролактона и взаимодействие с метиламином.

Использование селективных катализаторов, подбор необходимых условий позволяет две из трех стадий синтеза проводить с селективностью и степенью превращения близких к единице. В одной стадии проходит образование побочного продукта, который при очистке также может быть использован в качестве сырья для получения других маргинальных продуктов. Несмотря на доступность и простоту данного способа производства N-метилпирролидона, метод имеет и недостатки, связанные высокими технологическими издержками в области нагрева, разделения и очистки полученных продуктов.

Процесс получения N-метилпирролидона из малеинового ангидрида является эффективным и экономически целесообразным, при этом он хорошо подходит для создания малых промышленных производств. Таким образом, выбор метода получения N-метилпирролидона в промышленности зависит от различных факторов, таких как доступность и стоимость сырьевых материалов, технологические возможности и экономическая целесообразность.

В рамках данной работы был выполнен выбор технологии на основании критического об-

зора существующих способов получения N-метилпирролидона, подбор и расчет оборудования, оптимизация тепловых расходов, а также предварительная оценка расходных коэффициентов и инвестиционной привлекательности. В ходе

работы проведен оценочный расчет сроков окупаемости проекта, учтены капитальные затраты на оборудование, на амортизацию, операционные затраты на сырье, расходные материалы, на энергию, на обслуживающий персонал.

Список литературы

1. Ягушев Р.Г., Сайфулин Н.Р. Применение N-Метилпирролидона в процессе селективной очистки масел. – Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 1996. – 92 с.
2. Гайле А.А., Залищевский Г.Д. N-Метилпирролидон. Получение, свойства и применение в качестве селективного растворителя. – СПб. : ХИМИЗДАТ, 2005. – 703 с.

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ROMP ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ НЕФТЕГАЗОХИМИИ И ПРИРОДНЫХ ТЕРПЕНОВ

У. Ю. Шабанова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Л. С. Сорока

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
г. Томск, проспект Ленина, 43
uys1@tpu.ru

В современном обществе все больше обращают внимание на усовершенствование химических процессов в сторону снижения затрат на производство, уменьшение побочных продуктов, экономии энергии и т. д. Одной из часто встречающихся проблем на современном производстве является утилизация побочных продуктов различных нефтегазохимических процессов. Одним из способов утилизации жидких отходов является, например, смешение их между собой с последующей реализацией в качестве топлива. Зачастую при этом происходит и сжигание ценного сырья, которое может быть вовлечено в дальнейший передел продуктов органического синтеза.

Цель данной работы заключается в получение мономеров для ROMP полимеризации на основе извлеченных из побочных продуктов пиролиза цикlopentadiенов (дициклопентадиенов) и природных терпенов, полученных из растительного возобновляемого сырья. Использование современных технологий для полимеризации синтезированных мономеров, позволяет получать различные композиционные материалы с уникальными свойствами.

Для проведения синтеза, в качестве терпена выбран α -мирцен, в структуре которого присутствует несколько двойных связей, что позволяет значительно расширить возможности использо-

вания полученных мономеров в синтезе функциональных материалов.

Реакцию получения мономера проводили *in situ*. Для этого в двугорлую круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, загружали дициклопентадиен в количестве, необходимом для эквимолярного образования цикlopentадина относительно загруженного в синтез α -мирцена. Синтез проводили до момента исчезновения α -мирцена, за ходом реакции следили с помощью тонкослойной хроматографии. Продукты синтеза представляли собой вязкую желтую массу с приятным запахом. После окончания синтеза реакционную смесь охлаждали, извлекали из реакционной колбы и исследовали с использованием ИК- и ГХМС-спектроскопии.

Проведено исследование полученной реакционной массы посредством ГХМС. По результатам анализа выявлено, что несмотря на отсутствие α -мирцена по результатам ТСХ, в реакционной смеси остались исходные реагенты не вступившие в химическое взаимодействие. Кроме того, в реакционной смеси присутствуют соединения как с одним норборненовым кольцом в структуре, так и соединения, содержащие в своей структуре два норборненовых кольца. При этом в реакционной смеси присутствуют и структурные изомеры образующихся продуктов. Так как производные норборнена представля-

ют ценность с точки зрения использования их в метатезисной полимеризации, то можно утверждать, что выход «полезных» продуктов составил более 50 %.

