

**The Ministry of Education and Science of the Russian Federation
Federal Agency for Scientific Organizations
Russian Academy of Sciences
Academy of Sciences and Arts of the Republika Srpska
Ivanovo State University of Chemistry and Technology
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences
N. A. Nekrasov Kostroma State University
Voronezh State Technical University
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis
Serbian Royal Academy of Scientists and Artists
Serbian Royal Academy of Innovation Sciences
University Union “Nikola Tesla”, Faculty of Business and Industrial Management**

4th International Conference

**«New Functional Materials
and High Technology»**

Abstracts

**4-9 July 2016
Tivat, Montenegro**

**Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Академия наук и искусств Республики Сербия
Ивановский государственный химико-технологический университет
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова
Воронежский государственный технический университет
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Сербская королевская академия наук и искусств
Сербская королевская академия инновационных наук
Университетский союз “Никола Тесла”, Факультет бизнеса и промышленного
менеджмента**

«Новые функциональные материалы и высокие технологии»

IV Международная научная конференция

Тезисы докладов

**4-9 июля 2016 г.
Тиват, Черногория**

УДК 001.8 : 544.6 (043.2)

«Новые функциональные материалы и высокие технологии» IV
Международная научная конференция, Тиват, Черногория, 4-9 июля 2016 г.:
тезисы докладов. – Иваново: Ивановский государственный химико-
технологический университет, 2016. 181 с.

ISBN 978-5-9616-0518-1

Редакторы: Парфенюк В.И., Лутовац М.

4th International Conference «New Functional Materials and High Technology»,
Tivat, Montenegro, 4-9 July 2016: Abstracts. – Ivanovo: Ivanovo State University of
Chemistry and Technology, 2016. – 181 p. - ISBN 978-5-9616-0518-1.

Editors: Parfenyuk V.I., Lutovac M.

ISBN 978-5-9616-0518-1

© «Ивановский государственный
химико-технологический университет», 2016

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Проф. Парфенюк В.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Ученый секретарь:

К. т. н. Тесакова М.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Заместитель председателя:

Проф. Лутовац М. Университет «Унион», Белград, Сербия

Члены оргкомитета:

Проф. Базанов М.И., Россия Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Проф. Белкин П.Н., Костромской государственный университет им. Н. А. Некрасова, Россия

Проф. Захаров А.Г., Россия Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Чл.- корр. РАН Койфман О.И., Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Проф. Кривенко А.Г., Институт прикладной химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Проф. Почивалов К.Н., Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Проф. Шалимов Ю.Н., Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Hon.D.Sc. Predrag Dašić, SaTCIP Publisher Ltd., Vrnjačka Banja (Serbia)

Acad. Prof. dr Rade Biočanin, University of Novi Pazar, Novi Pazar (Serbia)

Dr Nataša Bogavac, University Union "Nikola Tesla", Belgrade (Serbia)

Akademik Prof. dr Milka Đukić, University Union "Nikola Tesla", Belgrade (Serbia)

Acad. Prof. dr Gordana Gasmi, Institute of Comparative Law, Belgrade (Serbia)

Prof. dr Raycho Ilarionov, rector, Technical University of Gabrovo (Bulgaria)

Prof. dr Constantin Bungau, rector, University of Oradea, Oradea (Romania)

Prof. dr Vlatko Marušić, University of Osijek, Mechanical Engineering Faculty, Slavonski Brod (Croatia)

Acad. Prof. dr Tomislav Pavlović, Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska (ANURS), Banja Luka (Republic of Srpska - Bosnia and Hercegovina)

Acad. Prof. dr Stane Pejocnik, Slovenian Academy of Sciences and Arts (SAZU), Ljubljana (Slovenia)

Acad. Prof. dr Džerald Polak, Washington University, Seattle (Washington - USA)

Prof. dr Adolfo Senatore, University of Salerno, Faculty of Mechanical Engineering, Fisciano (Italy)

Prof. dr Nikolaos Vaxevanidis, Institute of Pedagogical & Technological Education, N. Heraklion Attikis (Greece)

Prof. dr Igor Sergeevich Sazonov, rector, Belarusian-Russian University, Mogilev (Belarus)

PLENARY SESSION

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Тесакова М.В., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
E-mail: mvt@isc-ras.ru

Одной из наиболее активно развивающихся областей материаловедения являются исследования органических электропроводящих материалов, которые могут быть использованы в различных электронных и оптико-электронных устройствах, таких как солнечные батареи, органические светодиоды и органические тонкопленочные транзисторы. Использование электропроводящих полимеров связано с рядом трудностей, основной из которых является нанесение полимерной пленки на проводящие и полупроводниковые контакты. Перспективным методом получения проводящих полимерных пленок на проводящей подложке является электрополимеризация. Тонкие пленки, полученные этим методом, прочно сцеплены с поверхностью электрода, проявляют высокую электропроводность и фотоактивность, являются потенциальной альтернативой материалам для изготовления высокоэффективных устройств. Преимущество электрополимеризации заключается в одно-шаговом синтезе полимеров, позволяет контролировать толщину пленки, меняя параметры электросинтеза.

Среди проводящих полимеров особое внимание в исследованиях уделяется полипорфиринам, благодаря тому, что порфирины имеют уникальные оптические свойства, легко принимают и отдают электроны через большие π -электронные структуры, обладая электронной проводимостью. В ряде работ [1-2] показано, что электрохимические свойства порфиринов, способность мономеров образовывать полипорфириновые пленки, определяются наличием и природой заместителей на периферии порфиринового кольца. В представленной работе методом циклической вольтамперометрии исследованы электрохимические свойства и проведена электрополимеризация amino-замещенных тетрафенилпорфинов и их комплексов с медью: 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина, 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина в дихлорметане и этиловом спирте и изучены физико-химические свойства осажденных на электроде полипорфириновых пленок.

Электрохимические исследования и электрополимеризацию проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке. Поляризацию электродов проводили с помощью потенциостата P-30SM, фирмы Elins (г. Черногоровка). Вольтамперометрические кривые снимали при скорости развертки потенциала 20 мВ/с. В качестве рабочих электродов

использовали стержень из стеклоуглерода, платиновую пластину и ИТО электрод. В качестве электрода сравнения использовали промышленный насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Лuggина. Противоеlectродом служила платиновая проволока. Исследования электрохимических свойств порфиринов проводили в свежеприготовленных растворах органических растворителей (дихлорметан, этанол) с добавлением вспомогательного электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората (ТВАР)). Концентрация исследуемого порфирина составляла 10^{-3} моль/л. Перед измерением редокс-потенциалов для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течение 10 минут, во время измерений аргон пропускали над раствором. Все эксперименты были выполнены при комнатной температуре.

Для исследования морфологии поверхности полипорфириновых пленок, осажденных на электроде, использовали метод атомно-силовой микроскопии. Изображения поверхности получены на атомно-силовом микроскопе SolverP47-PRO (ЗАО «НТ-МДТ»). Для определения химического состава полученных полипорфиринов применяли спектральные методы: записывали электронные спектры поглощения и ИК-спектры. Электронные спектры поглощения в диапазоне 350-900 нм растворов порфиринов и полипорфириновых пленок на ИТО электроде получали с помощью спектрофотометра Avantes AvaSpec-2048-2 (Нидерланды), снабженного абсорбционным оптоволоконным датчиком для записи ЭСП оптически-прозрачных образцов. ИК-спектры исследуемых соединений были получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в области $4500-350\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.1 см^{-1} в таблетках спектрально чистого KBr.

Фотоэлектрохимические свойства осажденной полипорфирной пленки исследовали в растворе 0.1 М Na_2SO_4 , измеряя ЭДС фотоэлектрической поляризации. Рабочий электрод освещали единичными импульсами неразложенного света ртутной лампы. Длительность светового импульса, регулируемая фотозатвором, составляла $4 \cdot 10^{-2}$ с.

На циклической вольтамперограммах (ЦВА) при циклировании растворов порфиринов наблюдаются пики, соответствующие окислительно-восстановительным процессам (рис. 1). В области отрицательных потенциалов наблюдается несколько пар пиков, соответствующие обратимым восстановительным процессам восстановления порфиринов с образованием π -анион радикалов и дианионов. В области положительных потенциалов на анодной ветви ЦВА наблюдаются пики, соответствующие необратимым окислительным процессам. В этой области потенциалов в результате электроокисления происходит электрополимеризация порфириновых метало-комплексов с образованием на электроде электропроводящей пленки.

По результатам исследований спектральными методами установлено, что электрополимеризация 5,10,15,20-тетраakis(4'-аминофенил)порфина и его Cu-комплекса происходит через окисление NH_2 -группы с образованием дигидрофеназиновых или феназиновых фрагментов. Для 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-трифенилпорфина и его медного комплекса образование полипорфириной пленки возможно через бета-положение пиррольного кольца одного порфирина и амино-группу другого порфирина. Электропроводность пленок, вероятно, обеспечивается за счет протекания редокс-процессов и допирования анионами фонового электролита.

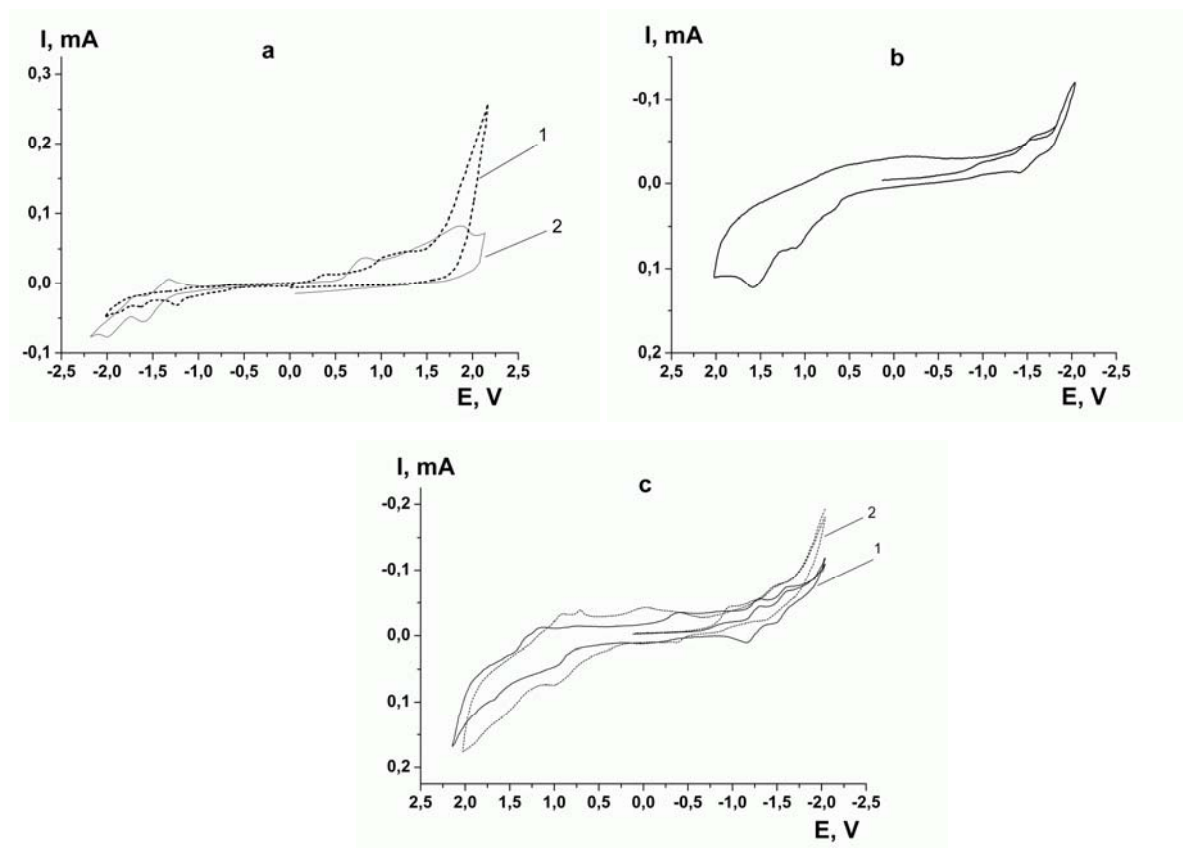


Рис. 1. а) ЦВА раствора $H_2T(4'-NH_2Ph)P$: 1 - в этаноле; 2 – в дихлорметане; б) ЦВА раствора $CuT(4'-NH_2Ph)P$ в дихлорметане; в) ЦВА раствора в дихлорметане: 1 - $H_2(4'-NH_2Ph)TPhP$, 2 - $Cu(4'-NH_2Ph)TPhP$ при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

На рис. 2 представлены изображения поверхности пленок, полученные методом атомно-силовой микроскопии. Как видно из рис. 2 поверхность полипорфириновых пленок на основе $H_2T(4'-NH_2Ph)P$, полученных из дихлорметана и этанола, сильно отличаются. Толщина пленок составляет более 2-3 мкм. Пленка, полученная из раствора дихлорметана более рыхлая, чем полученная из этанола. Поверхность образована округлыми структурами размером 1-2 мкм, в высоту до 850 нм. Микронеровности пленки, осажденной из дихлорметана, составляют 200-300 нм (рис. 2 а). Пленка поли- $H_2T(4'-NH_2Ph)P$, полученная из этанола, более плотная, визуально более тонкая (рис. 2 б). На АСМ изображениях отчетливо видны волокнистые микроструктуры длиной 2-3 мкм и толщиной 0.3 мкм и высотой до 350 нм. Поверхность более гладкая, микронеровности составляют около 100 нм. Поверхность пленки поли- $CuT(4'-NH_2Ph)P$ неоднородная, на поверхности отчетливо выражены игольчатые структуры размером около 20 мкм (рис. 2 с). Микронеровности поверхности составляют от 0,5 до 1 мкм. Поверхность полипорфириновой пленки на основе $H_2(4'-NH_2Ph)TPhP$ равномерная (рис. 2 d), на поверхности наблюдаются округлые структуры размером около 150-200 нм. Микронеровности составляют 60-80 нм. Пленка, полученная электрополимеризацией $Cu(4'-NH_2Ph)TPhP$, имеет на поверхности отчетливо выраженные, равномерно распределенные структуры неопределенной формы, размером 350-500 нм (рис. 2 е). Микронеровности поверхности составляют около 100 нм.

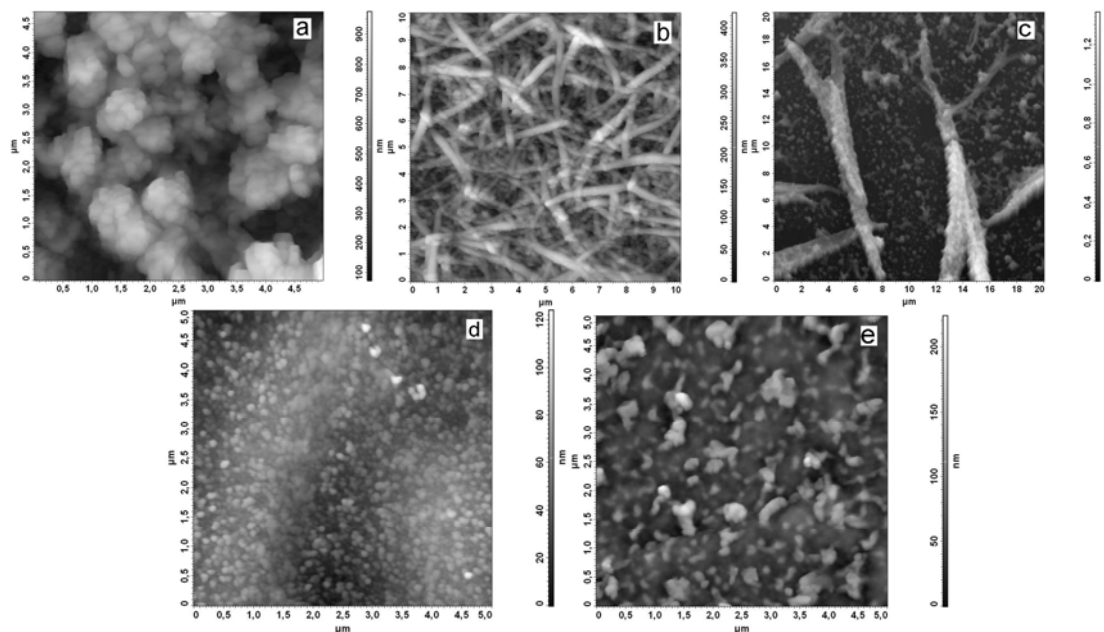


Рис. 2. АСМ-изображения полипорфириновых пленок на основе:
a, b - $\text{H}_2\text{T}(4'\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$; c - $\text{CuT}(4'\text{-NH}_2\text{Ph})\text{P}$; d - $\text{H}_2(4'\text{-NH}_2\text{Ph})\text{TPhP}$, e - $\text{Cu}(4'\text{-NH}_2\text{Ph})\text{TPhP}$
(b - пленка, электроосажденная из раствора этанола, а, с, d, e – пленки, электроосажденные из раствора дихлорметана).

Для всех электрополимеризованных порфиринов на электроде из стеклоглерода измерена величина фото-ЭДС, значения которой получены в 0.1 М растворе Na_2SO_4 . Положительный знак фото-ЭДС свидетельствует о полупроводниковых свойствах пленки р-типа. Отрицательный знак фото-ЭДС свидетельствует о том, что пленка на поверхности электрода обладает полупроводниковыми свойствами n-типа. Полученные полипорфириновые пленки обладают разным типом проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kadish K.M., Lin M., Van Caemelbecke E., De Stefano G., Medforth C.J., Nurco D.J., Nelson N.Y., Krattinger B., Muzzi C.M., Jaquinod L., Xu Y., Shyr D.C., Smith K.M., Shelnutt J.A. // *Inorg. Chem.* 2002. V. 41. P. 6673.
- [2] Fujii H. // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. P. 4641.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 р_центр_а).

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6
С ПОМОЩЬЮ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ**

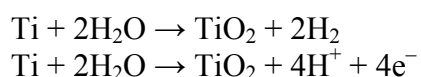
Кусманов С.А., Комиссарова М.Р., Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Парфенюк В.И.

Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
sakusmanov@yandex.ru

В настоящее время имеется значительный интерес к методам химико-термической обработки титановых сплавов, поверхностные свойства которых могут быть улучшены оксидированием, цементацией и азотированием [1]. Электролитно-плазменная цементация имеет свои преимущества, прежде всего, высокую скорость обработки и низкую стоимость. Большинство исследований по цементации титановых сплавов относится к катодному варианту обработки, где показано повышение коррозионной стойкости исследуемых образцов после обработки. В большинстве публикаций для цементации титана и его сплавов используется глицерин. Между тем, известны другие недорогие компоненты, позволяющие проводить эффективную цементацию малоуглеродистых сталей [2]. Поэтому целью данной работы является изучение возможности анодной цементации титана в электролитах, содержащих ацетон, сахарозу и этиленгликоль.

Анодной обработке подвергались цилиндрические образцы из титанового сплава ВТ6 высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Цементация проводилась в водном электролите на основе хлорида аммония с добавлением одного из органических компонентов: ацетон, глицерин, сахароза или этиленгликоль (все по 10 мас.%). Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-анодов электролитом. Продолжительность обработки составляла 5 мин, температура – 900°C. После насыщения образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились. Измерениям подвергались микротвердость поверхностного слоя, сопротивление поверхности коррозии в 0,1 н. растворе сульфата натрия и износу (по схеме «шарик-по-диску» со смазкой «Литол-24» и при ее отсутствии при нормальной нагрузке 105 Н, скорости скольжения 0,144 м/с, пути трения 100 м с шариком-контртелом из стали ШХ15 диаметром 9 мм) в сопровождении с металлографическим и рентгеновским анализом.

В процессе анодной обработки в водных электролитах происходит окисление поверхности образца и образование оксидного слоя. По данным рентгеновского анализа после цементации во всех исследуемых электролитах на поверхности титанового сплава образуется рутил TiO₂. Следует отметить наиболее высокую интенсивность пиков рутила на дифрактограмме после обработки в электролитах с ацетоном и глицерином, что говорит об интенсивном окислении материала анода. Образование оксидного слоя может происходить как химическим, так и электрохимическим путем:



Результаты металлографического анализа показали образование диффузионного слоя на поверхности образцов (рис. 1). Ввиду отсутствия других фаз, кроме рутила, диффузионный слой представляет собой твердый раствор углерода в исходной структуре.

Образование твердого раствора способствует уплотнению кристаллической структуры и повышению микротвердости в поверхностном слое (рис. 2). Микротвердость диффузионного слоя в определенной степени коррелирует с интенсивностью диффузии

углерода, которая определяется насыщающим потенциалом парогазовой оболочки. Наибольшее упрочнение происходит при цементации в глицериновом электролите, далее по мере снижения насыщающей способности идут ацетоновый, сахарозный и этиленгликолевый электролиты. Аналогичные данные о насыщающей способности электролитов были ранее получены для цементации стали [3], что свидетельствует об общих закономерностях транспорта углерода из насыщающей среды в структуру стали и титанового сплава.

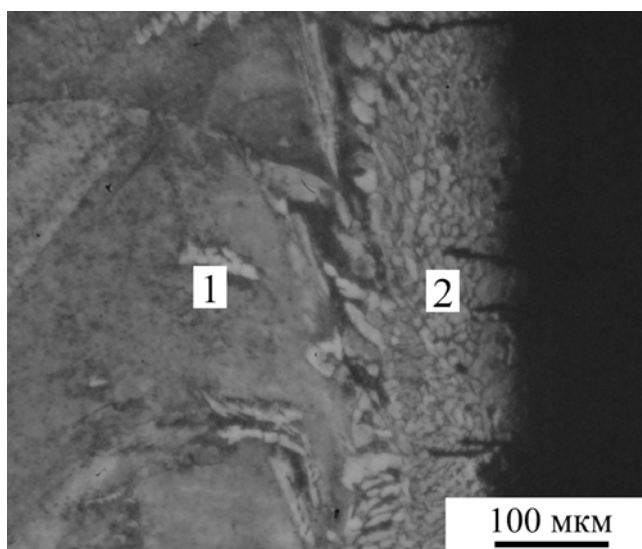


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации в глицериновом электролите: 1 – исходная структура, 2 – диффузионный слой.

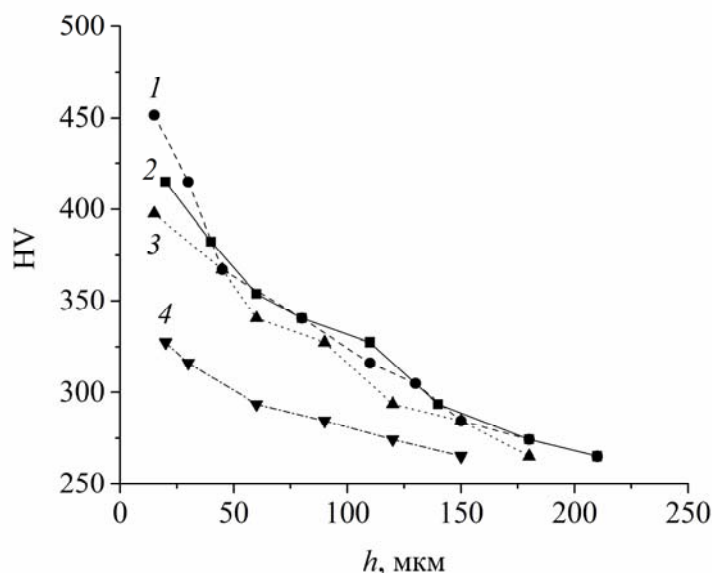


Рис. 2. Распределение микротвердости в поверхностном слое титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации в электролитах с глицерином (1), ацетоном (2), сахарозой (3) и этиленгликолем (4).

Результаты коррозионных испытаний образцов в растворе сульфата натрия показали смещение потенциала коррозии в более положительную область после цементации во всех электролитах (табл. 1), что указывает на некоторую тенденцию к повышению коррозионной стойкости за счет образования оксидного слоя, как это было установлено для анодной цементации технического титана [4]. Наибольшее сопротивление коррозии наблюдается после цементации в ацетоновом электролите, далее по мере снижения сопротивления коррозии идут образцы, цементованные в глицериновом, этиленгликолевом и сахарозном электролитах. Значение плотности тока коррозии практически коррелирует с потенциалом коррозии и снижается после цементации в электролите с ацетоном, глицерином и этиленгликолем, а после цементации в сахарозном электролите она повышается, что не позволяет рекомендовать электролит на основе сахарозы для повышения сопротивления коррозии.

Трибологические испытания во всех случаях показали снижение массового износа на два порядка при трении со смазкой и его повышение при сухом трении (табл. 1). Можно предположить, что заполнение пор оксидного слоя смазкой, которое обеспечивает прирабатываемость поверхности при контакте с контртелом, совместно с воздействием подслоя с повышенной твердостью способствуют повышению износостойкости при трении со смазкой. В случае испытаний при сухом трении воздействие шарика-контртела приводит к разрушению оксидного слоя. В данном случае убыль массы образца при трении пропорциональна интенсивности окисления и, соответственно, толщине оксидного слоя.