Кроме целевых продуктов в реакционной массе также обнаружены продукты димеризации и тримеризации как циклопентадиена, так и α -мирцена. Это связано с использованием повышенных температур в ходе синтеза (170–180 °C). Известно, что протекание диенового синтеза для ряда соединений возможно в условиях комнатной температуры, или даже при постоянном охлаждении. Для других реакций диенового синтеза необходимы более жесткие условия, вплоть до температур в области 200 °C. Использование высоких температур неизбежно приводит к протеканию ряда побочных реакций. Поэтому, не-

обходимо провести ряд мероприятий для увеличения выхода целевых продуктов. Например, подбор и использование катализатора позволит не только увеличить скорость образования продуктов реакции, но и также и изменит селективность процесса, в том числе и стереоселективность.

С целью установления возможности получения высокомолекулярного соединения проведена метатезисная полимеризация полученной реакционной смеси с использованием катализатора Ховейды-Граббса II. После окончания синтеза проведена отмывка полимера от не вступивших в реакцию веществ.

В результате получен полимер, который представляет собой прозрачную, упругую, нерастворимую в хлороформе массу.

Список литературы

1. Кашиковский В.И., Григорьев А.А. // *Катализ и нефтехимия*. – 2006. – № 14. – С. 1–10.
2. Котомин С.В., Романко О.И., Якушева Е.И. *Полимерные материалы и пластики – свойства и применение*. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. – 45 с.
3. Mudassar Abbas, Maximilian Neubauer, Christian Slugovc // *Polym. Chem.* – 2018. – 9. – P. 1763–1766.

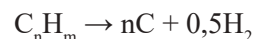
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ Ni–Cu КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

С. А. Шпакова, К. В. Малыхина, П. Б. Курмашов
Научный руководитель – к.т.н., н.с. П. Б. Курмашов

Новосибирский государственный технический университет
shpakovasofi@gmail.com

В настоящее время переработка нефтяного попутного газа представляет собой серьезную экологическую проблему для нефтедобывающих компаний. Использование новых технологий позволяет получать из него ценные продукты, такие как водород и наноструктурированный углерод. Этот процесс не только снижает затраты на добычу нефти, но и улучшает экологическую ситуацию. Преимущество этой технологии заключается в ее простоте и экологичности, а также в отсутствии вредных выбросов. Фактически, технология может использоваться для переработки легких углеводородов C_1 – C_4 и непосредственно направлена на снижение углеродного следа.

В общем виде, целевая реакция разложения легких углеводородов представлена ниже:



Поскольку основным углеводородом в составе ПНГ, природного газа является метан, то именно его использовали в качестве модельного газа. В данной работе использовали сравнительно новый для данного процесса метод получения катализаторов – горение растворов (solution combustion synthesis). Данный синтез широко используется для получения наночастиц различных металлов и в последнее время применяется для синтеза катализаторов для процесса разложения метана (catalytic methane decomposition). Особенность его в том, что это одностадийный СВС процесс, в результате которого из прекурсоров (нитраты металлов) получают наночастицы оксидов металлов в результате сильной эк-

зотермической реакции при их взаимодействии с топливом (обычно, органические соединения).

Однако, несмотря на исследования в области синтеза наноматериалов, сам процесс изучен недостаточно полно. Углубленное понимание физико-химических принципов горения и формирования наночастиц, а также их вклад в выходы продуктов реакции каталитического разложения метана является ключевым вопросом.

Процесс зависит от катализатора, который постепенно расходуется и создает углеродные нановолокна. Однако, проблема в том, что его эффективность снижается из-за отложений углерода, которые блокируют активные центры катализатора.