Таблица 1.

Коррозионные и трибологические характеристики образцов из титанового сплава ВТ6 после анодной электролитно-плазменной цементации.

Компонент электролита	$E_{\text{корр}}$, мВ	$j_{\text{корр}}$, мкА/см ²	$\Delta m_{\text{см}}$, г	$\Delta m_{\text{сух}}$, г
Ацетон	-118	0,21	0,0007	0,0162
Глицерин	-182	0,38	0,0009	0,0169
Сахароза	-234	0,93	0,0005	0,0153
Этиленгликоль	-220	0,32	0,0003	0,0124
Контрольный образец	-277	0,54	0,0280	0,0123

Обозначения: $j_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии, $E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии, $\Delta m_{\text{см}}$ – убыль массы образца при трении со смазкой, $\Delta m_{\text{сух}}$ – убыль массы образца при сухом трении.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A. // Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 2192.
 [2] Kusmanov S.A., Belkin P.N., D'yakov I.G., Zhironov A.V., Mukhacheva T.L., Naumov A.R. // Prot. Met. Phys. Chem. 2014. V. 50. N 2. P. 223.
 [3] Кусманов С.А., Дьяков И.Г., Белкин П.Н. // Вопросы материаловедения. 2009. Т. 60. № 4. С. 7.
 [4] Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A., Belkin V.S. // J. Surf. Inv. X-ray Synchr. Neutr. Tech. 2015. V. 9. N 1. P. 98.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-19-20027) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ

Щитовская Е.В.^{1,2}, Колзунова Л.Г.^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
schitovskaya.ev@dvfu.ru

Разработка новых методов электрохимического формирования композитов металл/полимер с целью создания на их основе гибридных материалов – актуальное направление физической химии. Особенностью металл/полимерных композиций является распределение и стабилизация нано- и микрокристаллов в объеме полимерной матрицы, сохраняя при этом высокую активность металлических частиц, и оставаясь высокоэластичным носителем. При этом композиты металл-полимер, сочетая уникальные свойства полимера и металла, приобретают ряд новых качеств. Этот новый класс материалов используют как электродные материалы для создания высокочувствительных селективных электродов, химических сенсоров. Особый интерес представляют нанокompозитные материалы с включением частиц благородных металлов (Ag, Au, Pt, Pd) в связи с возможностью их применения в новых каталитических и сенсорных устройствах, поскольку сочетание индивидуальных свойств металла и полимера может привести к увеличению каталитической активности материала.

Основные методы формирования композитов полимер/наночастицы металлов – химическая металлизация полимеров и осадительная полимеризация в присутствии металлических коллоидов, а также включение частиц благородных металлов (Pt, Pd, Au) в электропроводящие полимеры химическим либо электрохимическим способом. Однако такие технологии являются многостадийными. Кроме того, в таких композитах металл химически связан с макромолекулами полимера, что может приводить к снижению или даже нивелированию его активности как чувствительного сенсора либо катализатора.

Нами показано, что задача формирования металл/полимерных композитов может быть решена, если объединить в одном технологическом процессе синтез полимерной матрицы, гальваническое восстановление наночастиц металлов и их включение в объем полимера.

Изучены условия одностадийного электрохимического формирования композитов на основе акриламида, его производных, формальдегида и хитозана с включением наноразмерных частиц Pt или Au методом электро(со)полимеризации. Установлено, что добавление H_2PtCl_6 в электролит ингибирует формирование полимерной пленки. Однако добавление в композицию хитозана, который образует интерполимерные комплексы за счет протонированных амидных групп, позволило нам получать покрытия сложного фазового состава с включением металлической Pt в полимерную матрицу [1]. Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что содержание платины в композите возрастает от 2,5 до 25 ат.% с увеличением концентрации H_2PtCl_6 в электролите от 2 до 8 ммоль/л (рис. 1). По данным рентгенофазового анализа (РФА) (рис.2а) включенная в композит Pt является рентгеноамморфной, как в присутствии хитозана (кривая 1), так и без него (кривая 2).

Электросинтезированные пленки с включением Au имеют сиреневую окраску, что подтверждает наличие в них золота. По данным РФА (рис.2б) серия полос, соответствующих

золоту, подтверждает включение кристаллов Au в полимерную матрицу при формировании композита.

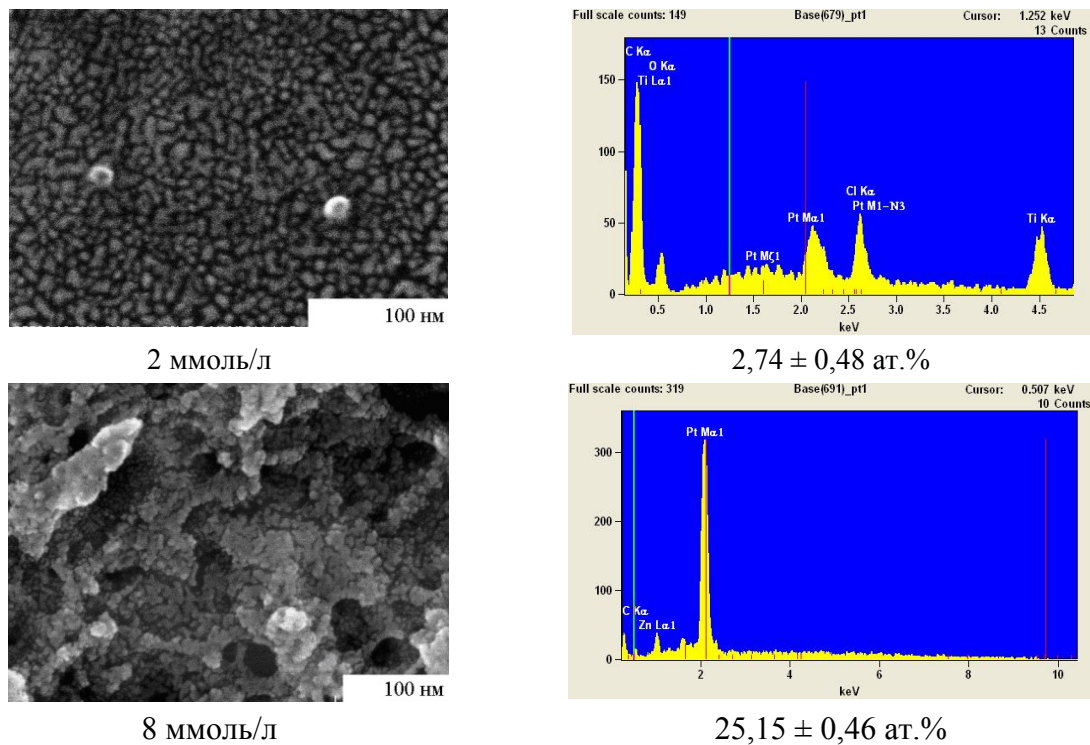


Рис. 1. СЭМ-изображения поверхности пленок и спектры элементного анализа композитов полимер/платина.

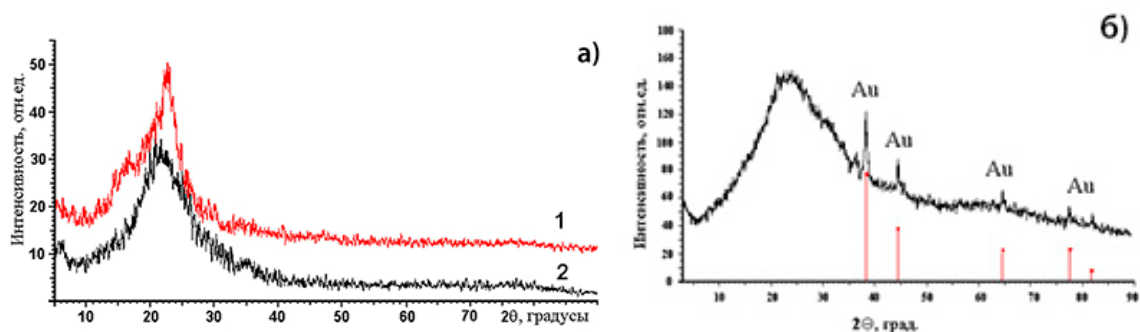


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров с частицами платины – (а) и золота – (б).

По данным СЭМ введение хитозана в электролит приводит к увеличению содержания Au в композите от 1 до 14 ат.% (рис. 3), причем скорость формирования и свойства композита зависят от соотношения концентраций хитозана и HAuCl_4 . При постоянном содержании хитозана в базовом электролите повышение концентрации HAuCl_4 от 2 до 6 ммоль/л приводит к увеличению тока формирования полимерной пленки. По мере роста толщины пленки плотность тока снижается, причем значение конечного тока к окончанию процесса формирования полимера (180-240 с) практически не зависит от содержания HAuCl_4 в электролите и определяется набухаемостью полимерной матрицы.

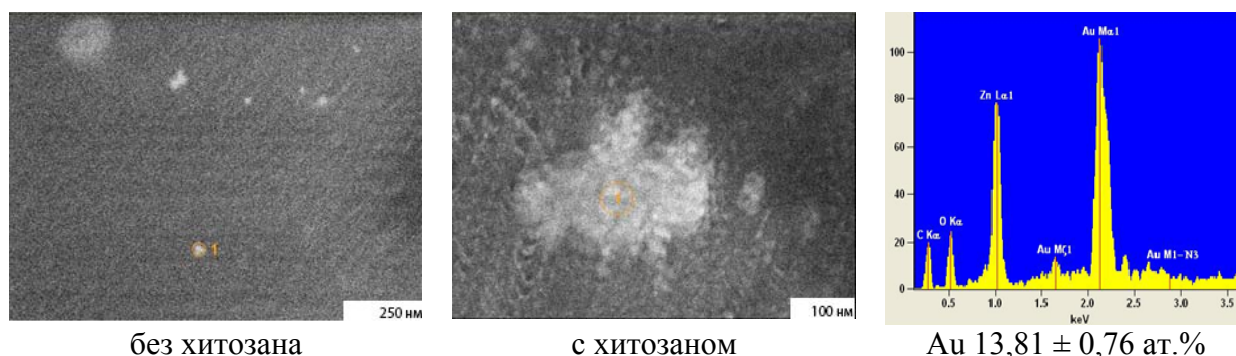


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности пленок и спектры элементного анализа композитов полимер/золото.

Полученные композиты были испытаны как катализаторы (рис. 4). Сравнение ЦВА, полученных в присутствии этилового спирта, на электроде из нержавеющей стали и на композитном электроде металл/полимер/Pt, показало, что на нержавеющей стали не происходит окисления этилового спирта, тогда как на полимере наблюдается пик, соответствующий окислению этилового спирта при $E = 0,25$ В (рис. 4а). Важно отметить, что окисление этилового спирта происходит не на нержавеющей стали, а на частицах платины в полимерной матрице. Создание таких катализаторов может быть перспективным, в связи малым количеством платины в композите. С другой стороны, непроводящая полимерная матрица механически стабилизирует платиновые частицы, предотвращая осыпание катализатора и пролонгируя его работу.

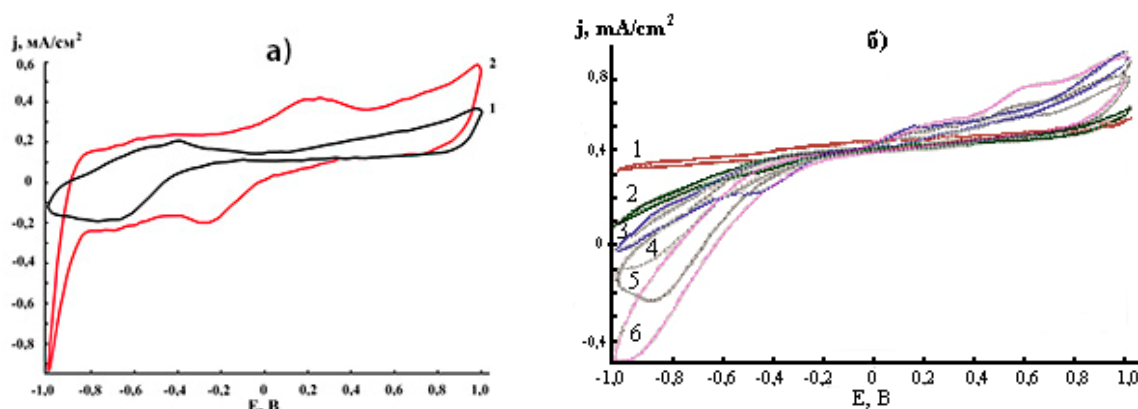


Рис. 4. ЦВА для композитов полимер/платина – (а) и полимер/золото – (б).
Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

Показано, что композитный электрод металл/полимер/Au чувствителен к наличию H_2O_2 в фосфатном буферном растворе (рис. 4б), причем плотность тока восстановления пероксида водорода пропорциональна его концентрации (рис. 4б, кривые 1-6).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Shchitovskaya E.V., Kolzunova L.G., Kuryavyi V.G., Slobodyuk A.B. // Russian J. Electrochem. 2015. V. 51. No. 12. P. 1097-1107.

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДСК КАК МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Антина Л.А.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

pkv@isc-ras.ru

Согласно традиционным представлениям, фазовое равновесие в системах частично кристаллический (ЧК) полимер – низкомолекулярный компонент принципиально не отличается от равновесия в смеси двух низкомолекулярных веществ. Специфика систем ЧК полимер – термодинамически хороший растворитель сводится к смещению точки в область крайне малой концентрации полимера и к выделению в ходе процесса кристаллизации очень дефектных кристаллов. Особенностью систем ЧК полимер – плохой растворитель является существование бинодали жидкостного равновесия над горизонтальным участком линии ликвидуса полимерного компонента, при этом правая ветвь бинодали выходит из «эвтектической» точки. Диаграммы состояния систем ЧК полимер – низкомолекулярное кристаллическое вещество трактуются как полный аналог диаграммы кристаллизации (плавления) смеси двух низкомолекулярных кристаллических веществ, содержащих «эвтектическую» точку, в которой сосуществуют три фазы: кристаллы обоих компонентов и их жидкая смесь.

Однако такая трактовка фазового равновесия в указанных смесях не корректна, поскольку в ее основе лежит неверное представление о фазовом состоянии ЧК полимеров, в соответствии с которым они однофазны (кристаллическое фазовое состояние), но существенно дефектны.

В соответствии с формулированной нами концепцией такие полимеры являются однофазными, внутренне напряженными (метастабильными), пространственно структурированными (микронеоднородными) жидкостями с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов. В рамках такого подхода к фазовому состоянию ЧК полимеров обоснована необходимость дополнить имеющиеся в литературе диаграммы состояния еще одной пограничной линией. Ее можно трактовать либо как температурную зависимость растворимости низкомолекулярного компонента в аморфных областях полимера, либо как температуру полного растворения имевшегося в исходной смеси низкомолекулярного компонента в полимере и, следовательно, превращения двухфазной системы полимер – низкомолекулярный компонент в однофазную – раствор низкомолекулярного компонента в ЧК полимере (физический гель).

Действительно, впервые полученные нами оригинальным оптическим методом полные диаграммы состояния смесей ЧК полимера с хорошим (рис. 1а) и плохим (рис. 1б) растворителем и с кристаллическим веществом (рис. 1в) служат подтверждением справедливости существования дополнительной кривой ВД, которая, в отличие от кривой ВС, является фазовой. С ее появлением были впервые определены области существования равновесных однофазных (область II) и метастабильных двухфазных (область III) гелей, являющихся прекурсорами при получении полимерных мембран и порошков.

Эксперименты, выполненные с использованием оптического метода, позволили сформулировать представления о процессах, протекающих при нагревании бинарных смесей всех трех типов.

В системе ЧК полимер (полиэтилен низкой плотности – хороший растворитель (п-ксилол) (рис. 1а) в области составов, отвечающих условию $\omega_2 > \omega_{2,B}$, сначала происходит

прямое растворение п-ксилола в аморфных областях ПЭНП при одновременном уменьшении доли полимерных кристаллитов за счет их термомеханического разрушения. При достижении температуры, соответствующей линии BD, фаза низкомолекулярной жидкости исчезает. При дальнейшем повышении температуры системы аморфизация полимера продолжается в присутствии фиксированного количества растворенной в нем жидкости, заканчиваясь полным исчезновением кристаллитов при температуре, отвечающей кривой BD.

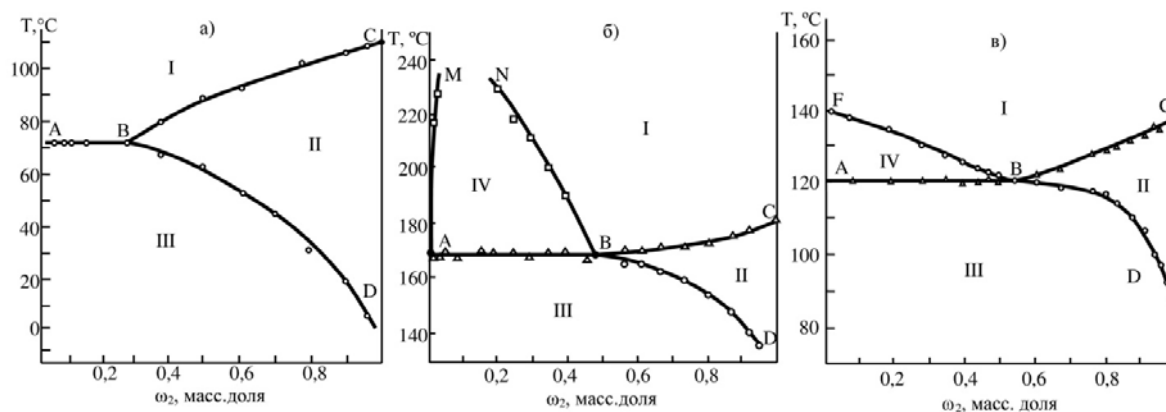


Рис. 1. Диаграммы состояния систем:
ПЭНП – п ксилол (а), ПП – ДБФ (б) и ПЭВП – 1, 2, 4, 5 – ТХБ (в)

При нагревании системы в области составов $\omega_2 < \omega_{2,B}$ происходит растворение 1 – $\omega_{2,B}$ масс. доли п-ксилола в аморфных областях ПЭНП, приводящее при температуре T_{am}^{min} , соответствующей участку АВ, к полной аморфизации полимера. При этой же температуре, без дальнейшего нагревания, происходит смешение возникшего раствора п-ксилола в полностью аморфизованном ПЭНП с избытком низкомолекулярной жидкости. Как было установлено нами, длительность последнего процесса может достигать 30 сут.

В системе ЧК полимер (полипропилен) – плохой растворитель (дибутилфталат) (рис. 1б) протекают сходные процессы, с той лишь разницей, что в области $\omega_2 < \omega_{2,B}$ смешение раствора ДБФ в полностью аморфизованном ПП, возникшего при T_{am}^{min} , с избытком чистого ДБФ реализуется при более высокой температуре. Совокупность таких температур, найденных для систем различного состава, образует бинадаль жидкостного равновесия (кривые АМ и NB). При нагревании системы ЧК полимер (полиэтилен высокой плотности) – низкомолекулярное кристаллическое вещество (1,2,4,5-тетрахлорбензол) реализуются следующие процессы. В области составов, обогащенной полимером, кристаллический ТХБ сначала растворяется по парофазному механизму в аморфных областях ПЭВП, вызывая его частичную аморфизацию. При достижении температуры, соответствующей линии BD, процесс растворения заканчивается. По мере дальнейшего нагрева продолжается аморфизация полимерного компонента, но уже в однофазной системе (растворе всего имевшегося в исходной двухфазной системе ТХБ в ПЭВП), который завершается при температуре, лежащей на линии ВС.

При избытке низкомолекулярного кристаллического компонента ПЭВП полностью аморфизуется при T_{am}^{min} в результате растворения в нем 1 – $\omega_{2,B}$ масс. доли ТХБ. Затем происходит прямое растворение кристаллов ТХБ в жидком (расплавленном) ПЭВП, содержащем ТХБ, которое заканчивается при температуре, лежащей на линии FB.

Известно, что при построении фазовых диаграмм систем ЧК полимер – низкомолекулярный компонент широко применяется метод ДСК в предположении что:

- температуре плавления ($T_{пл}$) отвечает максимум эндотермы вне зависимости от того, относится ли она к плавлению чистого полимера или к плавлению его в присутствии низкомолекулярного компонента;
- данные ДСК, полученные для бинарных систем, содержащих полимерный компонент, правомерно обсуждать в рамках представлений, развитых для низкомолекулярных систем;
- экстраполяция полученных при нескольких скоростях нагрева значений температур фазовых переходов к значениям, соответствующим бесконечно малой (нулевой) скорости, дает наиболее достоверную информацию об этих температурах.

Анализ полученных нами в двух сериях экспериментов термограмм для приведенных на рис. 1 бинарных систем позволил заключить, что эти допущения некорректны и метод ДСК не позволяет построить истинные диаграммы состояния. В частности:

1. Пользоваться температурой максимума эндотермы при построении пограничных кривых неправомерно по следующим причинам:

- по физическому смыслу эндотерма, отражающая процесс аморфизации ЧК полимера в отсутствие низкомолекулярного компонента, относится к совокупности двух процессов: термомеханического разрушения кристаллитов, связанных друг с другом проходными цепями, и чисто термического плавления не связанных друг с другом последних кристаллитов. Первый реализуется в широком интервале температуры, а второй – при фиксированной температуре, равной $T_{пл}$. На примере ПЭ и ПП установлено, что найденное независимым методом значение температуры не совпадает с максимумом эндотермы;
- форма калориметрической кривой при нагревании смесей ЧК полимера с низкомолекулярным компонентом задается интегральной функцией, отражающей сочетание описанных выше процессов, которые различаются длительностью и механизмом (плавление, растворение) и могут протекать как с выделением, так и с поглощением тепла. Поэтому, даже исходя из чисто геометрических соображений, ясно, что температуры, соответствующие пикам, никак не могут соответствовать границе завершения этих процессов;
- в силу того, что экзотерма, отражающая тепловой эффект смешения раствора ДБФ в расплаве ПП с избытком ДБФ, проявляется не только при $\omega_2 < \omega_{2,в}$ (рис. 1б), где она должна быть априори, но и в области $\omega_2 > \omega_{2,в}$, где ее быть не должно, термограммы в этой области относятся к составу системы, обедненному низкомолекулярным компонентом по сравнению с исходной смесью;

- кривая FB (рис. 1в) по физическому смыслу отражает завершение не плавления, а растворения избытка кристаллов ТХБ в расплаве ПЭВП, поэтому, как и для бинарной смеси низкомолекулярных веществ, для ее построения по данным ДСК следует пользоваться температурой, соответствующей завершению этого процесса.

2. В силу невозможности оценки температуры, отвечающей завершению растворения низкомолекулярного компонента в ЧК полимере с помощью метода ДСК нельзя в принципе построить пограничную кривую BD (рис. 1), без которой диаграмма дает неверное представление о фазовом состоянии системы под линией полной аморфизации полимерного компонента.

3. Появление этой кривой дает основание утверждать, что переход через линию ликвидуса BC не приводит к изменению числа фаз в содержащей полимерный компонент системе, как это имеет место в бинарных низкомолекулярных смесях. Это является доказательством неправомерности используемых аналогий при обсуждении фазового равновесия в этих системах.

4. Использование приема экстраполяции по скорости нагрева при построении бинадали жидкостного равновесия и кривой растворимости низкомолекулярного кристаллического вещества в расплаве полимера, может быть оправдано, только если экстраполируется температура окончания всех фиксируемых тепловых эффектов.

Таким образом анализ тепловых эффектов, фиксируемых методом ДСК, дает возможность предсказать соотношение компонентов в фигуративной точке В (рис. 1), характеризующей степень термодинамического сродства компонентов системы, а сам метод позволяет построить так называемые технологические диаграммы, пригодные для оценки условий получения мембран, порошков, функциональных материалов и др. Вместе с тем, метод ДСК не может рассматриваться в качестве базового при построении диаграмм состояния систем ЧК полимер – низкомолекулярный компонент.

RENEWABLE ENERGY: WIND TURBINES, SOLAR CELLS, SMALL HYDROELECTRIC PLANTS, BIOMASS, AND GEOTHERMAL SOURCES OF ENERGY

Nataša A. Kablar¹, Mitar V. Lutovac²

¹Lola Institute, Belgrade, Serbia

²University Union "Nikola Tesla", Faculty of Business and Industrial Management, Belgrade, Serbia

Summary: In this paper we present five basic types of renewable energy sources, namely: wind turbines, solar cells, small hydroelectric plants, biomass, and geothermal sources of energy. Wind turbines transform energy of wind into electrical energy, solar cells transform energy of sun into electric energy, hydroelectric plants transform energy of water into electric energy, devices or machines can be constructed to transform energy of biomass into heat energy, and geothermal energy into some form of energy. In this paper we present basic information and reasons why it is need today to use these forms of energy – called green energies, we present how these devices or machines function, and we propose for future work design of typical devices or machines that will satisfy basic functional needs.