В качестве нового подхода в данной работе использовали гидротермальный синтез катализаторов при использовании шихты для solution combustion метода (смесь нитратов металлов с органическим топливом). Фактически синтез заключался в нагревания кристаллогидратов ни-

тратов никеля, меди и алюминия с топливом при температуре до 200 °С и повышенном давлении (до 100 атм).

Процесс можно проводить при высоких температурах и давлениях, так как это увеличивает температуру кипения и улучшает растворимость веществ. Также это может привести к образованию более мелких кристаллов и замедлению осаждения продукта.

Кристаллогидраты нитратов никеля, алюминия, меди (окислители) и мочевины, щавелевую кислоту, сахарозу (топливо) смешивали в стехиометрическом соотношении. Полученную порошковую смесь помещали в автоклав.

Были получены закономерности формирования Ni-Cu/Al₂O₃ катализаторов для каталитического разложения метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (код 24-29-00661).

Список литературы

1. Cao S., Peng L., Han T. [et al.] *Hydrothermal synthesis of nanoparticles-assembled NiO microspheres and their sensing properties* // *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*. – 2020. – Vol. 118. – P. 113655. – DOI 10.1016/j.physe.2019.113655. – EDN UJPPEQ.
2. Курмашов П.Б. Мочевина, как восстановитель катализатора для процесса переработки попутного нефтяного газа // *Импортозамещение, научно-техническая и экономическая безопасность : сборник статей V Международной научно-технической конференции. В 3 т., Минск, 07–09 декабря 2022 года. Том 1.* – Минск : Белорусский государственный технологический университет, 2022. – С. 232–235. – EDN GFGGFF.
3. Росляков С.И. *Получение нанокристаллических порошков Ni и Fe₂O₃ методом СВС в растворах и исследование их каталитических и магнитных свойств : специальность 05.16.06 «Порошковая металлургия и композиционные материалы» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук, 2016.* – 146 с. – EDN GTUZCB.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абдрахимов И.Р.	352	Бельская Н.А.	291
Абдуллина К.Р.	199	Беляева А.А.	228
Абызова Е.	224	Беляева А.В.	26
Аверин А.А.	264	Берсенев Н.А.	303, 310
Аверкиев А.	224	Бирюкова К.С.	370
Агаркин С.А.	20	Блинова А.А.	320
Акимченко И.О.	249	Богданов И.А.	399
Аккуратов А.В.	325	Большасов Е.	224
Аксенова С.В.	140, 167	Большасов Е.Н.	297
Акулова Н.А.	225, 314	Боровкова В.С.	371
Александренков И.С.	380	Бочаров В.С.	229
Александров А.Е.	264	Бочаров Н.М.	242, 243, 324
Алексеев К.Д.	21	Бразовский К.С.	257
Алексеевский П.В.	312	Бриль И.	224, 342
Алиева А.М.	366	Брюхов Р.Д.	28
Алиев Г.Ш.	153, 375	Бубнова А.Р.	373
Амантай А.А.	191	Бузник В.М.	297
Анаников В.П.	161	Буинов А.С.	314
Анзельм Е.Г.	23	Букал В.Р.	230
Антонова И.В.	267	Булатников Д.А.	232, 333
Антонов Д.В.	393	Булах В.А.	233
Артахинова С.Ф.	334	Булужева Л.Г.	307
Артюшин С.В.	242, 243	Булусhev Д.А.	307
Астапенко К.Ю.	142	Бурдуковский В.Ф.	140, 225, 259, 314, 343
Афанасьева А.В.	367	Бурматова М.А.	374
Афинеевский А.В.	398	Бурункова Ю.Э.	183
Ахбарова Л.И.	24	Бутман М.Ф.	299
Ахьямова А.Ф.	325	Бухтояров В.А.	46
Ахмедли В.Ф.	381	Быков К.А.	375
Ахмедов Ш.Д.	297	Вакуленко М.В.	363
Ашихмин А.Е.	84	Валиев Д.Т.	355
Бабаев Э.М.	366	Вальцифер В.А.	271, 321
Бадараев А.Д.	230	Ваулина В.Н.	65
Базилева А.А.	143	Вдовиченко Р.А.	294
Бакирова Ф.Р.	192	Ведин Д.Е.	234
Банина Е.М.	226	Вейсалова Э.М.	29
Баннов А.Г.	246, 290, 328, 358, 361	Верескун А.Д.	350
Бардакова К.Н.	140	Верзунова К.Н.	236
Бардацкий А.Д.	200	Вершинина А.И.	248
Барташевич Е.В.	156	Веселова Д.С.	238
Баскаков С.А.	35	Весельчаков Б.Я.	45
Басова Т.П.	368	Вильгельм Е.Е.	397, 408
Батоева А.А.	21	Виноградов Н.М.	299
Батоев В.Б.	41, 75	Власова А.О.	164, 182, 184, 186
Бачинин С.В.	312	Власова С.Г.	281
Безлепкина Н.П.	219	Власов М.А.	47
Белослудцева А.А.	322	Власов М.В.	177
Белоусова Ю.О.	25, 85	Волостников Э.А.	237
Белоусов П.Е.	37	Воробьев А.О.	249
Бельмесов А.А.	170	Воробьев Д.С.	63