Keywords: *renewable energy, wind turbines, solar cells, biomass.*

REFERENCES

- [1] Kotler, P. and Keller, K.L.: *Marketing management*. 14th Edition. Upper Saddle River (New Jersey – USA): Prentice Hall Inc., 2012. – 816 pp. ISBN 978-0-13-210292-6.
- [2] Conger, J.A. and Kanungo, R.N.: Toward a behavioral theory of charismatic leadership in organizational settings. *The Academy of Management Review*, Vol. 12, No. 4 (October 1987), pp. 637-647. ISSN 0363-7425.
- [3] Zack, M.H.: A strategic pretext for knowledge management. In: *Proceedings of the 3rd European Conference on Organizational Knowledge, Learning and Capabilities (OKLC-2002)*; Athens, Greece; 5-6 April 2002. Athens (Greece): Athens Laboratory of Business Administration (ALBA), 2002, pp. 243-254.
Web site of Wikipedia: <https://www.wikipedia.org>

КОНЦЕПЦИЯ МНОГОАЛЬТЕРНАТИВНОСТИ В ЭВОЛЮЦИИ ПРИРОДЫ

Подвальный С.Л., Васильев Е.М.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
spodvalny@yandex.ru

В научной картине мира эволюционные процессы в живой и неживой природе достаточно долго рассматривались как взаимно противоположные процессы организации и, соответственно, дезорганизации в термодинамически изолированных и равновесных системах. С появлением теории открытых диссипативных систем такое противопоставление эволюции живого и неживого потеряло свою актуальность, и на смену ему пришла парадигма самоорганизации как единого свойства природы [1-3]. Вместе с тем, механизмы эволюции в живой и неживой природе существенно различаются по способам обмена с внешней средой энергией, веществом и информацией, однако отмеченная непротиворечивость указанных процессов оставляет в стороне вопрос о сходстве этих способов. Гносеологическое значение этого вопроса дополняется актуальными потребностями прикладных исследований в области сложных систем, нуждающихся в практических рекомендациях со стороны физики и биологии по оценке поведения и управления такими системами. В предлагаемой работе в качестве концепции, объединяющей эволюции живого и неживого, выдвигается концепция многоальтернативности, основанная на принципах многообразия, дискретности и иерархии процессов и структур [4-7].

Принцип многообразия. Многообразие неживых форм строения материи начиная с уровня элементарных частиц обуславливает эволюционный, лавинообразный рост числа организованных структур, обладающих новыми свойствами, а значит, и способностью к устойчивому существованию в разных условиях. Поскольку совокупность однородных элементов не порождает новых свойств, то наличие разнотипного «исходного материала» предопределяет возможность эволюции.

В качестве примера можно привести создание высокоэффективных преобразователей солнечной энергии на основе гетерогенной структуры AlGaAs-GaAs, в несколько раз превосходящей по своим энергетическим показателям моноструктуры на кремниевой основе [8]. Отмеченное выше состояние устойчивости процесса не означает его равновесности. На рис. 1 показан глобально устойчивый, но неравновесный процесс [9]. Хаотические фазовые траектории рис. 1а несут в себе скрытую упорядоченную фрактальную структуру движения, проявляющуюся в отображениях Пуанкаре, рис. 1б.

Многообразие в биологических системах достаточно очевидно. Его эволюционная необходимость заключается не только в обеспечении непрерывности трофических связей, но и в поставке генетического материала для механизма естественного отбора, т.е. лежит в основе эволюции живого мира [10].

Таким образом, общим источником эволюции живой и неживой материи является многообразие их форм.

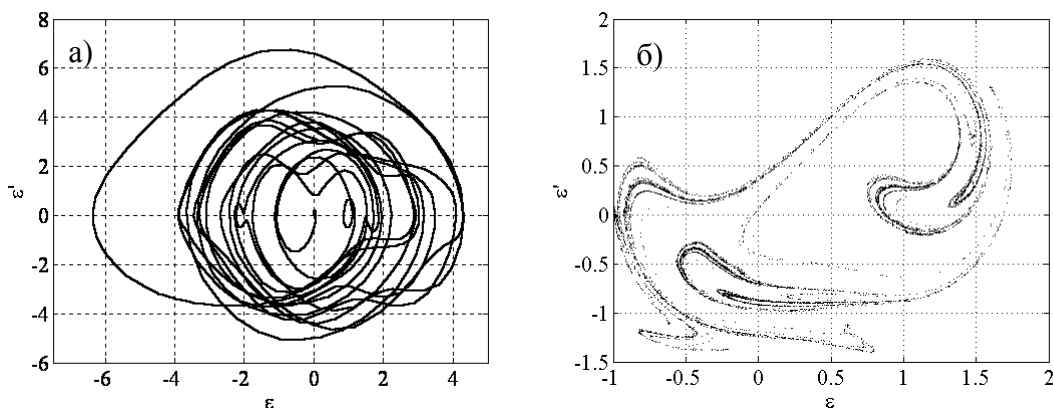


Рис. 1. Иллюстрация устойчивого неравновесного процесса.

Принцип иерархии структур. Иерархия этапов эволюции неживых структур определяется диалектическим законом перехода количественных изменений в качественные и состоит в последовательном количественном усложнении своих форм: элементарные частицы – атомы – химические элементы – тела – звёздные системы – галактики, а также видов их взаимодействия, сопровождаемым скачкообразными качественными изменениями в их свойствах. Следует отметить, что отличия в свойствах различных уровней иерархии физических форм материи возникает не только вследствие различного состава их элементов, но и в результате изменения способов их организации: каждый уровень организации неживых форм возникает в силу качественно других отношений их составляющих (наиболее яркий пример – периодический закон химических элементов Д.И. Менделеева).

Иерархия живых структур: белок – ген – клетка – организм – популяция – экосистема – биосфера, в силу их общеизвестности не требует дополнительных разъяснений и очевидно указывает на общность рассматриваемого эволюционного принципа. На каждом уровне структуры биологическая система использует разные способы сохранения своего устойчивого существования:

на низших уровнях – белковый и нуклеотидный полиморфизм (взаимозаменяемость функций различных белков и нуклеотидов);

на уровне организмов – гомеостазис, образующий многоуровневую систему защиты, в которой переход к более высоким её уровням затрагивает всё большее число физиологических подсистем организма;

на уровне экосистем – разнообразие видов, родов семейств и т.д.

Многоуровневость материальных систем, обеспечивая устойчивость процессов (в том числе – неравновесных) в неживых структурах, так же, как и гомеостазис в живых организмах, является не только результатом эволюции, но и создаёт условия для накопления и реализации в этих системах эволюционных изменений на каждом уровне.

Принцип дискретности. Достижения квантовой теории определили дискретность энергетических параметров элементарных частиц неживой материи и их взаимных конфигураций, или структур. В качестве иллюстрации такой дискретности на макроскопическом уровне на рис. 2 показаны два состояния плёночной структуры, опорные узлы которой заданы, а дополнительные узлы образуются в зависимости от начальных условий образования плёнки [11].

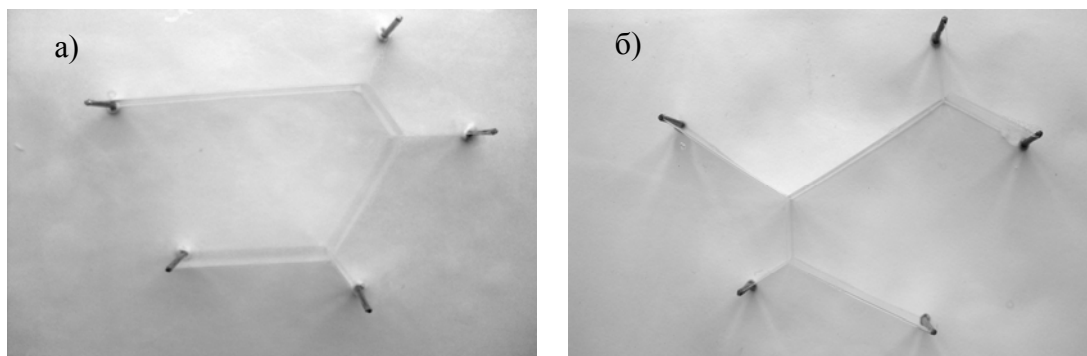


Рис. 2. Дискретные состояния плёночной структуры в локальных энергетических минимумах.

Обе структуры а) и б) на рис. 2 являются энергетически локально устойчивыми. В рассматриваемой системе существует несколько вполне определённых устойчивых состояний, т.е. их множество дискретно.

В биологических структурах дискретность строения определяется существованием двадцати основных аминокислот, комбинации которых определяют всё разнообразие известных видов белков. Дискретность генетических структур обеспечивает элементарным носителям наследственности высокую устойчивость, так как переход из одного дискретного состояния в другое требует преодоления некоторого энергетического порога. Для иерархически сложных структур наблюдается дискретность поведенческих реакций: в частности, Г.Хакен приводит популярный пример конечного дискретного набора устойчивых естественных аллюров у лошади: шаг, рысь, иноходь, галоп.

Отсюда следует, что дискретность живых и неживых структур обеспечивает рассмотренное выше многообразие вариантов форм, т.е. является неотъемлемым условием эволюции.

Заключение. Единство законов эволюции живых и неживых систем может быть установлено на основе объединяющей концепции многоальтернативности, постулирующей принципы многообразия, дискретности и иерархии структур. Конструктивное содержание этих принципов открывает практические перспективы для прикладного анализа и управления сложными развивающимися системами как естественного так и антропогенного происхождения.

ЛИТЕРАТУРА

- [2] Шрёдингер Э. Что такое жизнь? Физический аспект живой клетки. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2002. 92 с.
- [3] Пригожин И., Стенгерс И. Порядок из хаоса. – М.: URSS, 2008. 296 с.
- [4] Хакен Г. Информация и самоорганизация. – М.: URSS, 2014. 320 с.
- [5] Подвальный С.Л. Многоальтернативные системы: обзор и классификация // Системы управления и информационные технологии. 2012. Т.48, №2. С.4–13.
- [6] Подвальный С.Л. Многоальтернативные системы с переменной структурой автоматического управления процессами непрерывной полимеризации // Системы управления и информационные технологии. 2011. Т.46, №4.1. С. 175-178.
- [7] Podvalny S.L., Vasiljev E.M. Evolutionary principles for construction of intellectual systems of multi-alternative control // Automation and Remote Control. 2015. Vol. 76, No. 2. P. 311-317.
- [8] Podvalny S.L., Vasiljev E.M. A Multi-Alternative Approach to Control in Open Systems: Origins, Current State, and Future Prospects // Automation and Remote Control. 2015. Vol. 76, No. 8. P. 1471-1499.

- [9] Алфёров Ж.И., Андреев В.М., Румянцев В.Д. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников. 2004. Т.38, вып. 8. С. 937-948.
- [10] Васильев Е.М. Хаотические движения в системах низкого порядка // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2012. Т.8, №6. С. 104-108.
- [11] Тимофеев-Ресовский Н.В., Воронцов Н.Н., Яблоков А.В. Краткий очерк теории эволюции. – М.: Наука, 1977. 303 с.

ПРИНЦИП МНОГООБРАЗИЯ В ЗАДАЧАХ УПРАВЛЕНИЯ И ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ

Подвальный С.Л., Васильев Е.М.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
spodvalny@yandex.ru

Задачи ответственного управления в ситуациях неопределённости и существования высокого риска принятия ошибочного решения требуют построения соответствующих искусственных систем, которые бы по своим свойствам приближались к способности биологических объектов и структур успешно функционировать и развиваться в аналогичных условиях.

Приём использования биологических аналогий, основанный на идее Н.Винера о подобии процессов управления в искусственных объектах и в живых организмах, позволяет обнаружить в живых системах некоторые общие принципы их построения, обеспечивающие устойчивое существование и эволюцию этих систем в условиях неопределённого изменения параметров окружающей среды и естественного отбора.

Проведённый в работах [1-3] анализ представителей живого мира и их сообществ позволил сформулировать ряд таких принципов, объединённых концепцией многоальтернативности.

В непосредственном значении *alternare* (лат.) – чередовать, многоальтернативность проявляется, прежде всего, в дифференциации и разнообразии функций клеток и органов животного, используемых в различных средах его обитания. Природа пошла по пути разделения, а не совмещения функций в “универсальных” органах.

В биосистемах многоальтернативность реализуется не только хорошо известным многообразием живого мира, необходимо обеспечивающим устойчивость системы в неблагоприятных условиях, но и многоуровневостью, иерархичностью этого многообразия. Иерархичность строения лежит в основе важнейшего свойства живых систем – гомеостаза, вводящего в действие более высокие уровни защиты или реакции организмов по мере исчерпания возможностей низших уровней.

Источником многообразия является принцип модульности, проявляющийся в формировании новых живых структур из уже имеющегося сравнительно небольшого числа биологически устойчивых модулей. Модульность строения является важнейшей предпосылкой “неусложняемой простоты” живого мира.

Рассмотрим кратко примеры использования указанных принципов, в первую очередь, принципа многообразия, в искусственных системах управления и принятия решений.

В задачах автоматического управления динамическими объектами многовариантное управление использовалось ещё в 1957 году А.М. Лётовым [4], которым было предложено изменять знак обратной связи в регуляторе, т.е. изменять его структуру, выбирая одну из

двух альтернатив в зависимости от текущего состояния объекта. Развитие работ в этом направлении привело к созданию систем с переменной структурой [5]. В настоящее время указанное направление развилось в теорию гибридных (коммутируемых) систем управления, сочетающих в себе свойства непрерывных и дискретных систем [6]. В частности, удаётся установить, например, требования к компонентам управления, обеспечивающим стабилизацию структурно неустойчивых объектов при произвольных законах переключения альтернативных управлений [7]. В обзоре [8] показывается, что в переключаемых системах появляется возможность формирования сложных нелинейных законов управления, изменяющихся в зависимости от изменяющихся факторов внешней среды. Очевидно, что многообразие таких переключений не должно уступать многообразию изменения факторов.

Принцип многообразия включён в рекомендации Международной энергетической комиссии в качестве обязательного к применению для построения систем аварийной защиты атомных станций. Такие системы получили название диверсных от англ. diversity – разнообразие. В работе [9] отмечается, что к наиболее употребительным видам разнообразия в системах защиты относятся техническое, функциональное, параметрическое, программное и проектное разнообразия. При этом приём классического резервирования не относится к принципу разнообразия, так как реализует количественное дублирование, например, технически или функционально идентичных устройств. Примером технического разнообразия является реализация активной защиты, переводящей энергоблок в безопаснее состояние при наличии источника электрической энергии, и её пассивного, энергонезависимого варианта, обеспечивающего эту защиту только под действием силы тяжести.

В связи с распространением микропроцессорного контроля и недоказуемостью программной безотказности средств автоматизации актуальной задачей обеспечения принципа разнообразия является реализация программируемых функций с помощью непрограммируемых средств [10]. В настоящее время принцип многообразия – диверсности – развивается в качестве основного способа повышения надёжности программных средств [11, 12].

В системах автоматического управления аэрокосмическими объектами также наблюдается тенденция отказа от аппаратного резервирования и внедряется переход к реконфигурирующимся системам, обеспечивающим безопасность полёта за счёт искусственно создаваемой структурной избыточности – многообразия алгоритмов управления [13]. В качестве реального примера применения принципа многообразия в таких объектах можно привести структуру системы электроснабжения космической станции [14], в которой реализовано несколько способов обеспечения энергией потребителей путём использования энергии солнечных батарей, электрохимических преобразователей и предусмотрена также возможность подключения источника энергии от внешнего объекта. При этом структура системы, например, подсистема солнечных батарей, содержит свыше десяти иерархических уровней регулирования, включающихся в работу по мере роста мощности потребителей и подключения очередной батареи.

Обширной областью приложения принципа многообразия являются задачи принятия решений в условиях существенно ограниченной исходной информации или комбинаторной множественности вариантов решений, в частности, так называемые NP-трудные задачи. В обзоре [15] в качестве биологического прототипа метода решения задач искусственного интеллекта рассматриваются эволюционные процессы живого мира, отличительным признаком которых является непрерывное генерирование дискретного многообразия вариантов, на котором осуществляется отбор наилучших. При этом отмечается, что в природе используются различные типы эволюционных процессов, многообразии которых

порождает соответствующее многообразие моделей принятия решений. К одной из таких моделей относится модель матричной репликации, предусматривающая независимое, параллельное улучшение нескольких альтернативных вариантов решений, каждый из которых основан на неварьируемом ядре – матрице этого варианта [26]. Использование репликационных алгоритмов существенно повышает вероятность определения глобального экстремума в оптимизационных задачах.

Идеи разнообразия алгоритмов принятия решений используются при принятии оперативных решений в условиях неполноты, недостоверности и противоречивости анализируемой информации. В работе [17] предлагается использовать функциональную избыточность наборов действий, порождающую многоальтернативность принимаемых решений. Наличие предварительного сформированного многообразия таких решений позволяет существенно повысить их оперативность и качество.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Podvalny S.L., Vasiljev E.M. A Multi-Alternative Approach to Control in Open Systems: Origins, Current State, and Future Prospects // Automation and Remote Control. 2015. Vol. 76, No. 8. P. 1471-1499.
- [2] Podvalny S.L., Vasiljev E.M., Barabanov V.F. Models of Multi-Alternative Control and Decision-Making in Complex System // Automation and Remote Control. 2014. Vol. 75, No.10. P. 1886-1891.
- [3] Подвальный С.Л. Многоальтернативные системы: обзор и классификация // Системы управления и информационные технологии. 2012. Т.48, №2. С.4–13.
- [4] Лётов А. М. Условно устойчивые регулируемые системы (об одном классе оптимальных регулируемых систем) // Автоматика и телемеханика. 1957. №7. С. 601–604.
- [5] Емельянов С.В. Системы автоматического регулирования с переменной структурой.–М.: Наука, 1967. 336 с.
- [6] Liberzon D. Switching in Systems and Control. – Boston, MA: Birkhäuser, 2003. 233 p.
- [7] Podvalny S.L., Vasiljev E.M. Multi-alternative stabilization of structurally unstable objects. // Stability and Control Processes in Memory of V.I. Zubov (SCP), 2015. International Conference. Saint-Petersburg State University: Institute of Electrical and Electronics Engineers (IEEE), 2015. P. 120-122.
- [8] Шпилевская О.Я., Котов К.Ю. Переключаемые системы. Устойчивость и проектирование (обзор) // Автометрия. 2008. Т.44, №5. С. 71-87.
- [9] Алпеев А.С. Диверсные защиты. Обеспечение разнообразия при проектировании аварийных защит атомных станций // Ядерная и радиационная безопасность. 2015. №2(76). С. 11-14.
- [10] Андропов Е.В., Коган И.Р., Поваров В.П., Павлов Л.П. Алгоритмизация управления диверсной системой комплексной защиты блоков АЭС // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2015. Т. 11, №5. С. 51-58.
- [11] Харченко В.С. Модели и свойства многоальтернативных отказоустойчивых систем // Автоматика и телемеханика. 1992. № 12. С.140-147.
- [12] Сиора А.А., Скляр В.В., Харченко В.С. (n,m)-версионные системы: таксономия, модели и технологии // Вісник Харківського національного університету Серія Математичне моделювання. Інформаційні технології. Автоматизовані системи управління. 2008. № 833. С. 231-246.
- [13] Казак В.Н., Шевчук Д.О., Васильев М.А. Разработка структурной схемы управления самолётом в условиях возникновения аварийной ситуации // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2014. Т.6, №2(72). С. 61-66.
- [14] Тищенко А.К., Васильев Е.М., Тищенко А.О. Многоальтернативное управление критическими режимами системы электроснабжения космической станции // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2015. Т.11, №2. С. 101-106.
- [15] Курейчик В.В., Курейчик В.М., Сороколетов П.В. Анализ и обзор моделей эволюции // Известия РАН. Теория и системы управления. 2007. №5. С. 114-126.
- [16] Васильев Е.М., Крутских И.В. Генетический алгоритм решения квадратичной задачи о назначениях // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2011. Т. 7, №3. С. 29-33.
- [17] Меньших В.В., Пастушкова Е.А. Структурная модель функционально избыточного набора действий для принятия решений в органах внутренних дел // Вестник Воронежского института МВД России. 2013. №4. С. 226-235.

ORAL SESSION

ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MECHANICALLY RENEWABLE ELECTRODES OF MODEL BINARY ALLOYS

Choba M.A., Safonov V.A., Aleshin Yu.K.

Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia
machoba@mail.ru

The surface composition of alloys usually differs from their volume composition. The “driving force” and the mechanism of selective spontaneous accumulation of individual alloy components in the surface layer (surface segregation) attract keen attention as regards both theory and practice. This phenomenon was actively and widely studied since the appearance of modern methods of monitoring the composition and structure of alloy surfaces at their boundary with vacuum, such as, first of all, the methods of XPS and Auger-electron spectroscopy (AES). The alloy interfaces with electrolyte solutions are much more complicated for experimental and theoretical investigations. It deserves mention that it is the surface segregation at the alloy/electrolyte interface that determines the electrocatalytic and corrosion behavior of alloys, their electrical, optical and other properties and is responsible for the processes of gradual modification of the metal surface structure.

In this report, the results of studying the kinetics and mechanism of surface segregation at the interface of the *in situ* mechanically renewed surface of binary-alloy electrodes with electrolyte solutions are briefly surveyed. The methods used are impedance spectroscopy, cyclic voltammetry and laser-induced temperature potential shift. The study objects represent alloys with different phase composition: two-phase alloys of the eutectic type (Sn-Pb [1], Ag-Bi [2]); alloys in which intermetallic compounds can be formed (Ag-Sn [3], (Ag-Cd) [4]; solid solutions with unlimited mutual solubility of components (Au-Ag) [5]. It should be noted that the first (the main) component in the mentioned alloys is characterized by the higher specific surface energy as compared with the second component which is present in the alloy as a small addition. In these systems, after a thin (~10 μm) layer is mechanically cut off from the metal surface in contact with electrolyte, i.e., after the surface and volume compositions of the alloy are leveled, the processes of electrode surface enrichment with the atoms of surface-active alloy components are observed at room temperature. It should be noted that these processes are “anomalously” fast for solid metals (relaxation times of the order of tens of minutes). The rate of segregation processes is shown to be substantially dependent on the electrochemical parameters of systems under study.

The results of studying the effect of segregation at the alloy/electrolyte interface are compared with the data obtained by AES and XPS at the interface of these alloys with vacuum.

As an example, Fig. 1 shows the capacitance curves measured on the Sn-Pb eutectic alloy at different moments after the electrode surface renewal in a surface-inactive electrolyte. One can see that the measured curves shift with time towards the corresponding curves for pure Pb electrode. On the qualitative level, this shift testifies that as the time after the renewal increases, the electrode surface is enriched with lead atoms. We'd like to stress that by its nature, this effect is nonfaradaic, because we failed to observe any increase in the faradaic current during this process. It was assumed and substantiated that the increase in the lead concentration in the surface layer proceeds by the mechanism of its surface diffusion from surface areas enriched with it. It's important to stress that the rate of this process is a function of the electrode charge.

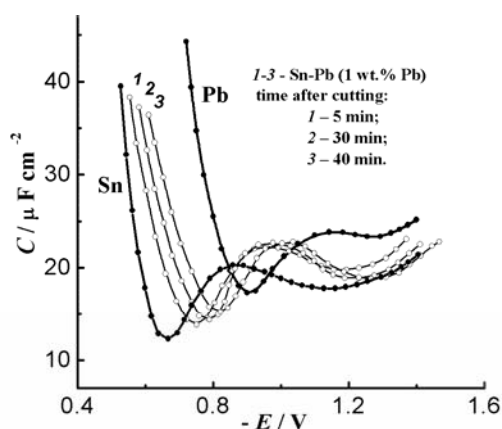


Fig. 1. Dependences C vs. E measured in 0.01 M NaF solution at Sn and Pb electrodes and the Sn-Pb (1 wt. % Pb) alloy electrode at different time after its mechanical renewal, min: 1 – 5; 2 – 30; 3 – 40

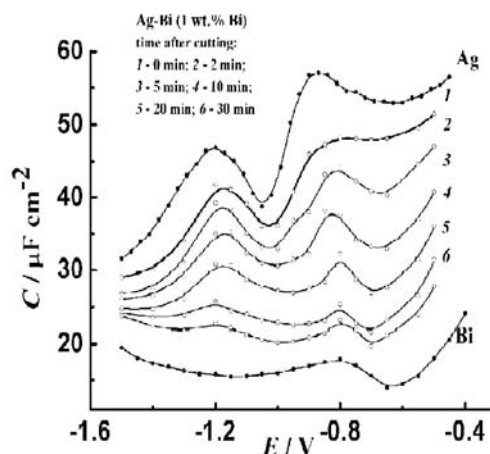


Fig. 2. Dependences C vs. E measured in 0.05 M NaF solution at Ag and Bi electrodes and the Ag-Bi (1 wt. % Bi) alloy electrode at different time after its mechanical renewal, min: 1 – 2 – immediately after the renewal; 1 – 2; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20; 5 – 30.