Воробьев Е.Д.	63	Дон Г.М.	170
Воронина А.В.	74	Дробышев А.Ю.	236
Воронин В.И.	281	Дрягина А.А.	34
Ворончук Т.Д.	193	Дубиненко Г.Е.	229
Восканян Л.А.	238	Дубинина О.В.	349, 353, 362
Гага А.С.	144	Дубинин Ю.В.	50
Газалеева Л.Р.	146	Дубровина В.Н.	45
Галганова А.Л.	406	Дубровский В.С.	381
Галкин В.А.	147	Дьяконова Д.А.	151
Галстенкова М.Р.	239	Ёлтышева Е.А.	258
Гапич Д.И.	241, 314	Ельцов О.С.	269
Гапонов В.А.	292, 294	Ербосынкызы Н.Ж.	196
Гарипов Д.Р.	30	Ерин К.Д.	382
Гаспарян К.Г.	339	Еркович А.В.	226, 346
Гвозденко А.А.	242, 243, 363	Ермаков В.А.	259
Геворкян А.В.	167, 169	Ермаков Е.В.	35
Гейнц В.В.	149	Ерофеева Н.Н.	248
Герасимов С.А.	317	Ерохина Ю.С.	153
Гервальд А.	154	Ершова А.С.	384
Гервальд А.Ю.	153, 166, 375	Жабина В.Н.	154
Герштейн А.С.	244	Жанибек А.Р.	385
Гизятуллов Р.Н.	376	Железнов В.В.	329
Гилин Д.А.	378	Желтова В.В.	335
Гиль Т.А.	31	Жёсткий Н.А.	312
Глазунова В.А.	350	Живчикова А.Н.	325
Глушков Д.О.	393	Жумакова С.С.	385
Гнеденков А.С.	273, 295, 308	Журавлёв Ю.С.	260
Гнеденков С.В.	262, 273, 295, 304, 308, 329	Журович Р.А.	197
Гнеушев И.Н.	150	Завидная А.Г.	262
Голик А.Б.	242, 245	Заикин М.А.	380
Головахин В.	246, 361	Зайцев Д.В.	287
Голубенко А.В.	195	Зайцев Н.И.	262
Голубков С.С.	170	Зайцев С.Д.	164, 182, 184, 186
Голубцова О.А.	61	Закиров Дж.С.	347
Гончаров А.С.	379	Зверев А.Е.	263
Горбунова А.	254	Звягина А.И.	264
Гордая О.Р.	248	Зеленцов Д.О.	266
Гордеев Е.Г.	161	Иванов А.	224, 342
Гордиенко П.С.	253	Иванова А.А.	291
Горенинский С.И.	249	Иванов А.И.	267
Горшкова А.И.	251	Иванова И.К.	373
Гржегоржевский К.В.	269, 287	Иванов П.И.	379
Гринько А.	403	Ивашкина Е.Н.	393
Гришанов П.С.	45	Изосимова Ю.Г.	37
Гудыма Т.С.	252	Иконников К.И.	406
Гырдымова Ю.В.	161	Имайкина Р.Р.	387
Давыдов В.О.	380	Ионин В.А.	38
Данилин А.В.	216	Ионин С.А.	269
Данилова С.Н.	253	Исмаилов Д.А.	154
Двиллис Э.С.	355	Ишутин А.В.	232, 333
Дворянкин Д.Ю.	33	Кабанова В.С.	180
Денисенко А.В.	277	Кадиров М.К.	286
Деревянкина Е.В.	254	Калачева Л.П.	373
Деулина Д.Е.	256, 355	Калинина М.А.	264, 311, 330
Дик Д.В.	252	Калугина Е.В.	263
Дитц А.А.	216	Каменева М.Ю.	345
Догадина Е.	342	Канке Е.А.	155
Догадина Е.М.	257	Кантаев П.А.	199, 209