Another example of two-phase systems is the eutectic alloy Ag-Bi. As was mentioned above, the main component (Ag) is characterized by the reversible work of surface formation substantially higher as compared with Bi. Transients of differential capacitance of this electrode were measured from the moment of its renewal in a surface-inactive electrolyte (sodium fluoride) under potentiostatic conditions. It is seen (Fig. 2) that as the time after renewal increases, the experimental curves gradually approach the curve of the Bi electrode. These results qualitatively demonstrate that the longer the contact between the newly formed alloy surface with solution, the higher the concentration of Bi atoms on the surface. Thus, Bi is the surface active component in this alloy. We have shown that for a model description of the capacitance curves and the observed time effects, the model of “independent electrodes” should be used. From the viewpoint of physical meaning, this model assumes that the electrode surface consists of sufficiently coarse grains of individual components.

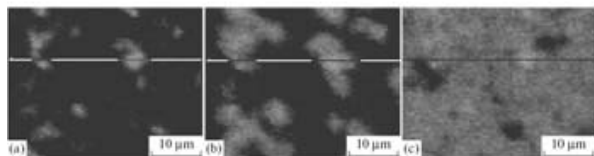


Fig. 3. The effect of the time passed from the cessation of ionic etching on the bismuth distribution (light regions) over the surface of the studied alloy: (a) in 15 min, (b) in 100 min, (c) in 50 h.

In addition to electrochemical data, we used the AES method for studying the segregation process. Figures 3a, 3b, and 3c show the surface of the Ag-Bi alloy after its bombardment with argon ions for 15, 100 min, and 50 hours, respectively. As seen, one can observe the gradual increase in the Bi content (light areas) in the surface layer. These results allowed us to conclude, that the process of surface segregation can be described by the two-dimensional non-steady-state diffusion model.

The most important conclusion of this study is as follows: in contrast to the metal/vacuum interface, under electrochemical experimental conditions it is possible to vary the rate and sometimes the mechanism and direction of the surface segregation processes by changing either the potential drop at the interface or the charge of the electric double layer.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Safonov V.A., Choba M.A. // *Electrochim. Acta*. 2001. V. 46. P. 3103.
- [2] Safonov V.A., Choba M.A. // *Z. phys. Chem*. 2013. V. 227. P. 1159.
- [3] Safonov V.A., Choba M.A., Seropegin Yu.D. // *J. Electroanal. Chem*. 2003. V. 552. P. 153.
- [4] Safonov V.A., Choba M.A. // *Russ. J. Electrochem*. 2015. V. 51. P. 703.
- [5] Manzhos R.A., Krivenko A. G., Doronin S.V., Choba M.A., Safonov V.A. // *J. Electroanal. Chem*. 2013. V. 704. P. 175.

The authors are grateful to the Russian Foundation for Basic Research for the financial support of this study (grant no. 15-03-05243).

АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ НА ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЙ СЕНСОР

Алешин Ю.К.¹, Сивков М.А.¹, Чоба М.А.¹, Платонов В.Н.²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия,

²ИОФ РАН, Москва, Россия

vovur@mail.ru

Практика применения пьезокварцевого резонатора (ПКР) в жидких средах показала, что диэлектрическая проницаемость среды, окружающей пьезокварцевый резонатор, сильно влияют на изменение базовой частоты. Нами проведены исследования (эксперимент и теоретический расчет) влияния геометрических параметров резонатора и диэлектрической проницаемости окружающей среды на резонансную частоту пьезокварца. Экспериментально определено влияние изменения емкости датчика при разных геометрических размерах резонатора и изменении коэффициента диэлектрической проницаемости окружающей среды. Тот факт, что на изменение резонансной частоты наибольшее влияние оказывает именно диэлектрическая проницаемость, а не другие физические характеристики рассматриваемой жидкости, можно показать, взяв вещества с близкими значениями вязкости, плотности и т.д., но значительно отличающимися диэлектрическими проницаемостями [1,2]. А так как непосредственно между электродами пьезокварца, то можно заключить, что окружающая среда влияет на емкость именно посредством изменения характеристики краевого поля. Таким образом, знание количественных отношений между величиной этих эффектов и геометрией резонатора улучшит точность измерений при применении пьезокварцевых датчиков.

Чувствительность метода очень высока. Современная схмотехника позволяет измерить частоту пьезоэлектрического резонатора с большой точностью. При базовой частоте резонатора до 15 МГц погрешность измерения частоты 0.1 Гц, таким образом, относительная ошибка оценивается в 10^{-10} . Диэлектрические свойства окружающей датчик среды, обусловлены химическим составом и молекулярной структурой вещества, это означает, что их можно исследовать с помощью ПКР.

Высокочувствительный пьезосенсор, погруженный в жидкость с диэлектрической проницаемостью ϵ , представляет собой конденсатор, состоящий из двух цилиндрических металлических электродов с ограниченными размерами (рис 1).

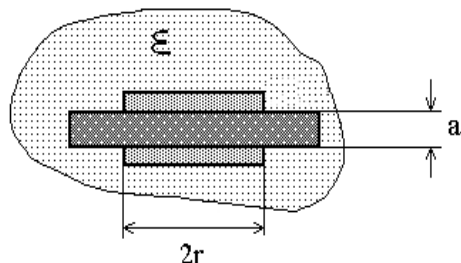


Рис. 1. Схематическое представление ПКР в жидкой среде, r - радиус электродов, a - толщина пьезокварца.

Для точного определения статической емкости ПКР численными методами решалась задача Лапласа со смешенными граничными условиями:

$$\begin{aligned} \Delta U &= 0 \\ U|_{z=0} &= V_1, \quad \text{при } r \leq a \\ U|_{z=L} &= V_2, \quad \text{при } r \leq a \\ \frac{\partial U}{\partial z}|_{z=0} &= 0, \quad \text{при } r > a \\ \frac{\partial U}{\partial z}|_{z=L} &= 0, \quad \text{при } r > a \\ U|_{z \rightarrow \infty} &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

Где a – это радиус электродов.

Далее, емкость конденсатора представлялась в виде

$$C = C_0(1 + \Delta C), \quad (2)$$

где $C_0 = \frac{\epsilon_0 \epsilon_k \pi a^2}{h}$, а ΔC – дополнительная емкость, появляющаяся в результате воздействия

краевого электрического поля, то $\Delta C = \frac{C}{C_0} - 1$.

Результаты вычисления ΔC , хорошо аппроксимируются формулой

$$\Delta C = 1.32 * \exp\left(2.2 \log\left(\frac{d}{a}\right)\right), \quad (3)$$

где d – это расстояние между обкладками конденсатора.

В эксперименте производились измерения ухода частоты ПКР-датчиков разных радиусов, но одной толщины $d = 15 * 10^{-5}$ м, при погружении в воду одного электрода и обоих электродов.

Для отношения частот последовательного резонанса можно записать[3]:

$$\frac{f_1^2}{f_2^2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{1 + \beta \epsilon_k \Delta C}{1 + \Delta C}, \quad (4)$$

Здесь f_1 – значение резонансной частоты ПКР в воздухе, f_2 – частота резонатора, полностью погруженного в жидкость, а C_1 и C_2 – соответствующие значения емкостей, а

β – безразмерный коэффициент, учитывающий степень влияния окружающей среды. Для отношения частот резонатора, погруженного в жидкость только с одной стороны

$$\frac{f_1^2}{f_2^2} = \frac{C_2}{C_1} = \frac{1 + \frac{1}{2}\Delta C(\beta\varepsilon_{ж} + 1)}{1 + \Delta C} \quad (5)$$

Из этих соотношений находим коэффициент β . Если ПКР погружен в жидкость полностью

$$\beta = \frac{\frac{f_1^2}{f_2^2}(1 + \Delta C) - 1}{\varepsilon_{ж}\Delta C} \quad (6)$$

И при частичном погружении –

$$\beta = \frac{1}{\varepsilon_{ж}} \left[\frac{2 \left(\frac{f_1^2}{f_2^2} (1 + \Delta C) - 1 \right)}{\Delta C} - 1 \right] \quad (7)$$

Измерения частоты проводились по четыре раза в каждой точке. Данные и полученные из них значения β и ΔC приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Данные измерений частоты.

Радиус a , м	Вид измерения	f генерации, МГц	Δf , кГц	β
$1,78 \cdot 10^{-3}$	На воздухе	9,97952	-	-
$1,78 \cdot 10^{-3}$	1 электрод в воде	9,97311	6,41	0.01272405
$1,78 \cdot 10^{-3}$	2 электрода в воде	9,961945	17,575	0.0127761
$3,34 \cdot 10^{-3}$	На воздухе	9,976324	-	-
$3,34 \cdot 10^{-3}$	1 электрод в воде	9,968634	7,69	0.01272465
$3,34 \cdot 10^{-3}$	2 электрода в воде	9.957906	18,418	0.0127691

Как видно из таблицы, при изменении значения ΔC на 25%, коэффициент β изменился менее чем на 0,15%. Таким образом, можно сделать вывод, что его значение мало зависит от величины электродов, и является инвариантом для данного метода измерения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Сивков М.А., Алешин Ю.К. Комплексный анализ базового элемента емкостных датчиков // Сборник трудов XV Всероссийской школы-семинара "Физика и применение микроволн". 2015. С. 27.
- [2] Алешин Ю.К., Сивков М.А., Чоба М.А. Измерение и расчет емкости базового элемента пьезокварцевого датчика // Труды XXVII Симпозиума "Современная химическая физика". 2015. С. 64.
- [3] Зеленка И. Пьезоэлектрические резонаторы на объемных и поверхностных акустических волнах. Москва: Мир, 1990.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБКИХ БЕТОННЫХ МАТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОДВОДНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

Бабкин В.Ф., Дроздов Е.В., Завалина Е.А.

Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,
Воронеж, Россия

Пересечение водных преград магистральными трубопроводами наиболее часто осуществляют путем строительства подводного перехода. Такие переходы, несмотря на сравнительно небольшой удельный объем в общем объеме строительства магистральных трубопроводов, являются наиболее ответственными сооружениями. Это обусловлено сложностью строительства и ремонта подводных трубопроводов, что предъявляет повышенные требования к качеству выполняемых работ при сооружении подводных переходов. Так, по данным отечественной и зарубежной практики, протяжение подводных переходов составляет в среднем 5% протяжения всех сооружаемых трубопроводов, причем стоимость их строительства и эксплуатации превышает стоимость устройства и эксплуатации трубопроводов того же диаметра в обычных условиях в 4-5 раз [1,2].

При проектировании и строительстве подводных переходов должны быть предусмотрены и выполнены специальные мероприятия, которые обеспечили бы надежную, безаварийную эксплуатацию перехода в течение длительного времени. Так, например, необходимо исключить возможность воздействия на трубопроводы льда, плавающего леса, топняка и других предметов, предохранить изоляцию трубопровода от повреждений, обеспечить балластировку или утяжеление трубопроводов, обладающих положительной плавучестью, а также исключить деформацию русла под трубопроводом и механические повреждения трубопроводов судовыми якорями, лотами и другим предметами. Вместе с тем, выполнение заглубления подводных трубопроводов ниже предельного профиля размыва русла часто весьма затруднительно, а при пересечении рек с быстрым течением, сложенных легко размываемыми мелкопесчаными грунтами, практически невозможно. Подводная траншея в этих условиях до укладки трубопровода быстро заносится грунтом. При этом возникает сложная задача обеспечения надежности эксплуатации подводных трубопроводов, прокладываемых выше предельного профиля размыва [2,3].

Для защиты оголенных или недостаточно заглубленных подводных трубопроводов было предложено использовать гибкое бетонное покрытие, изготавливаемое и серийно поставленное рядом отечественных и зарубежных компаний для защиты и укрепления откосов различных гидротехнических сооружений, берегов водоемов и водотоков, опор мостов, акваторий портов, а также для использования при строительстве дорог и других отраслях хозяйства.

Покрытие поставляют в виде универсального гибкого защитного бетонного мата (УГЗБМ), показанного на рисунке и состоящего из набора бетонных блоков 1, соединенных между собой искусственным канатом 2. Периферийные бетонные блоки имеют

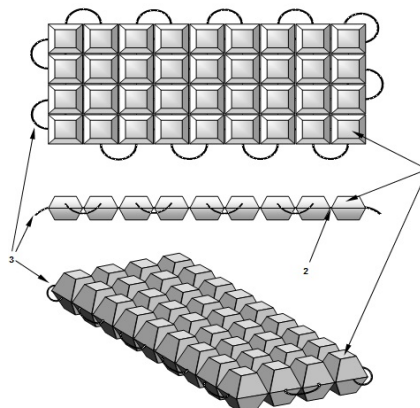


Рис. 1. Универсальный гибкий защитный бетонный мат (УГЗБМ)

монтажные (крепежные) петли 3. Бетонные блоки 1 представляют собой двухсторонние усеченные пирамиды, то есть две усеченные прямоугольные пирамиды, соединенные между собой по плоскости общего большого основания в единый монолитный бетонный блок.

В настоящее время серийно выпускают и поставляют УГЗБМ различных моделей, описание которых представлено в [4,5,6]. Различные модели УГЗБМ отличаются между собой количеством и формой входящих в них бетонных блоков, а также способом крепления бетонных блоков соединительным арматурным канатом.

УГЗБМ с блоками данной формы изготавливают с использованием формообразующей оснастки (основание и крышка), в которой укладывают и закрепляют соединительный арматурный канат, а затем оснастку заполняют жидкой бетонной смесью. После затвердения бетонной смеси крышку формообразующей оснастки снимают и из основания извлекают УГЗБМ. Для обеспечения легкого извлечения УГЗБМ из оснастки бетонные блоки имеют определенный угол наклона боковых граней.

При защите подводного трубопровода на оголенный или ремонтируемый участок его укладывают скрепленные между собой полотна УГЗБМ. Преимуществом использования такого способа защиты является простота, высокая интенсивность и поточность строительных работ при применении комплексной механизации. Достоинством УГЗБМ являются также гибкость конструкции, возможность легкой разборки и сборки всего крепления или замены отдельных полотен и многое другое.

Однако, защищая подводный трубопровод от различных воздействий [7], УГЗБМ воспринимает все эти воздействия на себя. Поэтому надежностью работы защиты, выполненной из УГЗБМ, будет определяться надежность работы и всего подводного перехода трубопровода через водную преграду.

Проведенный анализ причин аварий на подводных переходах показал, что подводные трубопроводы подвергаются воздействию речного потока как в строительный период при укладке трубопровода, так и во время его эксплуатации, особенно при укладке трубопровода на дно или частичном оголении трубопровода в результате размыва дна русла в створе перехода. Вместе с тем, проведенные теоретические исследования и имеющийся опыт эксплуатации показывают, что защита из УГЗБМ достаточно надежно выдерживает значительные силы давления потока воды, противодействуя эффекту скручивания, практически при всех реально существующих скоростях течения равнинных рек. Защита из УГЗБМ также значительно снижает горизонтальную силу лобового сопротивления подводного трубопровода и полностью исключает вертикальную подъемную силу потока, что уменьшает возможность вибрации подводного трубопровода, приводящего к его разрушению.

В результате проведенных исследований предложена методика определения критической длины незащищенного участка подводного трубопровода, при которой наблюдается явление резонансных колебаний. Результаты расчетов по этой методике показали, что для подводного трубопровода, защищенного УГЗБМ, резонансных явлений не возникает и вибрационные нагрузки на трубопровод значительно снижаются. Это обусловлено двумя факторами:

1. значительным снижением знакопеременной поперечной силы, возбуждающей колебательный процесс трубопровода, что связано с плавностью обтекания потоком сооружения, защищенного УГЗБМ, и отсутствием чередующихся вихрей за ним;
2. уменьшением собственной частоты колебаний трубопровода, защищенного УГЗБМ, за счет увеличения массы сооружения и «присоединенной» массы воды.

Наиболее сложные условия работы возникают для трубопроводов, проложенных по дну водотоков или выше предельного профиля размыва русла реки и подверженных воздействию ледяного покрова. Наиболее опасно в период весеннего ледохода воздействие льда. При подъеме горизонта воды и ледяного покрова, а также передвижении льда происходит перемещение вмержших в лед конструктивных элементов сооружения.

Проведенные исследования и расчеты воздействия ледяного покрова при его температурном расширении и при колебаниях уровня воды в водоеме при различной толщине льда, меняющейся от 0,2 до 1,2 м, показали, что устойчивость защитного покрытия из УГЗБМ существенно зависит от диаметра защищаемого трубопровода и модели УГЗБМ. Оптимальная модель УГЗБМ в каждом конкретном случае должна определяться гидравлическим и технико-экономическим расчетами [3].

Как показали проведенные расчеты, защита подводного перехода трубопровода с использованием УГЗБМ всегда устойчива от воздействия отдельно плавающих льдин и надежно противостоит силе давления льда при образовании ледяных заторов.

УГЗБМ также является эффективным средством защиты подводного перехода от размыва грунта. При этом поток воды обтекает защищенный участок подводного перехода плавно, без образования вихревых водоворотных зон. Как показали гидравлические расчеты, УГЗБМ значительно снижает размывающую способность потока. Так, например, если незащищенный трубопровод, уложенный на песчаный грунт, при глубине воды $h=5$ м начинает размываться при скорости потока $v=1$ м/с, то защищенный – при значительно меньшей скорости. Это снижает глубину воронки размыва и защищает трубопровод от абразивного износа.

Устойчивость подводного трубопровода зависит не только от силового воздействия потока, но и от величины отрицательной плавучести сооружения. Для продуктопроводов необходимая отрицательная плавучесть обеспечивается, как правило, весом продукта и труб, а для газопроводов весом труб и искусственно создаваемого утяжеления в виде балласта. Утяжеление трубопроводов выполняют чугунными или железобетонными отдельными грузами и в виде сплошных покрытий трубы бетоном или асфальтобетоном. Это усложняет производство работ, увеличивает стоимость и создает дополнительные трудности при протаскивании трубопровода через водную преграду. Сплошное бетонирование связано со значительной трудоемкостью его нанесения, а также приводит к увеличению жесткости трубопровода и, следовательно, увеличению минимального радиуса его кривизны при укладке.

Защита трубопровода из УГЗБМ значительно снижает вертикальную подъемную силу, что повышает устойчивость подводного трубопровода на всплытие и позволяет укладывать его без дополнительной балластировки.

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что использование гибких бетонных матов для защиты подводных переходов позволяет снизить стоимость строительства и эксплуатации подводного трубопровода. Это повышает надежность работы и значительно увеличивает срок эксплуатации подводного трубопровода, который при качественном выполнении проекта и контроле за строительством будет равен или превышать расчетный срок эксплуатации всего магистрального трубопровода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Пануша А.Н. Транспорт нефти и газа подводными трубопроводами. – М.- Ижевск: институт компьютерных исследований, 2011. – 388с.
- [2] Бабкин В.Ф., Дроздов Е.В., Завалина Е.А. // Сб. трудов Всероссийской научно-практической конференции «Теоретические и прикладные исследования в области естественных, гуманитарных и технических наук»:- Прокопьевск, 2015. С. 192.
- [3] Бабкин В.Ф., Дроздов Е.В., Завалина Е.А. // Материалы форума. Сентябрь 2015г. [электронный ресурс]. – Иркутск: ИРНЦТУ, 2015.
- [4] Матрацы из бетонных блоков (УГЗБМ). Защита прибрежных территорий. ООО «ГАБИОНЫ МАККАФЕРРИ СНГ» [электронный ресурс]: www.massafferri.ru.
- [5] Маты бетонные защитные гибкие универсальные (УГЗБМ). ТУ 5859-001-35842586-2009.- Воронеж: ЗАО ППТР «Петр», 2009.- 13 с.
- [6] Покрытие бетонное защитное гибкое универсальное (ПБЗГУ) ТУ 5859-002-5956714-2012.- Воронеж: ООО «Спецпром 1», 2012.-15 с.
- [7] СП 38.13330.2012. Нагрузки и воздействия на гидротехнические сооружения. – М.: Стройиздат, 2012.- 116с.

АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 40X В НИТРАТНО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

**Белкин П.Н., Смирнов А.А., Силкин С.А., Колесникова И.А., Дьяков И.Г.,
Кусманов С.А.**

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
belkinp@yandex.ru

Наиболее распространенным источником азота в традиционном азотировании является аммиак, который легко адсорбируется на стальной поверхности и разлагается на водород и атомарный азот, способный диффундировать в металл [1]. Обнаружено также, что источником азота может служить нитрат аммония, который также подвергается гидролизу с образованием аммиака, испаряющегося в парогазовую оболочку [2]. Целью данной работы является изучение поверхностных свойств низколегированной среднеуглеродистой стали 40X, азотированной в электролите с нитратом и хлоридом аммония.

Анодной обработке подвергались цилиндрические образцы из низколегированной стали 40X высотой 15 мм и диаметром 10 мм. Азотирование проводилось в водном электролите на основе нитрата (5 %) и хлорида аммония (15 %), обеспечивающее наибольшее насыщение поверхности азотом [2]. Обработка образцов осуществлялась в цилиндрической осесимметричной рабочей камере с продольным обтеканием образцов-

анодов электролитом. Продолжительность обработки варьировалась от 2 до 10 мин, температура от 650 до 850 °С. После насыщения образцы охлаждались в электролите (закалка), а затем промывались водой и сушились. Измерениям подвергались микротвердость поверхностного слоя, шероховатость поверхности, ее сопротивление коррозии в 0,1 н. растворе сульфата натрия и износу (по схеме «палец-по-диску» со смазкой «Литол-24» при нормальной нагрузке 208,6 Н, скорости скольжения 0,49 м/с, пути трения 500 м с диском-контртелом из закаленной стали 45 (50 HRC)) в сопровождении с энергодисперсионным и рентгеновским анализом.

С помощью рентгеновского анализа выявлены феррит, мартенсит, аустенит и оксиды железа α -Fe₂O₃, FeO и Fe₃O₄ при всех температурах и времени обработки. Мартенсит образуется в результате закалки стали по мере проникновения азота, снижающего температуру закалки, и выявляется уже при 650 °С. Наличие остаточного аустенита свидетельствует о неполном мартенситном превращении, что более выражено при низких температурах. Оксид железа образуется как результат окисления поверхности. Концентрация оксида железа увеличивается при росте температуры и времени обработки, что объясняется интенсификацией высокотемпературного окисления. При повышении температуры обработки до 800 и 850 °С и времени обработки до 10 мин был выявлен нитрид Fe₂₋₃N. Образование нитридов подтверждает диффузию азота в поверхностный слой стали.

Согласно данным электронно-микроскопических исследований после азотирования стали на поверхности образуется модифицированный слой, содержащий идентифицированные с помощью рентгеноструктурного анализа фазы, а также твердый раствор азота как результат диффузионного насыщения стали азотом (рис. 1).

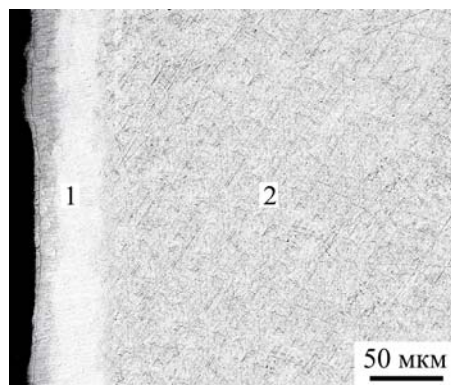


Рис. 1. Микроструктура поверхностного слоя стали 40X после азотирования при 750°С в течение 10 мин: 1 – модифицированный слой, 2 – мартенситно-ферритная структура.

Наличие азота подтверждается данными энергодисперсионного анализа, концентрация которого растет с ростом температуры и времени обработки за счет интенсификации диффузии. Толщина модифицированного слоя заметно растет при увеличении температуры обработки до 750 °С, вероятно, за счет увеличения концентрации мартенсита. Температура обработки оказывает влияние и на исходную структуру. После обработки при 650 °С исходная структура состоит из перлита, мартенсита и феррита. Повышение температуры до 700 °С приводит к снижению концентрации зерен перлита и увеличению концентрации зерен мартенсита, что подтверждает неполную закалку. При более высокой температуре под модифицированным слоем образуется мартенситно-ферритная структура, что отражено в повышении микротвердости и увеличении толщины упрочненного слоя. Повышение продолжительности обработки до 10 мин приводит к

появлению на поверхности образца нитридной зоны, что является следствием значительного роста концентрации азота у поверхности до 1,4 мас. %. Оксидный слой при азотировании стали 40X микроструктурно практически не выявляется. Следовательно, его толщина значительно меньше достигаемой при азотировании углеродистой стали 45 в электролите примерно того же состава [2].

Микротвердость модифицированного слоя имеет распределение, близкое к распределению концентрации азота, который участвует в формировании мартенсита за счет снижения температуры закалки (рис. 2). Максимальное значение микротвердости наблюдается на некоторой глубине и растет с ростом температуры и продолжительности обработки. У края поверхности после обработки при 800 и 850 °C и 10 мин микротвердость снижается, что связано с наличием нитридов. Это может сыграть положительную роль при трении.