Капитонова Ю.В.	253	Кужин Р.Ю.	393
Капнина О.А.	381	Кузнецова А.Д.	394
Капогузов К.Е.	270	Кузнецова В.В.	305
Карасев Р.А.	388	Кузнецова Е.С.	281
Каршиева С.Ш.	244	Кузнецов А.Н.	237, 315, 368
Качалкина А.М.	389	Кузнецова О.В.	35
Кашин А.М.	170	Кузнецов В.А.	225, 241, 259, 314, 343
Квашнин А.Г.	316	Кузнецов В.Л.	225, 343
Кириенко А.И.	200	Кузнецов И.Е.	325
Кирианов К.А.	166	Кузнецов М.С.	178
Кирьянов А.Д.	40	Кузнецов С.Ю.	44
Кичай В.Н.	270	Кузьменко Е.Д.	282
Клепалова И.А.	33	Кузьмина Е.В.	30
Клюев И.В.	156	Кулебякина А.И.	45
Князева Н.А.	158	Кулиева Л.Э.	283
Кобунова Е.А.	41	Кумарбаев Р.С.	314
Коголев Д.	224	Куренкова А.Ю.	82
Коголев Д.А.	254, 260, 285	Курмашов П.Б.	396, 415
Кожемякин Н.А.	159	Курочкин А.В.	409
Козеева Л.П.	345	Курцевич Е.А.	260, 285
Козельская А.И.	236	Курчатов Т.В.	283
Козлова Е.А.	82	Курявый В.Г.	262
Козлов Б.Н.	297	Кусков Т.Е.	46
Козлов Д.В.	79, 237, 315, 368	Лавров А.Н.	241, 345
Козлов Л.С.	271	Ламок М.В.	47
Козлов П.П.	37	Ларичкин А.Ю.	343
Козловский И.А.	381	Лебедева Э.М.	286, 305
Колдунова А.С.	201	Лебедев К.А.	166
Колесник О.В.	69	Левченко А.В.	170
Колесников А.И.	294, 303, 310	Левченко А.Е.	287
Колесников А.М.	292	Леонтьев П.С.	245, 324
Колодезев В.Е.	343	Леончук С.С.	289
Колосницын В.С.	30	Липушкина Е.А.	182
Комаров Д.В.	216	Литвинова Е.Е.	206
Комиссаров А.А.	236	Лихоманов В.С.	170
Кондрашова Н.Б.	321	Лозбень А.Д.	290
Коновалова А.В.	203	Ломовский И.О.	89
Кононенко Я.И.	273	Лось Д.А.	49
Кононов Л.О.	370	Луговский В.А.	297
Копылова Ю.В.	210	Лыга Р.И.	350
Корабельникова В.А.	161	Львова О.С.	59
Кореньков В.А.	274	Люлюкин А.П.	50
Корнаухова Т.А.	391	Люлюкин М.Н.	79
Коровина А.В.	276	Магадова Л.А.	140, 167, 169
Косторева Ж.А.	42	Макарова Т.М.	274
Котельников А.	162	Макаров Г.И.	156, 274
Кочмарев С.Д.	204	Максимова Ю.Д.	291
Красилин А.А.	291	Малыхина К.В.	396, 415
Краснова В.В.	164	Маляр Д.В.	200
Краснова О.С.	266	Маляр Ю.Н.	371
Краснокутская Е.А.	382	Мамедова Ф.Г.	292, 294, 303, 310
Красноярова Н.А.	52	Мамонов В.Л.	207
Кревсун В.В.	277	Манапова Е.Э.	397, 408
Крисанова П.К.	165, 392	Маркина Л.М.	292, 294, 310
Кристоф Ф.И.	230	Марков А.В.	263
Кротик А.Д.	278	Мартини А.Ди	84
Круглякова Л.А.	61	Марченко В.С.	273, 295
Кудряшов Б.С.	280	Матафонова Г.Г.	41, 75