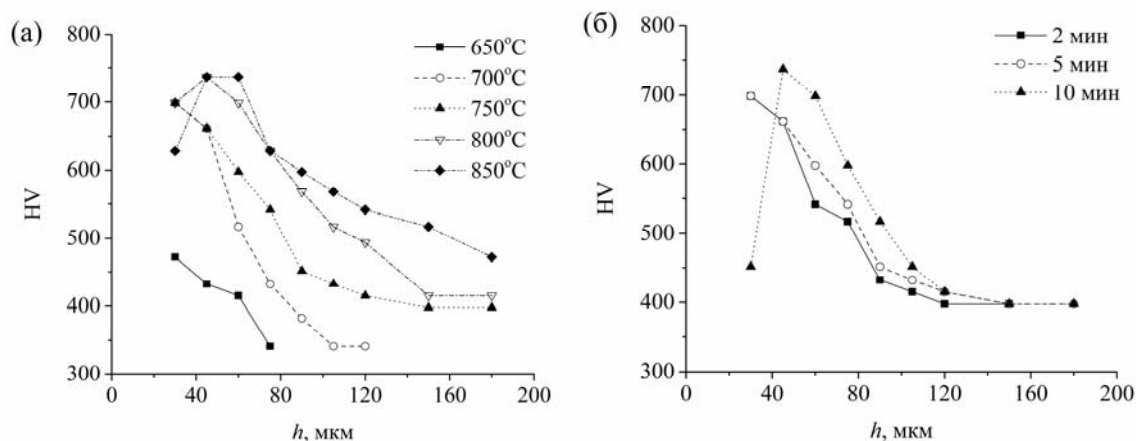


Рис. 2. Распределение микротвердости в поверхностном слое стали 40X после азотирования при различных температуре в течение 5 мин (а) и продолжительности обработки при 750 °C (б).

Шероховатость поверхности растет с увеличением температуры обработки (табл. 1). Такая закономерность связана с конкуренцией двух параллельных процессов: анодного растворения стали, приводящего к удалению неровностей на поверхности, и ее окисления с образованием поверхностного оксидного слоя. При низких температурах анодное растворение, снижающее шероховатость поверхности, превалирует над окислением, как это обнаружено при анодном азотировании титана [3]. Наоборот, окисление поверхности, увеличивающееся при повышении температуры обработки, приводит к росту шероховатости. Шероховатость поверхности не изменяется при 2 и 5 мин обработки, но растет с увеличением времени обработки до 10 мин, что связано с преобладанием окисления над анодным растворением при данной температуре обработки и отражается в повышении шероховатости после обработки по сравнению с необработанной поверхностью.

Результаты трибологических испытаний показали, что сопротивление к износу снижается после обработки в течение 5 мин при всех температурах, а также при уменьшении продолжительности обработки (табл. 1). При этом наиболее эффективным режимом обработки является 750 °C и 10 мин, позволяющий снизить массовый износ в 2,7 раза. Именно при этом режиме получена самая высокая микротвердость мартенситного подслоя – 740 HV. Можно предположить, что повышенная шероховатость пористого оксидного слоя

обладает хорошей прирабатываемостью и позволяет сохранить режим упругого контакта в твердом подслое.

При всех режимах обработки потенциал коррозии азотированных образцов сдвигается в положительном направлении по сравнению с контрольным образцом (табл. 1). Наибольший потенциал коррозии наблюдается после азотирования при 850 °С в течение 5 мин. Примерно также ведет себя плотность тока коррозии. Влияние температуры на характеристики коррозии носит сложный характер, но в целом имеется тенденция повышения сопротивления коррозии при росте температуры азотирования, вероятно, за счет образования оксидного слоя. Толщина оксидного слоя увеличивается, а плотность ухудшается при росте температуры, что подтверждается увеличением шероховатости поверхности. Образование нитрида железа при повышении температуры также способствует росту коррозионной стойкости образцов. Повышение времени азотирования приводит к увеличению сдвига потенциала коррозии в положительном направлении, но плотность тока коррозии минимальна при кратковременном азотировании. Это противоречие может быть связано с ростом пористости оксидного слоя и увеличением фактической площади активной поверхности. Поэтому деление измеряемого тока на геометрическую площадь образца дает завышенные значения плотности тока коррозии.

Таблица 1.

Поверхностные свойства образцов из стали 40X после анодной электролитно-плазменной цементации

T , °С	t , мин	R_a , мкм	Δm , г	α	$E_{\text{корр}}$, мВ	$j_{\text{корр}}$, мкА/см ²
650	5	0,86	0,0034	0,168	-0,47	39,1
700	5	1,21	0,0027	0,157	-0,45	11,1
750	5	1,93	0,0027	0,143	-0,45	20,5
800	5	2,61	0,0033	0,144	-0,46	20,7
850	5	2,84	0,0035	0,148	-0,31	4,0
750	2	1,98	0,00345	0,144	-0,58	5,9
750	10	3,87	0,00065	0,143	-0,43	12,6
Контрольный образец		1,51	0,00175	0,140	-0,64	38,2

Обозначения: T – температура обработки, t – продолжительность обработки, R_a – среднеарифметическое отклонение от профиля поверхности, Δm – убыль массы образца при трении, α – коэффициент трения, $j_{\text{корр}}$ – плотность тока коррозии, $E_{\text{корр}}$ – потенциал коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mittemeijer E.J. // Steel Heat Treating Fundamentals and Processes. http://www.is.mpg.de/14343245/Mittemeijer_ASM_Handbook_4A_2013.pdf
- [2] Kusmanov S.A., Smirnov A.A., Kusmanova Yu.V., Belkin P.N. // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 269. P. 308.
- [3] Kusmanov S.A., Dyakov I.G., Belkin P.N., Gracheva L.A., Belkin V.S. // J. Surf. Inv. X-ray Synchr. Neutr. Tech. 2015. V. 9. N 1. P. 98.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 15-13-10018) Костромского государственного университета им. Н.А. Некрасова.

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ
БЕСКАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРОВАННОГО
СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА**

Бурашникова М.М., Сапишева А.А., Шалаева В.С., Захаревич А.М.

ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г. Чернышевского», Саратов, Россия
burashnikova_mm@mail.ru

Одним из важных объектов применения волокнистых полимерных материалов являются химические источники тока, где они могут быть использованы в качестве межэлектродных сепараторов, а при дополнительном модифицировании и переходе в проводящее состояние могут служить перспективной основой и для пористых электродов. Перспективным методом получения волокнистых материалов является процесс бескапиллярного электроформования. Характерные особенности этого процесса заключаются в возможности использования разнообразного сырья и универсальности его технологического оборудования, позволяющие управлять микроструктурой получаемого волокнистого материала.

Одной из основных проблем при совершенствовании герметизированного свинцово-кислотного аккумулятора является выбор сепаратора. Его назначение многофункционально. Применяемый сепарационный материал должен не только соответствовать всем требованиям, предъявляемым к открытому свинцово-кислотному аккумулятору, но и выполнять ряд дополнительных функций таких как: абсорбировать электролит, обеспечивать легкий транспорт ионов H^+ и молекул H_2O , способствовать реализации газовых циклов (совокупности процессов выделения и поглощения кислорода и водорода в аккумуляторе) с помощью рабочих электродов. Важным свойством сепаратора является наличие оптимального соотношения между гидрофобными и гидрофильными свойствами. В настоящее время ни один из современных материалов не отвечает всем этим требованиям полностью. Поэтому поиск новых сепарационных материалов или модифицирование сепараторов на основе абсорбтивно-стеклянной матрицы, является актуальной задачей. Одним из способов управления транспортом кислорода и улучшения уплотняющих и механических свойств сепаратора может быть использование многослойного сепаратора, состоящего из стекловолоконной матрицы и полимерной мембраны.

Целью данного исследования явилось изучение влияния состава формовочного раствора и режимов процесса электроформования на пористую структуру полимерной мембраны.

В качестве полимеров для получения волокнистого материала был использован фторопласт Ф-42 (сополимер тетрафторэтилена и фтористого винилидена) марки Л (литиевой) и марки В (волокнистый) (производитель ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк»). Для получения волокон бескапиллярным методом использовалась установка NanospiderLab-200S. Электроформование осуществляли при фиксированных значениях напряжения 65 и 82 кВ при межэлектродном расстоянии 16 см. Формование волокон осуществляли с поверхности четырехструнного электрода или цилиндрического электрода, частично погруженного в прядильный состав. Скорость вращения формовочного электрода составляла, в зависимости от вязкости раствора, 1-16 об/мин. Скорость движения подложки была минимальной (0,08 м/мин). В качестве подложки применяли спанбонд –

полипропиленовый нетканый материал плотностью 60 г/м². Для получения образцов с достаточно высокой поверхностной плотностью каждый образец формовали в 5 прогонов.

На характер электроформования волокнистых материалов оказывает влияние такие факторы как динамическая вязкость, поверхностное натяжение, удельная объемная электропроводность, относительная диэлектрическая проницаемость и температура кипения формовочного раствора.

В таблице 1 представлены значения динамической вязкости и электропроводности формовочных растворов с различной концентрацией полимера Ф-42Л (литьевой) и Ф-42В (волокнистый). В качестве растворителя использовался диметилформамид (ДМФА) в смеси с бутилацетатом (БА) в различных соотношениях, в качестве электропроводной добавки – хлорид лития.

Таблица 1.

Физико-химические характеристики формовочных растворов.

Состав раствора	Концентрация полимера, масс. %	Динамическая вязкость, Па·с	Электропроводность, См·м ⁻¹
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	6	0.143	0.0087
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	7	0.248	0.0093
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	8	0.418	0.0090
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.4г/л	8	0,409	0.015
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:2, LiCl 0.2г/л	8	0,345	0.0052
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 2:1, LiCl 0.2г/л	8	0,354	0.014
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	10	1.67	0.0087
Ф-42Л Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	12	3.49	0.0083
Ф-42В Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	6	0.620	0.0096
Ф-42В Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	7	1.63	0.0089
Ф-42В Раст-ль ДМФА/БА 1:1, LiCl 0.2г/л	8	2.79	0.0086

Было получено, что при концентрации выше 8% для полимера Ф-42Л и выше 6 мас.% для Ф-42В происходит резкое увеличение вязкости раствора. Необходимо отметить, что вязкость растворов Ф-42В значительно выше по сравнению с растворами полимера Ф-42Л при одних и тех же концентрациях, при чем при концентрации 10 мас.% и выше раствор полимера Ф-42В имеет уже студнеобразную консистенцию.

На электропроводность растворов концентрация полимера практически не оказывает влияние, т.е. электропроводность раствора определяется электропроводностью добавки хлорида лития и растворителя.

Одной из важнейших характеристик сепарационных материалов для химических источников тока является их пористая структура, которая должна быть согласована с пористой структурой электродов. На рис. 1 представлены дифференциальные кривые распределения пор по радиусам исследуемых волокнистых материалов.

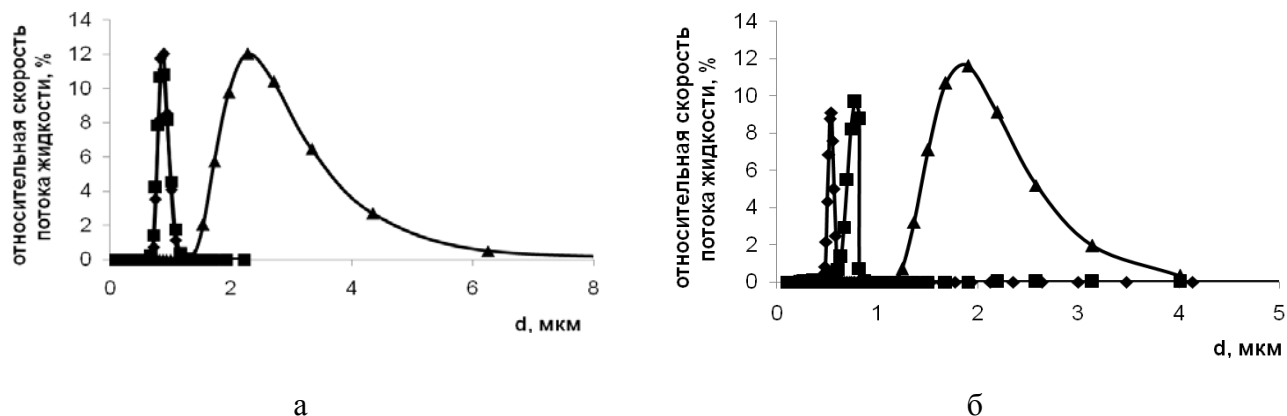


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам волокнистых материалов на основе Ф-42Л (а) (вязкость формовочного раствора, Па·с: 0.143 (◆), 0.418 (■), 3.49 (▲)) и Ф-42В (б) (вязкость формовочного раствора, Па·с: 0.620 (◆), 1.63 (■), 2.79 (▲)).

Из представленных результатов видно, что при электроформовании из растворов с вязкостью от 0.14 до 1.6 Па·с формируются мембраны близкие по пористой структуре и основной размер пор менее 1 мкм. При электроформовании из раствора с вязкостью выше 2.8 Па·с были получены полимерные мембраны с более крупным размером пор в диапазоне от 1 до 3 мкм.

Изучение процесса ионизации кислорода в макете свинцово-кислотного аккумулятора показало, что использование двухслойного сепаратора на основе стекловолоконной матрицы и полимерной волокнистой мембраны с диаметром пор 1-3 мкм повышает эффективность этого процесса.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СУЛЬФИДЫ МЕТАЛЛОВ СО СЛУЧАЙНОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКОЙ

Ворох А.С., Кожевникова Н.С.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия
vorokh@ihim.uran.ru

Интерес к наноразмерным полупроводниковым структурам на основе сульфидов металлов обусловлен перспективой создания совершенно новых квантовых устройств и систем с широкими функциональными возможностями для опто- и нанoeлектроники, измерительной техники, информационных технологий нового поколения, средств связи и пр. [1, 2]. Активное использование CdS и ZnS в качестве оптического материала для фотоники определяется их уникальными свойствами. Благодаря высоким значениями интегрального пропускания (~ 0.72) в диапазоне 400-14000 нм и коэффициента преломления (2.3 при длине волны 1 мкм) [3] ZnS играет примерно такую же роль в прикладной люминесценции, как кремний в полупроводниковой электронике [4]. Основной рост публикаций по применению CdS приходится на темы, связанными с использованием наночастиц CdS совместно с диоксидом титана. До середины 2000-х гг. основной интерес к композиту CdS-TiO₂ был обусловлен стремлением улучшить свойства фотокатализаторов. Матрица TiO₂, покрытая КТ

CdS, демонстрирует высокую эффективность в видимой области спектра за счет смещения нижней границы области светочувствительности с 360 нм, характерной для TiO_2 , до 510 нм [5]. Красный сдвиг края полосы поглощения позволяет осуществить фотокаталитическое разложение органических веществ, воды для получения водорода, не прибегая к облучению ультрафиолетовым светом.

Известно, что когда размеры частиц становятся меньше некоторого порогового значения, в большинстве твердофазных веществ, происходит существенное изменение физических свойств, в том числе и кристаллической структуры [6]. Данный аспект особенно важен при рассмотрении халькогенидов тяжелых металлов, электронные и оптические свойства которых зависят как от размера частиц, так и от их строения. Возникновение квантовых эффектов при уменьшении размеров частиц описывается термином квантовые точки (КТ). Уникальные оптические характеристики КТ такие как синий сдвиг края полосы поглощения и максимума фотоэмиссии при уменьшении размера КТ, высокая яркость флуоресценции и фотостабильность являются причиной стремительного проникновения их в разнообразные области науки и технологии [7].

Настоящая работа посвящена синтезу методом химического осаждения из водных растворов порошков нанокристаллических CdS и ZnS, кристаллическая структура которых не совпадает с типичными для этих материалов структурами вюрцита *B4* (ГПУ) и сфалерита *B3* (ГЦК) и идентифицирована как структура со случайной плотнейшей упаковкой (СПУ).

Рентгенодифракционные исследования порошковых образцов выполнены на автоматическом дифрактометре Shimadzu MAXima-X XRD-7000 с излучением CuK_α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), шагом по углу 2θ равном 0.03° и временем выдержки в точке 10 сек. Анализ дифрактограмм (рис. 1) показал, что отсутствие ряда рефлексов от структур вюрцита *B4* (ГПУ) и сфалерита *B3* (ГЦК) указывает на то, что кристаллическая структура полученных порошков CdS и ZnS не совпадает с типичными для этого материала структурами и должна быть идентифицирована как структура со случайной плотнейшей упаковкой (СПУ).

Ближний порядок расположения атомов идентичен во всех трех плотноупакованных структурах CdS и ZnS – СПУ, ГПУ и ГЦК, однако дальний порядок в СПУ-структуре отличается вследствие разупорядочения слоев упаковки. Несмотря на неупорядоченность и отсутствие трансляционной симметрии, в некристаллической плотноупакованной структуре имеется «средний» дальний порядок, что проявляется в виде ярко выраженных максимумов интенсивности в дифракционном эксперименте. А именно, при рассеянии на стохастически чередующихся слоях упаковки в результате интерференции волн информация о взаимном расположении слоев исчезает, а остается только информация о том, что атомы находятся в слоях упаковки, которые могут занимать в пространстве любое из трех положений – *A*, *B* или *C*, что равносильно представлению, что слой находится во всех трех положениях с одинаковой вероятностью $1/3$.

Благодаря такому подходу некристаллической структуре может быть сопоставлена решетка с гексагональной (пр. гр. № 168) *P6* симметрией и параметрами элементарной ячейки $a = 0.236 \text{ нм}$ и $c = 0.334 \text{ нм}$ в случае CdS и $a = 0.216 \text{ нм}$ и $c = 0.306 \text{ нм}$ в случае ZnS, где a – расстояние между проекциями всех атомов на плоскость упаковки, c – расстояние между ближайшими плотноупакованными слоями одноименных атомов (Cd/Zn или S). «Средняя» решетка служит, прежде всего, для описания результата дифракции и описывает не реальное положение атомов в частице, а их статистическую вероятность положения.

Строение наноструктурированных форм CdS и ZnS сильно зависит от размера частиц. Можно утверждать о существовании двух критических значений размеров. При количестве атомов в частице порядка нескольких тысяч, тетраэдрическое окружение атомов Cd и S приводит к образованию слоев упаковки и "среднему" дальнему порядку. Такое строение

характерно для частиц CdS размером менее 9 нм и ZnS размером менее 6 нм. Для частиц, состоящих из нескольких сотен атомов, размерами около 2 нм характерно аморфное строение. Однозначно зафиксировать границу, разделяющую аморфные частицы от частиц с СПУ-структурой не представляется возможным, поэтому в качестве верхней границы аморфной структуры мы используем значение 3 нм.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kroeger F.A., Hellingman J.E. // J. Electrochem. Soc. 1949. V. 95. No. 2. P. 68-69.
- [2] Алферов Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А., Асеев А.Л., Гапонов С.В., Панов В.И., Полторацкий Э.А., Сибельдин Н.Н. // Нано- и микросистемная техника. 2003. № 8. С. 3-13.
- [3] Park W., King J.S., Neff C.W., Liddell C., Summers C.J. // Phys. Stat. Sol. (b). 2002. V. 229. №. 2. P. 949-960.
- [4] Smet P.F., Moreels I., Hens Z., Poelman D. // Materials. 2010. V. 3. P. 2834-2883.
- [5] Li G.-S., Zhang D.-Q., Yu J. C. // Environ. Sci. Technol. 2009. V. 43. P. 7079.
- [6] Gleiter H. // Acta Materialia. 2000. V. 48. P. 1.
- [7] Олейников В.А., Суханова А.В., Набиев И.Р. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. С. 160.

Работа поддержана грантом РФФИ No. 16-03-00566.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Гамаюнова И.М., Чуриков А.В., Иванищев А.В., Ушаков А.В., Иванищева И.А.

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
имени Н.Г.Чернышевского, Саратов, Россия
gamay-irina@yandex.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) давно и широко используются для питания портативной электроники. В последнее время им активно пытаются найти применение в системах резервного энергообеспечения и на электротранспорте. С целью дальнейшего улучшения параметров и характеристик ЛИА ведется поиск новых перспективных электродных материалов. Внимание разработчиков давно привлекают пентатитанат лития $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (анод), фосфат ванадия лития $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, силикат железа-лития $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (катод) и их различные модификации.

Электрохимическое поведение электродных материалов во многом определяется структурой интеркаляционных соединений, которая в значительной степени зависит от выбранного способа синтеза вещества.

Возможно три метода синтеза подобных материалов – золь-гель, гидротермальный и твердофазный. Отметим, что мокрые химические методы синтеза зачастую требуют неводной среды, что несколько увеличивает стоимость материала, кроме того, главным недостатком таких методов является сложность их масштабирования.

Твердофазный метод синтеза с предварительной механохимической активацией позволяет получить мелкодисперсные материалы с высокими рабочими характеристиками, предоставляет возможность контролировать размер частиц продукта, и при этом прост в

исполнении и малозатратен. Были разработаны подходы к синтезу таких композитов, приемы воздействия на их структуру, морфологию и проводимость путем варьирования механической, химической и термической предобработки. Варьировались прекурсоры электроактивного компонента и проводящей углеродной матрицы, содержание электропроводного углеродного компонента, стадийность механо- и термообработки, температурный режим, длительность обработки на каждой стадии, состав атмосферы, природа дисперсионной среды в стадии механохимической активации, материал барабанов и мелющих тел.

Структурные и морфологические особенности синтезированных композитных материалов были исследованы методами рентгеновской дифракции и лазерной дифракционной гранулометрии, электрохимические свойства электродов, изготовленных на основе композитов, – методом постоянноточковой хронопотенциометрии (гальваностатический заряд-разряд).

Электрохимическое тестирование в широком диапазоне токовых нагрузок позволило установить взаимосвязь условий синтеза с характеристиками конечного продукта: удельной циклируемой емкостью и ее зависимостью от токовой нагрузки и количества циклов.

Физико-химическая характеристика образцов электродных материалов выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект №15-13-10006), синтез и электрохимическое тестирование — при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (проекты №№14-29-04005, 16-33-00328, 15-53-45091, 16-03-00023).

MATERIALS FOR PASSIVE SOLAR ARCHITECTURE

Tomislav M. Pavlović¹, Dragana D. Milosavljević¹, Dragoljub Lj. Mirjanić², Galina Sazhko³

¹University of Niš, Faculty of Sciences and Mathematics, Department of Physics, 18 000 Niš, Republic of Serbia

²Academy of Science and Arts, Bana Lazarevića 1, 78 000 Banja Luka, Republic of Srpska

³Ukrainian Engineering Pedagogics Academy, Department of Informatics and Computer Technologies, Universitetskaya str. 16, Kharkov, Ukraine

Summary: This paper focuses on the materials for passive solar architecture. Special attention is drawn to building orientation, shades, windows, thermal curtains, wall and furniture colors, Tromb's wall, active massive wall, water wall, phase changing heat storages, glass veranda, floor heat storage). Further on the paper provides information on the example of the installed solar house in Serbia.

Keywords: *passive solar architecture, thermal curtains, wall and furniture colors, phase changing heat storages.*

REFERENCES

- [1] T. M. Pavlović, Yiannis Tripanagnostopoulos, Dragoljub Lj. Mirjanić, Dragana D. Milosavljević, SOLAR ENERGY in Serbia, Greece and the Republic of Srpska, Monographs Vol. XXVI, Department of Natural-mathematical and Technical Sciences Vol. 26, Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, 694 p., Banja Luka, 2015.
- [2] M. Lambic, Handbook for Solar Heating, Naučna knjiga, Belgrade, 1992.
- [3] M. Lukic, Solar Architecture, Naučna knjiga, Belgrade, 1994.
- [4] M. Pucar, M. Pajevic, M. Jovanovic-Popovic, Bioclimatic design and planning, Zavet, Belgrade, 1994.
- [5] M. Tvardovski, The Sun in Architecture, Gradjevinska knjiga, Belgrade, 1969.
- [6] T. E. Johanson, Solar Architecture, McGraw-Hill, New York, 1981.
- [7] J. Radosavljević, T. Pavlović, M. Lambić, Solar energetic and sustainable development, Građevinska knjiga, Belgrade, 2010, 388 str.
- [8] T. Pavlović, D. Milosavljevic, D. Mirjanic, Renewable Energy Sources, Monographs Book - XVII, Department of Natural-mathematical and Technical Sciences - Book 18, Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, 365 p., Banja Luka, 2013
- [9] T. Pavlović, B. Čabrić, Physics and Technics of solar energetic, Građevinska knjiga, Belgrade, 2007, 342 str.
- [10] P. R. Saby, The Solar House, Newnes-Butterworthes, London, 1978.
- [11] N. Harris, C. Miller, Thomas I., Solar Energy Systems Design, John Wiley, New York, 1985.
- [12] S. Zrnic, Z. Culum, Heating and Air Conditioning, Naučna knjiga, Belgrade, 1991.
- [13] Jui Sheng Hsieh, Solar Energy Engineering, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1986.
- [14] M. Pucar, Bioclimatic architecture, The Institute of Architecture and Urban & Spatial Planning of Serbia, Belgrade, 2006.
- [15] M. Bojic, K. Johannes, F. Kuznik. "Optimizing energy and environmental performance of passive Trombe wall". In Energy and Buildings 70 (2014), pp. 279–286.
- [16] M. Lambic, Solar Walls, Tehnički fakultet M. Pupin, Zrenjanin, 1999.

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ-МОНОХЕЛИКОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

**Дериков Я.И.¹, Ежов А.А.^{1,2}, Черникова Е.В.^{1,3}, Шандрюк Г.А.¹, Мерекалов А.С.¹,
Абрамчук С.С.⁴, Тальрозе Р.В.¹**

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет,
Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, Россия

⁴Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
derikov@ips.ac.ru

Полимеры-моноклики, или полимеры, в которых на одну макромолекулу приходится единственная заданная функциональная группа, представляют большой интерес как перспективные настраиваемые материалы для контролируемого введения в различные среды, в частности, в оболочку неорганических наночастиц. Использование гребнеобразных полимеров, свойства которых в значительной степени определяются боковыми заместителями, дает возможность управлять этими свойствами, изменяя заместители: добавляя функциональные группы, мезогенные фрагменты и т.д. Размещенная на конце полимерной цепи функциональная группа моноклика удалена на достаточное расстояние от

боковых заместителей полимера, оставаясь при этом стерически доступной и практически не накладывая ограничения на заместители. Данная работа посвящена синтезу гребнеобразных жидкокристаллических полимеров-монохеликов, их введению в оболочку плазмонных наночастиц золота и квантовых точек селенида кадмия и изучения свойств таких нанокомпозитов. Полимеры были получены методом контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ, RAFT). Мезогены в полимерах отделены от основной цепи гибкими алифатическими спейсерами. Модификацией таких полимеров путем восстановления остатка ОПЦ-агента на конце цепи были получены полимеры с концевой тиогруппой, способной к взаимодействию с наночастицами золота и селенида кадмия. Был синтезирован ряд нанокомпозитов и показано, что ЖК упорядочение в них наблюдается при введении значительных (десятки мас.%) количеств наночастиц, что подтвердило перспективность концепции использования полимеров-монохеликов в подобных системах.

Работа была выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты 14-03-00737 и 16-03-00523)

РОЛЬ «ПРОВАЛА» ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА В ФОРМИРОВАНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Дроздов В.И.

droz2511@yandex.ru

От Аррениуса и до настоящего времени электрохимия базируется на постулате ионного происхождения потенциалов. Однако удовлетворительных результатов по фундаментальным вопросам не получено до сих пор. Наука совершенно напрасно исключила из рассмотрения второй носитель зарядов – электрон.

Один из фундаментальных законов электрохимии – ряд стандартных окислительно-восстановительных потенциалов остаётся не расшифрованным до настоящего времени. Теория подсказывает, что расстановка металлов в ряду должна зависеть от энергии ионизации. Статистика распределения подтверждает это обстоятельство. В правой части ряда собраны металлы с высокой энергией ионизации, а в левой с малой. Но локально просматриваются многочисленные аномалии. Ртуть имеет энергию ионизации 10,4 эВ, большую, чем у золота -9,2 эВ, но потенциал +0,85 В не самый положительный. Самый отрицательный металл литий ($\varphi(\text{Li}) = -3,045 \text{ В}$) имеет не самую минимальную энергию ионизации 5,4 эВ. Целая группа щелочных металлов имеет энергию ионизации меньшую, чем литий. (Cs = 3,9 эВ, Rb = 4,2 эВ, K = 4,3 эВ). Уместно предположить, что энергия ионизации не единственный фактор, определивший потенциалы. Согласно раздела квантовой механики -теории возмущений, электрон может не только пробивать потенциальный барьер и переходить на орбиталь окислителя, но имеет так же возможность «провалиться» в подуровни атома и избежать участь окисления. Критерии для «провала» определены условиями передачи кванта энергии. Наибольшая вероятность «провала» у металлов с коротким расстоянием между уровнями. Этот параметр вычисляется из разности между радиусом атома и радиусом иона в ангстремах Å по данным таблиц Уобера-Кромера. Так же имеет значение максимальное число партнёров на подуровне и минимальное

количество электронов на валентной орбитали. Для проверки гипотезы подобраны группы металлов с хорошими условиями «провала» и сравниваются с металлами с плохими условиями «провала».

Au $5d^{10} 6s^1$ 0,55 Å	Rb $4p^6 5s^1$ 1,35 Å	Be $1s^2 2s^2$ 0,9 Å
Pt $5d^9 6s^1$ 0,46 Å	K $3p^6 4s^1$ 1,57 Å	Li $1s^2 2s^1$ 1,4 Å
Hg $5d^{10} 6s^2$ 0,52 Å	H $1s^1$	

В приведённом примере видно, что число электронов на подуровне изменяется от 2 до 10. Наибольшее их число у золота, серебра, ртути и условия “провала” по этому параметру - лучшие. Расстояние между уровнями изменяется от 0,5 Å до 1,6 Å. Кратчайшее расстояние у золота 0,55 Å, платины 0,46 Å, ртути 0,52 Å, и они, кроме ртути, одновалентны. В целом наилучшие условия “провала” у золота, платины. Меньшая вероятность провала у лития и бериллия - минимальное число электронов на подуровне (2), большое расстояние между уровнями у лития 1,4 Å и валентность - 2 у бериллия. Особое положение занимает водород. У этого элемента нет подуровня, и “провал” невозможен. Его окислительно-восстановительный потенциал определён только энергией ионизации ($A = 13,6$ эВ). Исследование роли отдельных элементов электронной структуры атома позволило вывести Формулу потенциалов для одновалентных S-металлов с полностью заполненным подуровнем:

$$\varphi = 0,05 + 0,301 \cdot 10^{-8} A^8 + \frac{3,6551}{dR^{1/2}} - 0,8339 \ln(31 - 3W) - 3,8425$$

и для двух валентных S-металлов с полностью заполненным подуровнем:

$$\varphi = 0,05 + 0,301 \cdot 10^{-8} A^8 + \frac{1,92}{dR} - 0,35dR^3 - 0,1658 \ln(31 - 3W) - 3,8425$$

ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 35 МЕТОДОМ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ

Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Севостьянова В.С., Кусманов С.А.

Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия
igdyakov@mail.ru

Одной из современных тенденций в материаловедении является замена дорогих легированных сталей на их более дешевые аналоги с применением методов поверхностной обработки. Существует большое разнообразие методов, применяемых для повышения комплекса физико-химических характеристик поверхностного слоя [1]. Одним из них является метод анодного электролитно-плазменного насыщения. К его достоинствам можно отнести высокую скорость достижения температуры аустенитного превращения, отсутствие необходимости предварительной подготовки деталей перед обработкой, совмещение

операций диффузионного насыщения легкими элементами и закалки в одной рабочей камере.

С точки зрения классификации углеродистых сталей используемая в работе сталь 35 занимает промежуточное положение между малоуглеродистыми и среднеуглеродистыми сталями. Такое положение обуславливает комплекс механических свойств: хорошую пластичность, возможность повышения твердости закалкой, но при этом низкие показатели износостойкости. В данной работе рассматривается применение метода анодной электролитно-плазменной нитроцементации стали 35 в водном растворе на основе карбамида для повышения трибологических характеристик поверхностного слоя.

В работе использовались цилиндрически образцы диаметром и высотой 10 мм с внешней резьбой 6 мм и высотой 8 мм. Состав электролита включал 2 компонента: хлорид аммония массовой долей 10% обеспечивал раствору необходимую для возникновения процесса анодного нагрева электропроводность, в первой серии доля карбамида составляла также 10 масс. %, а во второй – варьировалась от 6 до 21%. В первой серии образцы нагревались до температур в диапазоне от 500 до 900 °С с шагом в 100 °С. Время насыщения при этом составляло 5 минут. Далее температура образцов поднималась до 850 °С и после 30 секунд выдержки напряжение на ячейке отключалось. Образцы закаливались в растворе. Такой двухступенчатый нагрев был использован для исключения влияния температуры охлаждения. В этом случае характеристики поверхностного слоя будут определяться только элементным составом. Температура насыщения второй партии составляла 600 °С при одинаковых остальных параметрах обработки.

Трибологические характеристики изучались при помощи машины трения УМТ-01. Трение осуществлялось по схеме «палец по диску», при этом «пальцами» были образцы из стали 35, а диск служил контртелом и был выполнен из стали 45, закаленной до 50 – 55 HRC. В качестве смазки использовалось техническое средство «ЛИТОЛ». Линейная скорость скольжения образцов по контртелу составляла 0,49 м/с, а путь скольжения в первой партии был 500 м, а во второй – 1000 м. Во всех случаях трения нормальная нагрузка 146,5 Н. В качестве выходных параметров определялись зависимости коэффициента трения от пути и интегральный массовый износ на всем пути трения.

Микротвердость образцов определялась методом Виккерса при нормальной нагрузке 50 г на микротвердомере ПМТ-3М.

Было установлено, что увеличение температуры нагрева приводит к росту поверхностной микротвердости, в то время как микротвердость в глубине образца остается практически неизменной. Однако, для всех температур насыщения наблюдается рост твердости краевого слоя. Такой характер зависимости может быть связан с тем, что при низких температурах доминирует диффузия азота, а диффузией азота до 700 °С можно пренебречь. Увеличение концентрации азота в поверхностном слое приводит к снижению температуры аустенитного превращения. Растворимость углерода в аустените в разы больше, чем в феррите, поэтому уже начиная с 700 °С становится заметной диффузия углерода, с чем и связано повышение микротвердости краевого слоя [2]. Дальнейший рост свыше 800 °С тормозит диффузию азота, но ускоряет диффузию углерода. Таким образом, динамика микротвердости края косвенно отражает диффузионные процессы в поверхностном слое при нитроцементации.

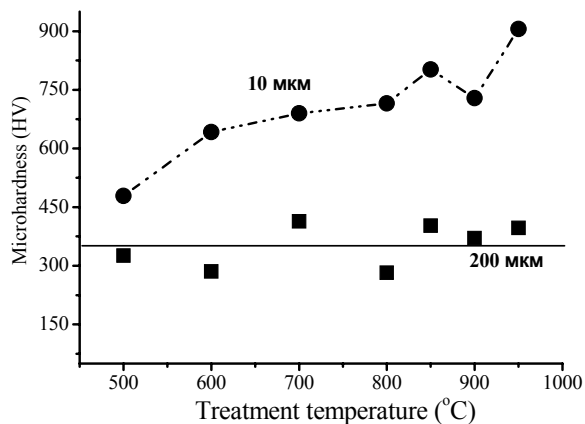


Рис. 1. Зависимость микротвердости края обработанного образца от температуры. Подписи у кривых обозначают расстояние от края.

Коэффициент трение необработанного образца в среднем на 200 метров пути составляет 0,4, а удельный массовый износ $7 \cdot 10^{-4}$ мг/(м·Н). Из полученных данных (табл.1) следует, что минимальный коэффициент трения, а так же и минимальный массовый износ наблюдается при температуре насыщения 600 °С. Вероятно, что снижение коэффициента трения при низких температурах может быть связано как раз с невысокой твердостью поверхностного слоя образца. Увеличение температуры нагрева приводит к снижению вязкости поверхностного слоя и, как следствие, повышению износа и коэффициента трения. Кроме того, высокая шероховатость поверхности при низких температурах обработки, связанная с высокой плотностью тока в системе, может служить дополнительным фактором снижения коэффициента трения, так как в том случае смазка заполняет поры, уменьшая площадь непосредственного контакта микронеровностей контртела и образца.

Таблица 1.

Зависимость параметров трения от температуры обработки.

Температура насыщения, °С	500	600	700	800	900
Коэффициент трения	0,16573	0,12871	0,1704	0,19826	0,21417
Массовый износ, мкг/(м·Н)	0,076	0,061	0,113	0,158	0,112
Шероховатость, мкм	1,24	1,23	0,94	0,77	0,33

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белкин П.Н., Суминов И.В., Эпельфельд А.В. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. М.: Техносфера, 2011
 [2] Дьяков И.Г., Мухачева Т. Л., Белкин П. Н. // Вопросы материаловедения. 2009. № 2. С. 38.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (контракт № 15-13-10018) Костромскому государственному университету им. Н.А. Некрасова.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОММУНИКАЦИОННО-УПРАВЛЕНЧЕСКИХ НАВЫКОВ В ИННОВАЦИОННОЙ И ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Ермаков А.С.

Тюменский государственный университет, Тюмень, Россия
a.s.ermakov@utmn.ru

Экономика знаний не может устойчиво развиваться в условиях нарастающего дефицита информации о специфических знаниях, умениях и навыках. В частности, возникновение инновационных рынков и появление новых технологий обуславливают актуальность систематического исследования компетенций. В ФГОС компетенция – «комплексная характеристика способности выпускников демонстрировать и применять полученные в результате освоения образовательной программы знания, умения, интеллектуальные и практические навыки, личностные качества в стандартных и изменяющихся ситуациях профессиональной деятельности» [8]. Навыки определяются как способности либо умения, приобретаемые в процессе получения образования или опыта. Кроме того, навыки – «конвертируемые персональные характеристики, обеспечивающие преимущество на рынке труда», и считает, что «навыки – основная форма человеческого капитала, – которые демонстрируют не только личные характеристики, но и главное свойство капитала, а именно, способность приносить прибыль» [7]. Несмотря на ряд принципиальных различий, многочисленные авторы руководствуются единым подходом к типологии навыков, выделяя две большие группы – «профессиональные» и «коммуникационно-управленческие», «жесткие» и «мягкие».

Увеличение расхождения в доходах от заработной платы внутри однородных профессиональных групп в ориентированных на знания секторах экономики часто объяснимо ростом премии за «мягкие навыки», что подразумевает работу в команде, межличностные коммуникации, умение принимать решения. Каждый человек владеет определенным набором достаточно выраженных «мягких навыков» изначально, однако это не исключает стремления к саморазвитию. Его основой являются три аспекта: работа над собственными взглядами, ценностями и восприятием (мораль); работа над собственными базовыми знаниями и методами (включает способность аргументировать, манипулировать, действовать под давлением); работа над собственным поведением и действиями (включает умение слушать, давать конструктивные советы и оценки). [6]

Глобальный переход к экономике знаний влечет за собой смену парадигмы рынка труда. В качестве основных требований к сотруднику рассматриваются качества, напрямую соотносимые с инновационной культурой: умение найти покупателя, продать продукт (услугу) и профессионально взаимодействовать с зарубежными партнерами либо потребителями [7]. В США, например, стартапы, созданные выпускниками, более многочисленны и успешны, чем стартапы, созданные преподавателями или исследователями [4]. Этот феномен можно объяснить различиями в коммуникационно-управленческих навыках руководителей стартапов, на что обращается внимание в «Стратегии-2020» [5]. Особенно актуализировались запросы к «мягким» навыкам участника инновационной деятельности в связи с массовым переходом рынка к модели открытых инноваций [9].

Формирование «мягких» навыков традиционно актуально в рамках проведения тренингов по мотивации, лидерству, менеджменту, работе в команде, управлению личным временем, проведению презентаций, продажам. Большинство образовательных программ

бизнес-инкубаторов и акселераторов так или иначе сфокусированы именно на формировании «мягких» навыков [1–3]. «Мягкие» навыки в этом смысле неотделимы от «жестких» и также являются профессиональными, вместе с тем, не относясь исключительно к одной профессии.

В значительной мере исследователями изучены требования к навыкам и компетенциям, тем не менее, список формируемых в рамках конкретных курсов компетенций и технологии их формирования являются прерогативой авторов образовательных курсов. Кроме того, дискуссия с представителями образовательных организаций порождает предположение о том, что гораздо более актуален процесс формирования «мягких» навыков во внеучебной работе обучающихся. Данное предположение не нашло широкого освещения в литературе и требует большего изучения: построение модели формирования компетенций, структуры метрики и проведения оценки. В качестве дизайна исследования использовалось исследование кейсов, проводилось наблюдение и экспертиза сформированных навыков. Исследователь включен в исследуемый объект, так как выполняет функции модератора. Касательно тестовых методик, которые используются в ряде исследований, то они весьма затратны, кроме того, подобные тесты позволяют фиксировать профессиональные и когнитивные навыки, тогда как социальные, коммуникативные и управленческие навыки остаются за рамками рассмотрения. [7]

Технологии формирования навыков претерпели изменения с развитием массового инновационного творчества и студенческих предпринимательских инициатив вкпе с популяризацией и актуализацией интеллектуального творчества. Результатом исследования стали модели технологий формирования «мягких» навыков в ходе двух процессов: работы над инновационным проектом от зарождения его идеи через подготовку презентации для получения инвестиций до реализации в студенческом бизнес-инкубаторе и интеллектуального творчества на примере командных спортивных интеллектуальных игр формата «Что? Где? Когда?» и экономических симуляционных игр. Построенные модели включают ключевые этапы формирования определенных навыков, характерных (и требуемых) для инновационной и предпринимательской деятельности.

Проведенное исследование позволяет заключить, что для эффективной инновационно-предпринимательской деятельности требуются определенные «мягкие» навыки, успешное формирование которых возможно в рамках совмещения деятельности по реализации инновационных проектов вкпе с участием в командных интеллектуальных мероприятиях. Тем не менее, вопрос метрик оценки формируемых навыков требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Culkin N. // Journal of Small Business and Enterprise Development. 2013. V. 20. № 3. С. 634.
- [2] Aerts K., Matthyssens P., Vandembempt K. // Technovation. 2007. V. 27. № 5. С. 254.
- [3] Bergek A., Norrman C. // Technovation. 2008. V. 28. № 1-2. С. 20.
- [4] Mario C., Dirk M. // Форсайт. 2014. (3 (eng)).
- [5] Гохберг Л.М., Кузнецова Т.Е. // Форсайт. 2011. (4).
- [6] Родиков А.С. // Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена. 2010. (125).
- [7] Шматко Н.А. // Форсайт. 2012. (4).
- [8] Федеральный закон «Об образовании в Российской Федерации» — Российская газета [Электронный ресурс]. URL: <http://rg.ru/2012/12/30/obrazovanie-dok.html> (дата обращения: 26.05.2016).
- [9] Open innovation: российские перспективы — Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики» [Электронный ресурс]. URL: <https://www.hse.ru/news/27368841.html> (дата обращения: 27.05.2016).

**ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ,
СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

Ермакова Н.А.

ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия

nermacova@utmn.ru

Известно, что введение органических добавок в гальванические ванны позволяет повысить качество катодных покрытий. Однако механизм влияния органических веществ на процесс электроосаждения металлов может быть различным, зависит от условий и недостаточно изучен. Органические соединения могут выполнять роль лигандов, блескообразователей, выравнивателей, ингибиторов, коллоидов, буферных добавок или оказывать аддитивное воздействие. В растворе органические лиганды образуют различные по составу и устойчивости комплексы с ионами металлов, участвуют в протолитических равновесиях, влияют на кинетику разряда-ионизации. Адсорбция органических соединений на катоде может приводить к включению добавок в металлические покрытия в результате совместного с металлом электровосстановления, захвата растущим осадком, необратимой адсорбции с распадом молекул, образования малорастворимых соединений с материалом электрода или интермедиатами электродного процесса.

В данной работе представлены результаты исследования элементного состава медных, висмутовых и медно-висмутовых покрытий, полученных из комплексных растворов с органическими лигандами, данные о качестве, структуре и свойствах гальванических осадков.

Использовали этилендиаминтетраацетатные (ЭДТА) или цитратные электролиты, в которых в зависимости от концентрации компонентов и кислотности раствора преобладающими равновесными формами являлись протонированные, моноядерные или гетерополиядерные комплексы металлов. Электроосаждение меди или висмута проводили из этилендиаминтетраацетатных растворов с концентрацией металлов 0,05 моль/л при мольном соотношении металла и лиганда 1:1 при pH от 1 до 8, медно-висмутовых покрытий – 1:1:2 при pH 3–8 в ячейке Хулла при постоянной силе тока 100-150 мА без перемешивания электролита. При использовании лимоннокислых растворов мольное соотношение металл:лиганд составляло 1:6 или 1:1:12 (бинарные покрытия медь-висмут) при pH 5–7. Контролировали качество и внешний вид покрытий (цвет, блеск, прочность связи с подложкой, зернистость, дефекты поверхности), выход по току, внутренние напряжения, микротвердость, коррозионную стойкость, толщину и интегральную скорость осаждения покрытий при различных условиях электролиза. Содержание металлов в сплавах и электролитах определяли спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Для определения фазового состава гальванических сплавов использовали прибор ДРОН-6,0 (кобальтовое излучение).

Количественный элементный анализ органических веществ в гальванопокрытиях выполнен методом высокотемпературного разложения/окисления твердых образцов на CHN-анализаторе Carlo Erba 1106 и элементном анализаторе TOC/TNb Vario TOC cube. Калибровка CN-анализатора проводилась по фенилаланину. Масса образцов составляла от 0,5 до 10 мг. Относительная погрешность измерения массовой доли элементов при доверительной вероятности 0,95 составила: для углерода $\pm 6\%$ (при содержании свыше 10%) и $\pm 10\%$ (при содержании углерода в пробе 10% и менее), для азота $\pm 8\%$, для водорода $\pm 15\%$. Сопоставление результатов измерения, полученных с использованием разных

приборов, проводили статистическими методами проверки гипотез по результатам определения содержания С и N в одних и тех же образцах.

Установлено, что степень протонизации комплексов металл-ЭДТА оказывает наибольшее влияние на содержание органических веществ в медных и висмутовых гальванических осадках. В условиях образования в растворе и разряда на катоде протонированных моноядерных комплексонатов металлов (при pH меньше 2) формируются темные, крупнокристаллические, плохо сцепленные с подложкой покрытия с высокой степенью измельчения блоков мозаики и высокими микронапряжениями. Массовая доля углерода в покрытиях достигает 25%, азота – 6%, водорода – 3%, общее содержание неметаллических примесей в катодном осадке - 60%, кажущийся выход по току по металлу - до 200%. Расчет атомных долей элементов позволил установить два типа атомного отношения С:N:H в покрытиях, что указывает на включение в зависимости от условий электролиза в металлические осадки двух соединений – анионов ЭДТА и продуктов частичной деструкции лиганда. При электроосаждении висмутовых покрытий из растворов с pH 1-1,4 наблюдается смена знака внутренних напряжений I рода от напряжений растяжения при низких значениях плотности тока до напряжений сжатия при высокой плотности тока.

Из этилендиминтетраацетатных растворов при pH от 2 до 8 в процессе разряда депротонированных комплексов металлов осаждаются плотные мелкокристаллические медные и висмутовые пленки с небольшими внутренними напряжениями сжатия, величина которых при повышении плотности тока падает до 0. Покрытия содержат до 1-2% мас. углерода, другие элементы (азот и водород) не обнаружены. Параметры решетки висмута в гексагональных и ромбоэдрических осях практически постоянны. Выход по току металла составляет 90-100%.

В процессе электроосаждения сплавов медь-висмут из растворов гетерополиядерных комплексов металлов с ЭДТА при pH от 3 до 8 формируются гладкие матовые или полублестящие, прочно сцепленные с подложкой металлические пленки, содержащие до 2% углерода и менее 1% азота. Фазовый состав покрытий зависит от плотности тока и концентрации металлов, обнаружен пересыщенный твердый раствор висмута в меди.

Электроосажденные из цитратных растворов в условиях существования гетерополиядерных комплексов медно-висмутовые покрытия и медные покрытия содержат незначительное количество неметаллических включений, массовая доля углерода менее 3%. Выход по току составляет 95-100%. Во всем диапазоне рабочих плотностей тока формируются гладкие полублестящие покрытия с небольшими напряжениями растяжения, обладающими высокой коррозионной стойкостью. Из цитратных растворов осаждаются двухфазные гальванические сплавы медь-висмут, содержащие фазу меди или фазу висмута и фазу пересыщенного твердого раствора висмута в меди.

Природа органического лиганда значительно влияет на элементный состав, структуру и свойства гальванических покрытий, а также во многом определяет свойства комплексных электролитов (буферную емкость, рассеивающую способность, агрегативную устойчивость), что позволяет совершенствовать технологии нанесения гальванических покрытий.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ПРИНЦИПОВ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРИ
РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

**Колодяжный С.А.¹, Лутовац М.², Шалимов Ю.Н.¹, Бабкин В.Ф.³, Кудряш В.И.⁴, Евсеев
Е.П.³, Захаров П.Д.³, Руссу А.В.¹**

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
shalimov_yn@mail.ru

²Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru

³Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия

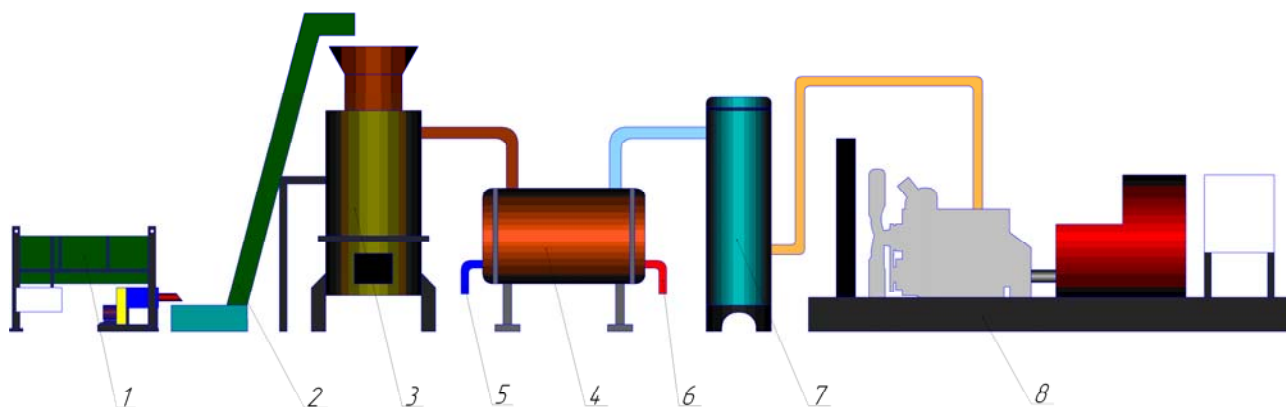
⁴Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash_vi@mail.ru

Под новыми принципами утилизации отходов авторы понимают процессы, которые не были использованы в классических схемах очистки сточных вод. Например, принцип переработки осадков иловых полей методом газификации в генераторах обращенного типа, устранение запахов безреагентным методом газового разряда, усовершенствование метода биологической очистки избытка тепловой энергии, получаемой в системах газогенерации.