Матвеев З.А.	140, 172	Осадчая Т.Ю.	398
Маткович А.	224, 342	Осипова В.Н.	253
Махов И.А.	199, 209	Осташкина Е.А.	214
Медведев В.В.	69	Пайгин В.Д.	256, 355
Меледин А.Ю.	398	Паленов И.Р.	310
Мельник Е.Ю.	297	Пасечников Ю.В.	56
Менякин В.А.	210	Передерин Ю.В.	23, 49
Миленская Е.А.	391	Перечицкая Е.И.	215
Милюшин Д.М.	270	Пермякова Е.С.	244
Миндубаев А.З.	24	Першин А.А.	79
Митин А.А.	211	Першина С.В.	281
Митулинский А.С.	233	Петрова Ю.Ю.	266
Митупов Б.С.	70	Петров Д.А.	176
Мишинкин В.Ю.	30	Петров И.	224, 403
Мозылева М.А.	298	Петровичева А.С.	292, 294, 303, 310
Морозова М.Е.	300	Пехотин К.В.	61
Морозова С.М.	170, 228	Пирогов М.А.	245
Морозов В.И.	303	Пирязев А.А.	325
Морозов Д.В.	299	Плеханов Т.И.	216
Мосеенков С.И.	225, 343	Плотников Е.В.	257
Москалик М.Ю.	365	Плюснин П.Е.	307
Мулюкин М.А.	51	Побеленская Д.В.	225, 314
Муратова С.Н.	47	Поваров С.А.	312
Мусазаде К.Ш.	366	Подгорбунский А.Б.	329
Мутилин С.В.	270	Подзорова М.С.	389
Мухортина Н.А.	52	Подурец А.А.	72
Мухортова Ю.Р.	239	Подхомутников Е.А.	177
Мячин И.В.	370	Поздняков И.	78
Нагдалян А.А.	245, 324	Полубоярцев Д.Д.	218
Нажимов Ж.Б.	347	Польских Д.А.	79, 405
Назаретова Е.Д.	320	Поляков Д.Д.	167, 169
Назарова Ю.И.	54, 171	Помесячная Е.Д.	57
Наумов И.М.	292, 294, 303, 310	Пономарев А.Н.	280
Наурусов А.И.	399	Пономарев К.О.	34
Неволина И.В.	55	Попов А.А.	339
Неганова У.А.	401	Попова Н.И.	59
Неумоин А.И.	304	Попова С.А.	75
Низамеева Г.Р.	286, 305	Портнягин А.С.	373
Низамеев И.Р.	286, 305	Поскотинова А.М.	406
Никитенко Н.Г.	325	Постников П.С.	269
Никитин К.А.	398	Потанина Ю.Ю.	315
Никишина А.Н.	140, 172	Потапенко Л.С.	397, 408
Николаева О.Ф.	350	Потороченко А.Н.	161
Николаенко Г.А.	212	Прокофьева А.В.	269
Никулина Е.П.	173	Протопопова Е.Ю.	60
Нищаклова А.Д.	307	Прядко А.С.	239, 359
Новикова Д.С.	174	Пулик А.Д.	267
Новрузлы Н.Н.	366	Пушнина Я.Ю.	61
Номеровский А.Д.	308	Пятова М.И.	37
Носова М.А.	292, 303, 310	Радина А.Д.	316
Нугманова А.Г.	251, 311	Рахматуллина С.Н.	63
Овчинников Н.Л.	299	Рашитова К.И.	317
Огнева А.А.	402	Редикульцев А.А.	178
Оконешникова Е.А.	312	Редько Н.А.	236
Окотруб А.В.	307	Резванова А.Е.	280
Ольхов А.А.	339	Репина Н.Д.	64
Омаров А.А.	42	Репин Д.В.	318
Опра Д.П.	262, 304, 329	Рехман З.А.	320, 324