Проект реконструкции очистных сооружений нацелен на реализацию безреагентного способа устранения неприятного запаха (рис. 1) и дает возможность переработать содержимое иловых карт в тепловую и электрическую энергию, которая может быть использована для последующей более глубокой и эффективной очистки стоков. Освобождающиеся карты хранения могут быть преобразованы в дополнительные водоемы, насыщенные живыми биологическими культурами (водоросли типа хлорелла), позволяющие дополнительно улучшить степень очистки воды перед последующим сбросом. Сами водоросли по мере их интенсивного размножения могут служить в последствие дополнительными компонентами топлива, которое необходимо для поддержания температурного режима в акваториях биологической очистки, а также использованы в качестве органических удобрений и комбикормов в сельскохозяйственном производстве. Данная установка формирует аэродинамический поток, в котором воздушные массы перемещаются в интервале скоростей от 0,2 до 3 м/с. Вышеупомянутая установка обеспечивает процесс удаления бактериального фона без применения химических реагентов, поскольку основной причиной возникновения нежелательных запахов на иловых полях является жизнедеятельность бактерий. Установки подобного типа уже нашли применение в сфере космических технологий и используются для очистки воздуха на МКС. Перенос удачных технологий из одной сферы применения в другую является одним из примеров инновационного подхода в использовании наукоемких технологий.

Авторы предлагают использовать иловые отложения в качестве топливного компонента в системе газогенерации. Несмотря на то, что данный способ широко использовался в нашей России в период Великой Отечественной войны, в настоящее время он оказался незаслуженно забытым. Хотя такие системы имеют достаточно высокий КПД на уровне современных ДВС (около 40%). Кроме того при использовании газогенераторов значительно сокращается выброс в атмосферу углекислого газа (CO₂). По данным экспериментов при условии газификации топлива в генераторе обращенного типа из 1 кг сухого илового компонента можно получить 1 кВт*ч электрической энергии и около 2,6 Мкал – тепловой энергии.

Система газовой генерации, дополненная электрогенератором, где в качестве привода является турбина или газопоршневая машина, и системой обратной связи на водородных накопителях, образует единый комплекс, который устойчиво работает в автономном режиме. Такой энергетический комплекс позволяет обеспечить стабильную работу газогенератора при изменении внешней нагрузки в пределах от 20 до 120%. Функциональная схема получения энергии путем переработки иловых полей представлена на рис. 1.



1. Смеситель брикетировщик
2. Погрузчик сырья в газогенератор
3. Газогенератор
4. Теплообменник охладитель газа, фильтр грубой очистки
5. Подвод холодной воды
6. Выход горячей воды
7. Фильтр тонкой очистки
8. Газопоршневая электростанция

Рис. 1. Общая функциональная схема получения тепловой и электрической энергии путем утилизации отработанных осадков иловых полей.

При газификации сухого топлива мы получили примерный процентный состав горючей газовой смеси (газоэнергоносители): метан - до 8%, моноокись углерода (угарный газ) – до 25 % и водород - до 7%. Наибольшую концентрацию водорода в газе дают остатки переработки полей фильтрации ЖКХ.

Основной узел газогенераторной установки – фурменный пояс. Именно в зоне фурменного пояса происходит разложение твердого топлива на газообразные компоненты. Материал этого узла работает в наиболее сложных термических условиях, поэтому нами предлагается использовать металлокерамическую (композитную) конструкцию фурменного пояса, позволяющую значительно увеличить рабочую температуру и соответственно снизить процент выхода вредных веществ в атмосферу. При введении катализаторов в компоненты материала фурменного пояса можно дополнительно повысить процент содержания водорода в газовой смеси. При работе газогенератора диоксины в атмосферу не попадают, поскольку при температуре 1200 градусов они полностью разлагаются на фурменном поясе. В этом особенность конструкции предложенного нами газового генератора. Это позволит получить систему так называемой «чистой трубы», из которой в атмосферу будут поступать только продукты окисления водорода: вода и ее производные.

В результате значительно улучшится состояние воздуха в этом микрорайоне. То есть процесс газогенерации является уникальным еще и с точки зрения экологии.

Наша разработка имеет замкнутый цикл: отходы полей фильтрации и продукты очистки воды мясокомбинатов (фуза) формируются в виде топлива для газогенераторов. Процесс формирования топлива для газогенераторов представляет собой технологию высушивания и прессования содержимого иловых карт и фузы. Получаемые в результате топливные брикеты имеют повышенную теплотворную способность (она сопоставима с тяжелыми топочными мазутами), влагоустойчивы, не подвержены процессам деструкции (разрушения) даже при хранении на открытом воздухе в течение 3-5 лет.

После газификации компоненты твердого топлива трансформируются в смесь горючих газов, побочных газов и зольный остаток. Зольный остаток, содержащий необходимые для растениеводства компоненты (ионы Mg^{2+} , Ca^{2+} и проч.) и при условии отсутствия в нем окислов тяжелых металлов, может быть использован как материал для раскисления почв в сельскохозяйственном производстве. Если же окислы тяжелых металлов будут обнаружены, то известны способы, в которых предлагается использовать водорастворимые комплексы тяжелых металлов для их извлечения из зольного остатка. Таким образом зольный остаток становится пригодным для дальнейшего использования. А применяя электролитическое выделение металлов из водных растворов, получаем уже чистые металлы, в том числе тяжелые, пригодные для дальнейшего использования в металлургии.

Опытный образец газогенератора мощностью 60 кВт был испытан в системе отопления производственного корпуса одного из Воронежских предприятий. Испытания показали, что при подключении к существующей системе отопления в режиме круглосуточной циркуляции в зимний период при температуре окружающего воздуха -10.. -15 градусов на топливе из отходов деревообрабатывающего производства от опытного генератора были получены следующие результаты: температура воды на входе - 80 градусов, обратная 50 градусов, в помещении – 20 – 22 градуса [1,2].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гранкин Э.А. Влияние условий электролиза и термической обработки на внутреннее трение и коррозионную стойкость электролитического хрома. Дис. канд. технических наук. Воронеж: ВПИ, 1973. - 116 с.
[2] Хрипунов К.Г., Стогней В.Г., Шалимов Ю.Н., Работкина О.Е. Теплофизические процессы в кислород – водородных генераторах. – Воронеж: ВГТУ, 2007. – 175 с.

ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ НАУЧНОЙ БАЗЫ ВПИ

Колодяжный С.А.¹, Шалимов Ю.Н.²

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
shalimov_yn@mail.ru

Достойным примером творческого взаимодействия ученых, инженеров и студентов в научных исследованиях можно служить история создания в нашем городе Воронежского политехнического института (ВПИ) в 1960 г. под руководством профессора Валентина Семеновича Постникова.

Под руководством Постникова В.С. политехнический институт был сформирован из базового контингента студентов Воронежского вечернего машиностроительного института. А поскольку для возможности открытия дневной формы обучения было необходимо сформировать кроме набора первого курса еще второй и третий, то они были в основном набраны из студентов вечернего отделения машиностроительного института, а также целого ряда Воронежских ВУЗ'ов: ЛТИ, СХИ, Пединститут, Строительный институт, а также других ВУЗ'ов страны: Киева, Харькова, Запорожья и др. Кроме того, несмотря на отсутствие собственного диссертационного совета, Постниковым В.С. была открыта аспирантура при ВГПИ (Пединститут).

С первых дней основания ВПИ Постников В.С. с особым вниманием относился к формированию научной элиты института. Он собирал преподавателей по всей стране. Например, на должность проректора по науке был приглашен из Каунасского политехнического института профессор Петр Антонович Баскутис, возглавивший и кафедру «Электрических машин». На кафедру «Радиотехника» из Рижского училища гражданского воздушного флота был приглашен Каневский З.М., из Томского университета – молодой доктор технических наук Дель Г.Д., из МХТИ им. Менделеева – Фаличева А.И. и многие другие.

Под руководством Постникова В.С. были созданы три отраслевые лаборатории, связанные с промышленными предприятиями города и всей страны: лаборатория ультразвуковой техники (ультраакустики), научный руководитель Лубэ В.М., лаборатория радиотехнических систем и систем управления, научный руководитель Мельников Э.Л., отраслевая лаборатория автоматики, научный руководитель Райхель Н.Л.

Лаборатория ультраакустики проводила научно-исследовательские работы на предприятиях Воронежского завода радиодеталей, Химико-фармацевтического завода (ныне Верофарм), Курского аккумуляторного завода, Данковском химкомбинате (Липецкая область), а также на предприятиях пищевой промышленности. Первой диссертацией, которая была защищена в ВПИ была кандидатская диссертация Лубэ В.М. по тематике НИИ «Гипрокаучук». В последствие сотрудниками лаборатории было защищено еще более 50 кандидатских диссертаций, также более 20 докторских.

Сотрудниками лаборатории ультраакустики был разработан прибор КИУП (концентратомер импульсный ультразвуковой полупроводниковый), который получил медаль ВДНХ в 1965г. Данный прибор пошел в серийное производство. Была разработана система контроля процесса травления анодной фольги при производстве электролитических конденсаторов. Эта система позволяла во время технологического процесса непрерывно контролировать концентрацию раствора электролита с помощью ультразвукового концентратомера.

Позднее был разработан еще один вид концентромера, который отличался по принципу действия, поскольку позволял контролировать электролит с дисперсным газовым заполнением. Секрет решения был в том, что измерялась концентрация при наличии пузырька, что резко снижало точность измерений. Для того чтобы решить эту задачу применили метод разности фаз прохождения ультразвуковых колебаний в электролите.

В том же 1965 г. был разработан ультразвуковой расходомер агрессивных жидкостей (жирные кислоты) при высоких температурах (порядка 100 С) и значительных скоростях расхода (около 4 м/с) для Шебекинского химического комбината (Белгородская обл.). Все существовавшие расходомеры и методы измерений на тот момент не позволяли осуществить контроль расхода жирных кислот. Применение данного расходомера с новым принципом действия позволило не только наладить точный учет реагентов, но и осуществить быстродействующее автоматическое регулирование всего технологического процесса, то есть существенно упростить процесс управления, отказавшись от непроизводительного ручного труда.

В дальнейшем научные кадры лаборатории ультразвуки активно занимались научно-исследовательской работой непосредственно на кафедрах ВПИ. Так в частности на кафедре общей химии под руководством профессора Фаличевой А.И. была проведена разработка технологии получения элементов сопротивлений для радиоаппаратуры с минимальным значением ТКС (температурный коэффициент сопротивления) для Горьковского КБ «Орбита» им. Кулибина И.П. Внедрение этой технологии позволило обеспечить стабилизацию частоты генераторов систем, работающих в аппаратах спутниковой связи.

Создание научно-исследовательской базы на самом высоком уровне стало основной задачей ректора Постникова В.С. Реконструкция старой котельной корпуса № 1 силами студентов дипломников и выпускников первого выпуска 1964г. позволила создать первую криогенную станцию и получить для исследователей не только жидкий азот, но и гелий, что позволило изучать явление сверхпроводимости в металлах и их сплавах.

Особой заслугой Постникова В.С. следует считать получение разрешения МВССО СССР на строительство научно-исследовательского КБ на 9км Задонского шоссе. Данное разрешение ВУЗ'у такого уровня (не столичному) было предоставлено впервые. Силами студентов и сотрудников был построен этот учебно-исследовательский корпус. Было приобретено уникальное оборудование для исследований: вакуумные ростовые печи для получения материалов с «памятью» формы, термокамеры для напыления металлов и сплавов («Оратория») и другие экспериментальные установки. Свое название – «Феррит» КБ получило в связи с тем, что одна из первых работ была связана с технологией получения материалов с уникальными магнитными свойствами, которые нашли широкое применение в радиотехнических системах. Для своего времени и в масштабах всей страны это КБ стало уникальной лабораторией по разработке наукоемких технологий, поскольку оно внедряло полученные результаты научных исследований в конкретных промышленных технологиях.

В реалиях новой России, когда, к сожалению, перестал работать механизм производственной и преддипломной практики студентов, учебная практика чаще всего сводится к использованию студентов для уборки территории (при этом мы считаем, что это тоже важно и необходимо), а также к привлечению студентов выполнять мелкий косметический ремонт помещений. К тому же преемником КБ «Феррит» стало отделившееся от университета АО «Феррит», где тоже могли бы проходить практику студенты многих специальностей. В конечном итоге университет фактически потерял экспериментальную и технологическую базу для реализации инновационных проектов. Кроме того современное руководство АО «Феррит» демонтировало и списало на лом уникальное оборудование под

предлогом отсутствия востребованности в данных установках. В настоящее время восстановить эти экспериментальные установки задача достаточно затратная.

Следует упомянуть, что на территории 9 км есть некоторые объекты, например, здание недостроенного корпуса электромеханики, где планировалось мелкосерийное производство специальных электрических машин силами студентов ВГТУ. Студентам это дало бы возможность получить основные практические навыки выбранной специальности и заработать прибыль. При некоторых вложениях это здание можно достроить и ввести в эксплуатацию, поскольку на этой площадке имеются все необходимые коммуникация (электроснабжение, теплоснабжение, водопровод и канализация). Использование этого здания позволит задействовать студентов ВГТУ в практической реализации инновационных проектов с выходом на конкретные изделия электротехнической и электронной промышленности. Все перспективные идеи объективно требуют их обязательного воплощения в опытных образцах, испытания, доводки и последующего запуска в производство. Наличие такой производственной базы позволит создавать свои конкурентные изделия, завоевывать рынки сбыта, укреплять экономический потенциал университета, Воронежской области и всей страны.

Поиск средств для создания материальной базы во времена становления ВПИ осуществлялся по простой схеме, а именно через договора с промышленными предприятиями. Три отраслевые лаборатории год от года наращивали объемы хоздоговорных работ. Основную часть финансовых затрат составляли расходы на приобретение оборудования и комплектующих материалов.

В настоящее время задача переоснащения ВУЗ'ов значительно сложнее, чем прежде: предприятия федеральной формы собственности практически исчезли, а любое акционерное предприятие нацелено на эффективное использование денежных средств, то есть «минимальный объем финансирования, быстрая окупаемость инвестиций за кратчайший срок, максимально возможная прибыль». И не случайно все больше и больше предприятий начинают работать по так называемой «отверточной технологии» (осуществляют только сборку изделий из закупаемых комплектующих деталей). Но этот путь в конечном итоге не позволит совершить качественный технологический прорыв, поскольку такое предприятие полностью зависит от своих поставщиков. Получить технологический прорыв можно только благодаря разработке и проектированию наукоемких технологий, способных выстоять в жесткой конкурентной борьбе. Именно по этой причине и необходимо создавать опытные подразделения (лаборатории, секции) в составе которых были бы сосредоточены как научные сотрудники высшей квалификации, так и молодые ученые, проявившие себя в сфере научного поиска. В сложившейся ситуации, когда ВУЗ'овской науке отводится весьма значительная роль, а основной кадровый состав преподавателей нацелен только на реализацию учебных планов, необходимо изменить и полностью, коренным образом переосмыслить как методологию подготовки специалистов по всем формам обучения, так и пересмотреть планы переоборудования исследовательских лабораторий.

**НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ
СТУДЕНТОВ В ОПОРНОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ**

Колодяжный С.А., Шалимов Ю.Н.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
sakolod@vgasu.vrn.ru, shalimov_yn@mail.ru

Система подготовки научных кадров России коренным образом отличается как по оснащению научным оборудованием, так и по методологии обучения от соответствующих систем Европы, Северной Америки и Азии. Мы смогли кратчайшие сроки в послевоенные годы выполнить такие сверхсложные проекты, как запуск спутников и человека в космос, строительство атомных станций, создание ядерного щита. Этому способствовало то обстоятельство, что сразу же после войны на нужды подготовки инженерных кадров выделялись значительные средства, в том числе денежные, которые по своей величине в расчете на одного специалиста в несколько раз превосходили аналогичный показатель на Западе. Однако не это обстоятельство стало локомотивом прорывного развития отечественных технологий. Потому что решение сложной технической задачи зависит в первую очередь не от количества вложенных денег, а от творческих усилий, постоянной концентрации инженеров и ученых на процессе научного поиска. Именно поэтому и нам представляется, что успех в науке того или иного университета зависит главным образом от степени увлеченности наукой на кафедре, факультете, в ректорате.

В нынешних реалиях жесточайшей конкурентной борьбы за рынки сбыта, за ресурсы появление перспективных технологий требует от специалистов более фундаментальной подготовки, чем это предусмотрено современными программами. Прежняя система подготовки научно-технических кадров практически исчерпала себя в реалиях высоких требований к компетенциям научно-технических специалистов дня сегодняшнего. Решение крупных многоаспектных, сверхсложных технологических и научно-технических проблем требует более высокой по качеству квалификации и как следствие иных подходов в образовательном процессе. Вовлечение студентов в исследовательскую и проектную деятельность должно происходить уже на младших курсах. Как можно раньше для них должны проводиться занятия по спецпрограмме, содержащей элементы как уже завершенных и успешно реализованных на производстве проектов, так и основы методологии научного поиска технических решений и историю инженерной мысли в России и за рубежом, а также обзор критических технологий ведущих промышленных предприятий. Данный курс (спецпрограмма) предусматривает участие студента в работах над текущими проектами уровня 1 лаборатории инновационного проектирования и наукоемких технологий, а также своевременное выполнение текущих заданий с последующим докладом на семинаре лаборатории, а затем и на научной конференции. При успешном выполнении практикума студент закрепляется за конкретной проектной группой и выполняет определенную часть работ, порученную ему, согласно утвержденному плану исследований по уровню 2 и 3. Таким образом, должен быть сформирован творческий научно-исследовательский коллектив, состоящий из нескольких проектных групп, которые при необходимости могут объединиться для решения сообща сложной комплексной проблемы. В современных условиях время на выполнение инновационных проектов жестко ограничено периодом не более полугода, максимум год. Поэтому создание большого научно-исследовательского коллектива, реализующего завершённые проекты, является одной из ключевых задач по модернизации системы высшего технического образования.

Второй ключевой задачей является создание и постоянное пополнение базы данных по отдельным проблемам промышленных предприятий. При этом все задачи следует разделить на три основные группы по степени сложности:

- Задачи, требующие только оптимального конструкторского и технологического решения – 1 уровень.
- Задачи, требующие реинжиниринга, поиска технических решений и проведения экспериментальных работ – 2 уровень.
- Задачи, требующие фундаментальных исследований и глубокой теоретической проработки – 3 уровень.

Определение по степени сложности решаемых проблем должно проводиться в рамках научно-технических советов на специальных заседаниях, с привлечением специалистов высшей квалификации для получения экспертных оценок.

Третьей ключевой задачей является поиск и экспертная проработка технологий, которые пока неизвестны, но будут востребованы в ближайшее время. Решение этой задачи предусматривает реинвентинг технических решений конкурентов, техническое прогнозирование процессов развития и совершенствования технологий в заданной отрасли. А также предусматривает постоянный мониторинг наиболее развитых наукоемких технологий.

В свете последних задач, стоящих перед ВУЗ'овской наукой прослеживается тенденция к образованию опорных учебных заведений, в состав которых входят специальности близкие по спектру решаемых технических задач. В связи с тем, что резко возросло число технологий на стыке наук, и количество ВУЗ'ов за последнее 25 лет тоже резко увеличилось, а связи между ними ослабли, стало целесообразным кооперировать группы ученых разных ВУЗ'ов для совместной разработки инновационных проектов. Предпочтительнее всего это делать на основе опорного ВУЗ'а, где можно сосредоточить основную экспериментальную базу для проектирования новых образцов оборудования, изделий и технологий, проводить их испытания и итоговую верификацию инновационных проектов. Так, например, в 1967 г. в лаборатории акустики ВПИ был разработан прибор для диагностики работы митрального клапана сердца на основе доплеровского эффекта, в котором были задействованы ученые Мединститута и ВПИ. Данный прибор был внедрен в практике медицинских исследований кардиохирургом профессором Сафоновым Ю.Д.

Наиболее выдающиеся компании, для которых постоянная реализация инновационных проектов – это необходимое условие для выживания в конкурентной борьбе, например, такие как Apple, General Electric, Gillette, Honda, Intel, Mitsubishi, Proctor & Gamble, Samsung, Siemens, Херох и многие другие используют на постоянной основе проектные команды, состоящие из специалистов различного профиля. Руководство данных компаний справедливо полагает этот опыт ключевым условием для своего развития. Этот опыт также усиленно стараются перенимать госкомпании, внедряя повсеместно учет эффективности инноваций в программах инновационного развития (ПИР): АЛРОСА, «Аэрофлот», РЖД, «Роснефтегаз», «Газпром», «Роснефть», «Ростех». В рамках работы опорного ВУЗ'а тоже можно и нужно создавать проектные команды, кооперируясь с учеными из разных учебных заведений, достигая более эффективного, целенаправленного результата, а в некоторых случаях и весьма значительного эффекта синергии. Тогда наши специалисты и выпускники могли бы создавать собственные эффективные стартапы и бизнесы или найти себе достойное применение в российских инновационных предприятиях, что позволило бы существенно сократить негативный для нашего государства процесс «утечки мозгов» в иностранные компании.

**MANAGEMENT IN TRANSPORT AND STORAGE OF HAZARDOUS
WASTE**

Rade Biočanin¹, Sonja Stefanov², Mitar Lutovac³, Bojana Lutovac⁴

¹State University of Novi Pazar, Novi Pazar, Serbia, E-mail: rbiocanin@np.ac.rs

²University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad, Serbia

^{3,4} University Union "Nikola Tesla", Faculty of Business and Industrial Management,
Belgrade, Serbia,

³ E-mail: gsmmitar@gmail.com, ⁴ E-mail: b.lutovac@gmail.com

Summary: This paper presents legislation that defines an integrated hazardous waste permit for controlling and preventing pollution. Pointed out the problems in obtaining permits for facilities for disposal or reuse of hazardous waste. Were considered the best available technology (techniques) which allows the minimization of hazardous waste.

Keywords: hazardous waste, disposal technology, transport, storage, eco-security.

REFERENCES

- [1] S.Stefanov, R.Cvejic, R.Biocanin.Modeling of pollutants at the landfill waste,International scientific and methodological conference "Quality of education" management, certification, recognition, Kramatorsk, Ukraine,(2011).
- [2] S.Stefanov, M.Vojinovic Miloradov, R.Biočanin.Inovaciona istraživanja za smanjenje koncentracija polutanata u složenim procesnim sistemima,I Simpozijum inovacionih istraživanja »SINOVIS-2011«,Palata Srbije, Beograd (2011) 122-128
- [3] S.Stefanov, R.Biocanin, Modeling of pollutants at the landfill waste, 15th Symposium of Thermal Science and Engineering of Serbia, Soko Banja,Book of abstracts, Serbia (2011) 24
- [4] R.Biocanin, S.Stefanov, Ekološka bezbednost transporta opasnih materija i tereta, Treća regionalna naučno-stručna konferencija o upravljanju industrijskim otpadom u sferi održivog razvoja, Kopaonik, u štampi (2011)
- [5] S.Stefanov, R.Biocanin, M. Badic, S.Bancov.New technologies with economic and ecological aspects, Međunarodna naučno-stručna konferencija EMoNT2011, u štampi, Kladovo, Serbia (2011)
- [6] Stefanov S., Biočanin R., Pavlović S.Modeling of polutants CO, PM, PAH in accidental fire at the landfill waste, XI International conference „RaDMI-2011“, Sokobanja, Serbia Vol 1 (2011). tefanov S., Biočanin R., Vojinović Miloradov M. Ecological modeling of industrial pollutants-Serbian case, Journal of Enironmental protection and Ecology, SciBulCom Ltd, Sofia, Bulgaria (2011) .
- [7] S.Stefanov, M.Vojinovic Miloradov, R.Biocanin, Ecological modeliling of pollutants in process industry, ICET 2011 &PEC-9, Faculty of Engineering PSU, Thailand (2011) p.202-208
- [8] R.Biočanin, S.Stefanov.Ekološka bezbednost opasnog transporta,International Quality Conference, Kragujevac(2011).
- [9] R. Biočanin, S. Stefanov., Effects and Consequences of Pesticide Use and Biochemical Measures of Protection , 10th Anniversary International Scientific Conference, Gabrovo, Bugarska(2010).