Родригес Р.	224, 403	Табакаев Р.Б.	34
Родригес Р.Д.	257, 342	Тазетдинова В.С.	75
Родыгин К.С.	161	Тамеев А.Р.	264
Рожкова В.И.	179	Тараванов М.А.	245
Рубцов И.М.	65	Таран О.П.	38
Рутковский С.	230	Тарасова П.Н.	253
Рыжков Ф.В.	412	Тарасов В.Е.	183
Рычкова В.И.	158	Твердохлебов С.И.	230, 236
Рязанцев А.А.	379	Теплякова М.М.	325
Сабирова Т.М.	55	Тимаков А.В.	232, 333
Савастьянова М.А.	271, 321	Тимашев П.С.	140
Савлук А.А.	66, 67	Тимофеева Н.Ф.	334
Савлук Д.А.	66, 67	Титеева М.И.	184
Сангинов Е.А.	170	Тихонов Н.В.	56
Санджиева Д.А.	35	Ткачев Е.Н.	241, 345
Сапежинская Т.А.	322	Ткаченко Д.С.	335
Селиванова М.М.	409	Ткаченко И.А.	304
Селищев Д.С.	79	Тоболев П.Д.	336
Семенова А.А.	69	Толпешта И.И.	37
Семенов М.Е.	373	Томс Р.В.	153, 154, 166, 375
Семин В.О.	226, 346	Тран Т.Х.	230
Сенкова А.О.	324	Тронева Н.Е.	29
Сенчихин И.Н.	264	Трубина С.В.	307
Серебренникова О.В.	52	Туксов И.В.	77
Серебряков К.В.	70, 144	Тумашев В.С.	270
Сидельцев М.Е.	325	Тумбинский К.А.	330, 338
Сидорова Е.Ю.	165	Турецкий М.Ю.	412
Сизых М.Р.	21	Тюбаева П.М.	339
Синебрюхов С.Л.	262, 273, 295, 304, 308, 329	Тютерева Ю.	78
Синев Д.А.	258	Убушаева Б.В.	35
Скоробогатов Д.Д.	280	Улмасов А.Б.	356
Скрипкин Е.В.	72	Ульев Л.М.	31
Скрипов Н.И.	391	Уракова А.О.	340
Скрылева Д.М.	327	Усов А.И.	185
Смагулова А.Р.	328	Усольцева И.О.	23, 49
Сметанина Л.А.	73	Усынин Д.Е.	219
Смирнова С.С.	409	Ухин К.О.	271, 321
Смирнов Н.Д.	410	Фазлиев Т.Р.	79
Смурова А.А.	180	Фальчевская А.С.	289
Снытникова О.	78	Фаткуллин М.	224, 342
Соколов А.А.	329	Фаткуллин М.И.	257, 285
Соколова В.В.	169	Федоренко А.Д.	307
Соколов М.Р.	330	Федоров А.А.	343
Солдатов Н.С.	269	Федоров В.С.	80
Соотс Р.А.	267	Филатов А.А.	392
Сотникова Ю.В.	392	Франк Ю.А.	63
Стаценко Т.Г.	170	Францина Е.	403
Стебницкий И.А.	332	Фролов Д.И.	241, 259, 345
Степанова Е.И.	29	Хабибова Е.Д.	346
Степанов С.А.	355	Халипова О.С.	327
Стеренчук Т.П.	391	Хамзин Р.Р.	413
Стонкус О.А.	307	Харина С.Н.	82
Стрельников В.Н.	271, 321	Харитонов А.В.	65
Султанова У.А.	74	Хасанов О.Л.	355
Сурменева М.А.	340, 351, 359	Хожабаев А.М.	347
Сурменев Р.А.	340	Холкин А.Л.	340, 351
Сухошкина А.Ю.	182	Холхоев Б.Ч.	140, 172, 225, 259, 314, 343
Сысоев В.И.	225	Хоменко М.	224

Хомутов Н.А.	84	Aleskerova Z.F.	97
Храпова Е.К.	291	Ali I.M.	93, 95
Центер И.М.	41	Altynov A.A.	115
Цзян Ш.	349	Altynov A.A.	119, 129, 135, 138
Цыбаненко Ю.С.	29	Azimova G.R.	97
Цыгин М.Л.	221	Babadjanova D.D.	98
Чабак И.Е.	350	Bartuli S.I.	99
Чеканова Л.Г.	65	Belinskaya N.S.	101
Чен Дж.	224	Bogdanov I.A.	115, 123, 135, 138
Черезова П.Ю.	72	Borisov V.S.	92
Чернозем П.В.	351	Chebanova E.S.	100
Чернозем Р.В.	340, 351	Chernyshov M.N.	101, 103
Черных Д.В.	222	Chuzlov V.A.	108
Черпакова А.В.	83	Dolganova I.O.	104
Чешев Д.	224	Efanova A.O.	100, 106
Чешев Д.Л.	352	Eliseeva M.I.	99
Чжун Л.	353	Eshchanov Kh.O.	98
Чичаров А.А.	186	Foroutan S.G.	108
Чоботова В.М.	84	Galkin V.A.	109
Чулаева В.О.	188	Ghoneim Y.	111
Шабанова У.Ю.	414	Griva D.V.	112
Шаинян Б.А.	365	Guliyeva U.R.	97
Шашковский С.Г.	45	Jyakhwo S.	114
Шведов В.А.	189	Kokorina Y.S.	115
Шевченко И.М.	243, 363	Koptsev D.A.	93, 95
Шевченко И.Н.	256, 355	Kutuzova V.P.	117
Шеремет Е.	342, 403	Lamok M.	122
Шеремет Е.С.	257	Makarkina A.V.	92
Шерстюк О.В.	368	Martazova M.Y.	118
Шестакова А.И.	180	Matveev A.V.	119
Шеховцов В.В.	356	Morozova Y.P.	99, 117, 121, 124, 131
Шилов В.А.	374	Mukhortova Y.R.	93, 95
Шишин А.А.	358	Muratova S.	122
Шлапакова Л.Е.	359	Naurusov A.I.	123
Шпакова С.А.	396, 415	Novopashin A.O.	124
Шуплецова П.А.	85	Novoselov I.Yu.	127, 136
Юдина Л.И.	87	Pappel K.Kh.	126
Юрьева М.Д.	88, 171	Rakitin A.R.	126
Яблонский Р.Р.	155	Rastorguev V.I.	127
Ягудин Л.Д.	232	Samandarova S.F.	128
Яковкина Л.В.	270	Saprygina A.V.	129
Яковлева А.М.	361	Savinykh P.E.	130
Яковлев В.А.	50	Shafer S.E.	131
Якубова М.И.	402	Shashkow N.D.	133
Янатьева А.М.	283	Smetanina L.A.	134
Ян М.	362	Sosnina D.V.	115, 135
Яновский М.Д.	89	Tikhonov A.E.	136
Янюк А.Е.	90	Titaeva A.M.	137
Ярусова С.Б.	253	Titaev K.M.	137
Ясная М.А.	243, 363	Torchakova O.M.	138
Abashin I.A.	92	Ulyev L.M.	103

Научное издание

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ В XXI ВЕКЕ

Материалы
XXV Юбилейной Международной научно-практической конференции
студентов и молодых ученых
имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера,
посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.П. Лопатинского

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 15.05.2024. Формат 60×84/8. Бумага «Снегурочка».
Печать CANON. Усл. печ. л. 49,20. Уч.-изд. л. 44,50.
Заказ 162-24. Тираж 100 экз.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