ПОЛУЧЕНИЕ ВКЛАДЫШЕЙ ДЛЯ ДВС НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ С ОГРАНИЧЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ РАСТВОРИМОСТИ (СВИНЦОВИСТЫЕ БРОНЗЫ) И ВОССТАНОВЛЕНИЕ СТАЛЬНЫХ КОЛЕНЧАТЫХ ВАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА NiB

Кудряш В.И.¹, Шалимов Ю.Н.², Руссу А.В.²

¹Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash_vi@mail.ru

²Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия, shalimov_yn@mail.ru

Предлагается мало затратная переносная система восстановления пары вал-подшипник. Компактный электролизёр позволят производить восстановительные работы на каждом элементе шейки вала, в том числе крупногабаритного. В качестве компонентов восстановления используются вместо сплава железо-алюминий – свинцовистая бронза, а вместо хрома – сплав никель- бор.

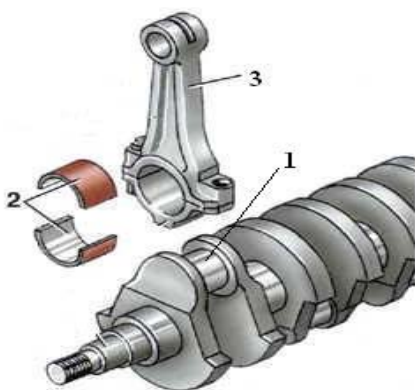


Рис. 1. Общий вид пары вал-подшипник.

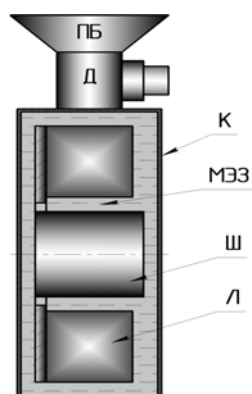
1 – шейка вала; 2 – вкладыш подшипника; 3 – шатун

Известно, что для восстановления стальных валов используют гальваническое хромирование. При этом, как правило, процесс хромирования осуществляется из электролитов на основе хромовой кислоты. Основными недостатками таких электролитов является высокая токсичность и канцерогенные свойства. Взамен мы предлагаем электролит на основе сплава NiB. По своим механическим свойствам эти покрытия не уступают хрому, но полностью экологичны и безопасны.

Преимущество вкладышей из свинцовистых бронз в сравнении с альтернативными вариантами из сплава железо-алюминий состоит в том, что вкладыши свинцовистых бронз имеют более высокий коэффициент скольжения и более высокую ударную прочность. Ресурс эксплуатации данных вкладышей в 5-7 раз больше, чем железо-алюминий. Отсутствует нежелательный эффект «схватывания» при пуске двигателя, который является причиной аварий и простоя и, как следствие, незапланированных повторных ремонтов. Для свинцовистых бронз при запуске в отсутствие смазки («масляного клина») между валом и вкладышем функция смазки выполняется за счет включения частичек свинца, входящих в состав механической смеси.

Предложенная нами технология позволяет восстанавливать валы любых габаритов, поскольку основана на использовании переносной электрохимической ячейки. Общий вид представлен на рис. 2.

Эти ячейки состоят из электролизера, подвижного электрода, источника питания и системы, обеспечивающей циркуляцию электролита. Поскольку интенсивность процесса определяется значительным количеством потребляемой энергии на восстановление изношенной детали, то необходимо осуществлять тщательное перемешивание в рабочей зоне электролизера. Это достигается как принудительной циркуляцией электролита (малым центробежным насосом), а также вращением подвижного электрода вокруг восстанавливаемой шейки вала.



ПБ – приёмный бункер
 ПК – Приводное колесо
 ВК – ведущее колесо
 Л – лопасть анода
 Ш – шейка вала
 МЭЗ – межэлектродный зазор
 К – корпус
 Д - дозатор

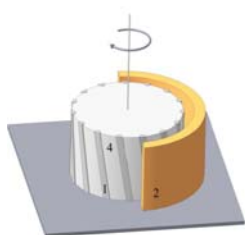
Рис. 2. Конструкция переносной электрохимической ячейки.

Для восстановления шейки вала вместо традиционно используемого процесса хромирования была применена новая технология получения покрытия на основе электролита из борсодержащей добавки и соли никеля. С применением электролита NiВ удается существенно снизить рабочую плотность тока до 4А/дм^2 , исключить применение экологически вредных электролитов хромирования на основе хромой кислоты, улучшить экологию процесса, отказавшись от сложных и дорогих систем вентиляции и процессов дезактивации выбросов соединений хрома.

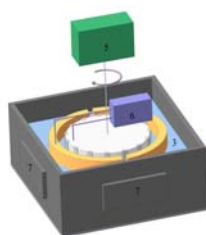
Следует подчеркнуть, что в процессе перехода на новую технологию резко снижаются затраты на утилизацию вредных соединений химических веществ, в частности соединений шестивалентного хрома, который представляет собой группу веществ повышенной опасности, относящихся к классу канцерогенов.

Для повышения качества покрытий, используемых для восстановления шейки вала, мы применяли импульсные режимы осаждения, благодаря которым удается улучшить адгезию покрытия к основе. Что касается механических свойств, то гальванические покрытия на основе сплава NiВ по своим механическим характеристикам (износостойкость, твердость) не уступают хрому.

Существующие технологии производства свинцовистых бронз устарели и не обеспечивают достаточного качества получаемых вкладышей. Формирование смеси в традиционной технологии осуществляется методом центробежного литья через сетку (размер ячейки 0,3-0,5 мм). Дополнительные сложности возникают в последующей обработке нанесенного на пастель вкладыша методом расточки. Предлагаемая нами технология формирования вкладыша может осуществляться двумя способами. По первому способу электрохимическое формирование материала вкладыша непосредственно на подложке пастели подшипника. Схема технологии представлена на рис. 3.



а) электрохимическая ячейка



б) расположение электрода в электролитической ванне

1 – электрод
 2 - деталь
 3 – электролит
 4 – корпус электрода;
 5 – подвесной механизм;
 6 – источник питания;
 7 – терморегуляторы

Рис. 3. Схематическое изображение работы сканирующего электрода.

Наличие выступающих ребер на поверхности электрода, расположенных под углом около 60 градусов, позволяет выполнить следующие основные функции:

- обеспечить более интенсивное перемешивание электролита в зоне электрокристаллизации сплава,
- увеличить степень равномерности перемешивания электролита,
- исключить адгезию газов на поверхности ребра (за счет центробежных сил).

По второму способу формирование вкладыша происходит за счет индукционной плавки. При реализации технологии второго типа формирование материала вкладыша на основе свинцовистой бронзы производится методом индукционной плавки сплава CuPbSn: медь – 72%, свинец – 27%, олово – 1%.

Режимы плавки имеют специфическую особенность. При первом этапе – перемешивании, когда все компоненты находятся в расплавленном состоянии, осуществляется равномерное распределение компонентов по высоте пластины. На следующем этапе – для достижения равномерно-однородного распределения компонентов по объему пластины фиксация положений атомов осуществляется импульсным магнитным полем которое удерживает их в этом состоянии до температуры кристаллизации меди. Таким образом, медь образует скелетную структуру получаемого сплава. Дальнейшая фиксация свинца магнитным полем не требуется, поскольку эту функцию уже выполняет медь. Уменьшая энергию магнитного воздействия, мы снижаем температуру образца, фиксируя его нормализованное распределение.

Дальнейшая технология посадки вкладыша на пастель осуществляется после предварительного осаждения сплава NiSn на поверхность, обращенную к стальной пастели. Одновременно покрываем сплавом NiSn поверхность пастели, контактирующей с вкладышем. Сплав NiSn должен содержать в своем составе компоненты металлов, в таком количестве, которые обеспечивают температуру плавления NiSn на уровне значений порядка 300-350С. Затем по технологии осуществляется операция посадки вкладыша на основание пастели методом пайки путем подачи короткого электрического импульса.

Для повышения эффективности использования импульсного тока нами предложен режим питания рабочей ячейки с остаточным (фоновым) током, благодаря которому исключаются потери на перезарядку емкости двойного слоя.

Для исключения процесса наводороживания, который вызывает охрупчивание структуры износостойкого покрытия, нами предложен способ послойного удаления водорода из структуры покрытия. Суть этого способа заключается в кратковременном нагреве восстановленной поверхности до температуры 150-180С. При этом водород удаляется из приповерхностного слоя изделия, обеспечивая требуемое значение пластичности восстанавливаемого слоя.

Конечная операция заключается в проточке вала под необходимый размер вкладыша при сборке в блок двигателя [1-3].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Королева Л.Д., Фаличева А.И., Шалимов Ю.Н. // Защита металлов. 1971. Т. VII. №5. С. 565.
- [2] Фаличева А.И., Шалимов Ю.Н., Гранкин Э.А., Гуляев А.А., Спиридонов Б.А. // Нитевидные кристаллы и тонкие пленки: Материалы II Всесоюз. научн. конф. Воронеж, 1975. - С. 439-444
- [3] Гусев А.Л., Шалимов Ю.Н. // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2005. № 11. С. 15.

**ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТЬ
ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ 1-0 ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ
ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА****Кузьмин С.М.¹, Чуловская С.А.¹, Комиссарова М.Р.², Парфенюк В.И.^{1,2}**¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: vip@isc-ras.ru

²Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

Ряд технических решений, направленных на повышение долговечности изделий, основан на создании различными методами поверхностных защитных оксидных слоев. В последнее время для этих целей все шире применяются электролитно-плазменные технологии [1]. В настоящей работе проведены исследования поверхности титана ВТ 1-0, модифицированные в растворах хлорида аммония с добавлением сахарозы, этиленгликоля, ацетона или глицерина электролитно-плазменным методом. Для определения характеристик поверхности исследовали импеданс межфазной границы титановый электрод/электролит в 0,1 М Na₂SO₄ с помощью анализатора Solartron 1260A.

Во всех экспериментах амплитуда измерительного напряжения составляла 10 мВ, диапазон частот от 0,1 до 1×10^6 Гц. Потенциал рабочего электрода относительно вспомогательного электрода изменяли ступенчато от стационарного потенциала до +1.0 В с шагом 0.05 В, записывая импеданс системы при каждом шаге. На рис. 1 представлены диаграммы Найквиста при стационарном потенциале рабочего электрода: для исходного титана -0.250 В, для обработанных в растворах с добавлением сахарозы, этиленгликоля, ацетона и глицерина -0.360, -0.415, -0.120 и -0.074 В относительно платинированной платины, соответственно (а); при потенциале рабочего электрода 0 В относительно платинированной платины (б); при потенциале рабочего электрода +1 В относительно платинированной платины (в), а также эквивалентная схема для моделирования электродного импеданса (г). Диаграммы Найквиста демонстрируют существенное различие импеданса рабочего электрода после плазменно-электролитной обработки от импеданса титанового электрода с естественной оксидной пленкой на поверхности. На диаграммах Найквиста наблюдаются характерные участки. В низкочастотной области при стационарном потенциале рабочего электрода (рис. 1а) и потенциале 0 В (рис 1б) наблюдается прямая с наклоном, близком к 45°, что указывает на протекание диффузионных явлений вблизи электрода. В высокочастотной области (на вставке) для образцов, подвергнутых электролитно-плазменной обработке наблюдается два участка, один из которых может быть связан с переносом заряда в пленке, другой (после точки перегиба в виде элемента окружности) указывает на перенос заряда через межфазную границу. Набор этих явлений может быть промоделирован с использованием эквивалентной схемы представленной на рисунке 1г. Применение данной эквивалентной схемы позволяет добиться совпадения экспериментальных и модельных кривых с достаточной степенью точности ($\chi^2 < 10^{-4}$) для всего диапазона потенциалов и всех исследуемых поверхностей. Элемент R_s характеризует сопротивление раствора электролита. Использование в эквивалентной схеме элемента постоянной фазы Q позволяет моделировать различные типы процессов, протекающих в электрохимической системе. Элемент Q представляют соотношением (1) [2].

$$Q = \frac{1}{A \cdot (i\omega)^n}, \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный частотно независимый множитель; n – показатель степени, определяющий характер частотной зависимости ($-1 < n < 1$); i – мнимая единица; $\omega = 2\pi f$ – круговая частота.

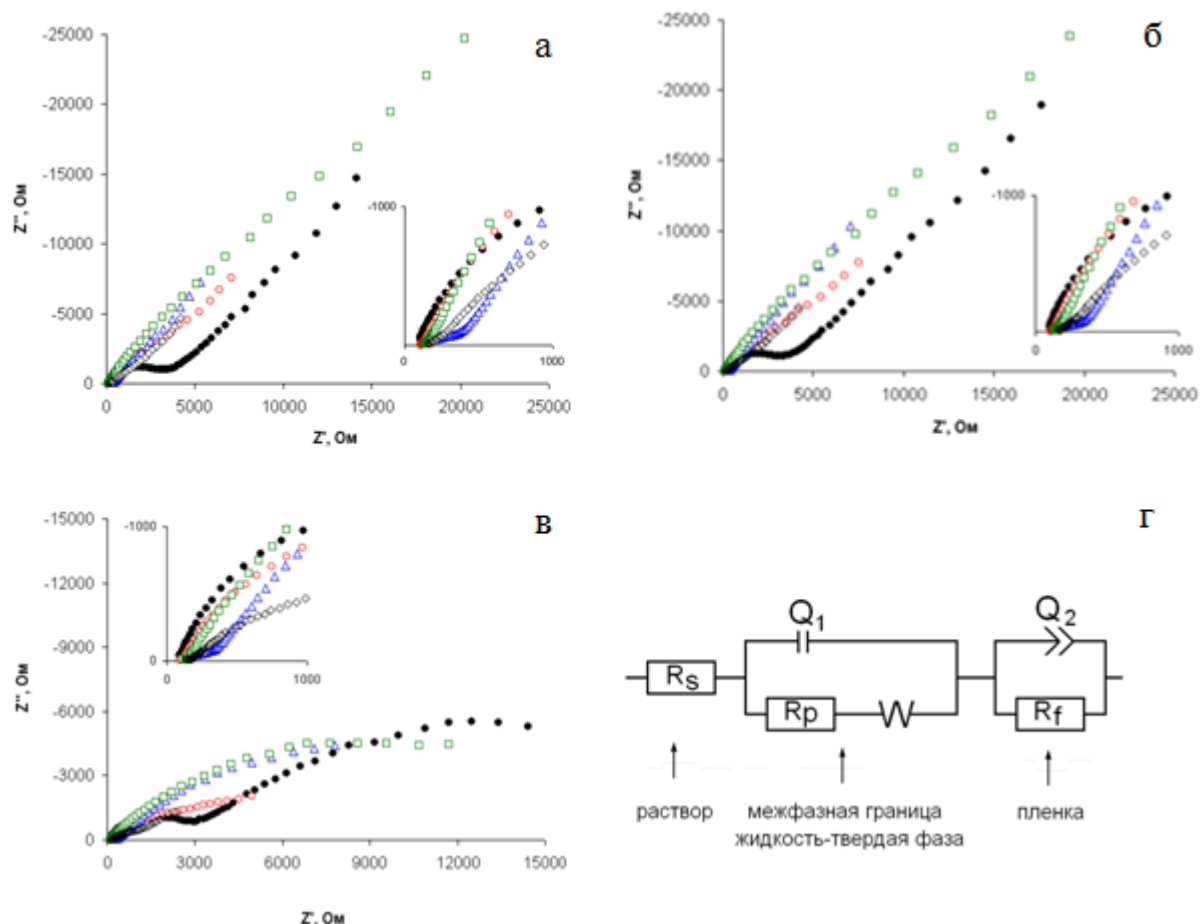


Рис 1. Диаграммы Найквиста импеданса рабочего электрода • - исходного (полированная поверхность титана ВТ1-0) и обработанного в растворах с добавлением ◊ - сахарозы; △ - этиленгликоля; □ - ацетона; ◊ - глицерина.

Диффузия может приводить к неодинаковому поведению системы в низкочастотной области импеданса, что объясняется различиями граничных условий. В случае, если мнимая составляющая импеданса при уменьшении частоты асимптотически стремится к бесконечности, диффузию моделируют элементом Варбурга с конечным объемом диффузии W , который представляют соотношением (2):

$$W = \frac{R_d \cdot \operatorname{conh}((iB \omega)^P)}{(iB \omega)^P}, \quad (2)$$

где R_d – сопротивление диффузионного массопереноса, B_1 – характеристическое время диффузионного переноса, P - безразмерный показатель степени, который может принимать значения от 0 до 1. В случае переноса электроактивных частиц между двумя параллельными однородными границами величина P близка к 0.5. Если $P \neq 0.5$ следует предположить более сложный процесс диффузионного переноса, например диффузию к неоднородной поверхности [3].

Как показывают результаты моделирования электродного импеданса, сопротивление пленки (R_f) не меняется при изменении потенциала рабочего электрода и составляет величину около 10 Ом в случае проведения обработки в растворах с добавлением ацетона, около 20 Ом в случае проведения обработки в растворах с добавлением сахарозы, около 100 Ом в случае проведения обработки в растворах с добавлением этиленгликоля и около 500 Ом в случае проведения обработки в растворах с добавлением глицерина. Точность определения сопротивления поверхностной пленки (согласно статистической обработке результатов моделирования) ~ 30 %.

В качестве наиболее надежных характеристик поверхности рабочего электрода выбраны величины, входящие в элемент постоянной фазы Q_1 , характеризующий емкостное поведение межфазной границы. В рамках предложенной эквивалентной схемы, возрастание параметра A свидетельствует об увеличении удельной (доступной для электролита) поверхности исследуемого электрода. В результате обработки поверхности титана в растворах с добавлением сахарозы, этиленгликоля, ацетона и глицерина величина параметра A возрастает приблизительно на 2 порядка. Это указывает на формирование высокоразвитой поверхности, возможно, на формирование пленки с высокой пористостью. После обработки в растворах с добавлением глицерина увеличение удельной поверхности оказалось наибольшим. Параметр n элемента постоянной фазы Q_1 может быть представлен, как фрактальная размерность поверхности. Данный параметр рассчитан по формуле $D=3-n$ [4]. Для идеально гладкой плоской поверхности фрактальная размерность равна 2. Чем больше величина фрактальной размерности, тем более развитая поверхность границы электрод/раствор. Фрактальная размерность поверхности возрастает процессе электролитно-плазменной обработки в растворах с добавками сахарозы, этиленгликоля, ацетона и глицерина. Величина фрактальной размерности практически не зависит от потенциала рабочего электрода и составляет для полированной поверхности титана 2.15; для поверхности, обработанной в растворах: с добавлением сахарозы ~ 2.25, ацетона ~ 2.35, этиленгликоля и глицерина ~ 2.50. Защитные свойства покрытия наиболее сильно зависят от поляризационного сопротивления (R_p), которое характеризует перенос заряда через межфазную границу. Величина R_p незначительно выше, чем исходной поверхности титана для поверхности после электролитно-плазменной обработки в растворах сахарозы. Для поверхностей, обработанных в растворах этиленгликоля и глицерина, величина R_p снижается почти на порядок. Последнее, однако, не означает увеличения скорости локальной коррозии, так как удельная площадь поверхности обработанных образцов существенно выше.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов, Ред. И. В. Суминов, М.: Техносфера, 2011.
- [2] Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991.
- [3] Pajkossy T., Nyikos L. // Electrochim. Acta. 1989. V. 34. P. 171.
- [4] Liu S.H. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 55, N. 5. P. 529.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №15-19-2027).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМ ТЕПЛОВОМ РАСШИРЕНИЕМ**Петрушина М.Ю.¹, Дедова Е.С.²**¹Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия²Томский политехнический университет, Томск, Россия

mapet1003@mail.ru

Керамика на основе диоксида циркония и оксида алюминия является перспективным материалом благодаря широкому диапазону ее физических и химических свойств. Материал не окисляется и устойчив при более высоких температурах в сравнении с металлами [1]. Помимо всего прочего, относительно сильные межзатомные взаимодействия наблюдаются у большинства керамических материалов, что отражается в их низком коэффициенте теплового расширения (КТР) [2]. Однако при высокотемпературном термоциклировании и при термоударных воздействиях керамике присуще изменение размеров, что приводит к уменьшению работоспособности и срока эксплуатации керамических изделий, а также отрицательно сказывается на энергоэффективности производства. Таким образом, актуальной задачей является разработка керамических материалов, сохраняющих постоянство линейных размеров при температурных колебаниях – с низким или околонулевым коэффициентом линейного теплового расширения.

Комбинация оксидной керамики с материалом, обладающим отрицательным КТР, является одним из эффективных способов, как контроля теплового расширения, так и достижения желаемого коэффициента термического расширения. В этом отношении перспективным компенсатором теплового расширения выступает вольфрамат циркония (ZrW_2O_8). Основным преимуществом ZrW_2O_8 является изотропный отрицательный КТР ($\alpha = -8.6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$), сохраняющийся в широкой температурной области от 25 до 770 °C [3].

В работе изучены керамические композиты, состоящие из порошка оксида циркония ZrO_2 , стабилизированного 3% оксида иттрия с добавлением 20 % Al_2O_3 , а так же порошка вольфрамата циркония (ZrW_2O_8), полученного термическим разложением прекурсора $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$, приготовленного гидротермальным синтезом (рис.1).

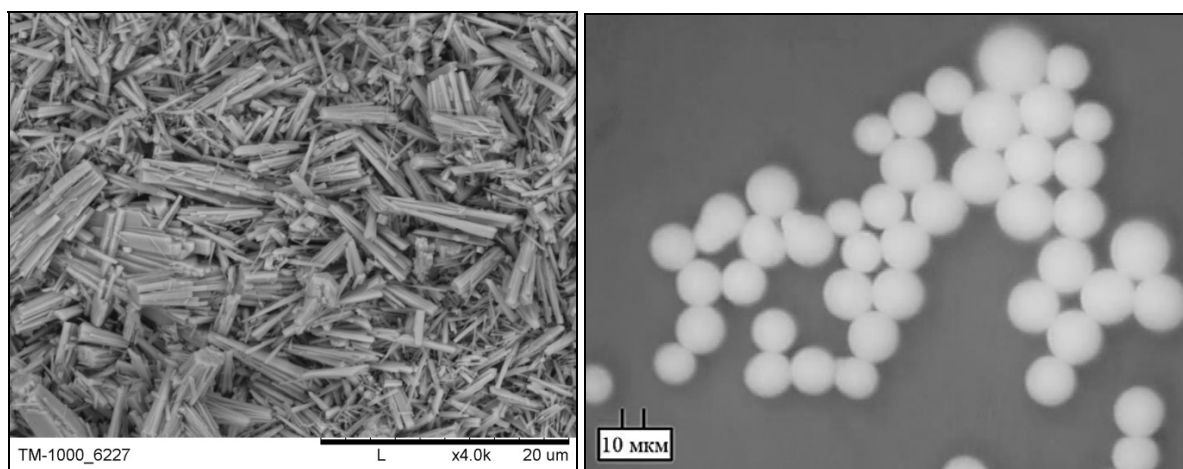


Рис. 1 Изображения частиц а) ZrW_2O_8 , полученные с использованием растрового электронного микроскопа б) $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ (оптическая микроскопия).

Исходные порошки перемешивались в планетарной мельнице в течение 1, 5, 10 минут. Образцы композиционных материалов $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ с содержанием добавки 10, 25 и 55 мас. % были изготовлены методом холодного прессования смеси порошков $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ при удельном давлении 100 кг/см^2 в стальной пресс-форме на механическом прессе с последующим свободным спеканием в температурном интервале от 1200°C до 1500°C с шагом 100°C в течение 1 часа.

Исследование формы и размеров частиц, структуры полученных композитов осуществлялось на оптическом микроскопе AXIOVERT-200MAT, растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 и просвечивающем электронном микроскопе JEM JEOL-2100.

Исследование фазового состава, структурных параметров материала осуществлялось на дифрактометре типа ДРОН с $\text{CuK}\alpha$ -излучением в диапазоне углов 2θ от 20 до 80° с шагом $0,05^\circ$ и временем выдержки 5 секунд. Расшифровка рентгенограмм проводилась сверкой с картотекой ASTM.

Измерение микротвердости композиционных материалов $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ проводилась на микротвердомере ПМТ – 3 с нагрузкой на индентор 200 г. Твердость по Виккерсу полученных образцов композитов определяли, как отношение величины нагрузки к площади поверхности отпечатка. Дилатометрические испытания проводились на механическом кварцевом дилатометре.

На рис. 2 показаны РЭМ изображения полированной поверхности материалов состава $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 55 \text{ мас}\% ZrW_2O_8$, спеченных при разных температурных режимах. Структура спеченного материала неоднородная – на поверхности керамики образуются поры, размер которых увеличивается с ростом температуры спекания. Подобное явление согласуется с литературными данными, которые указывают на разложение ZrW_2O_8 на составляющие его оксиды при температуре выше 1200°C [3].

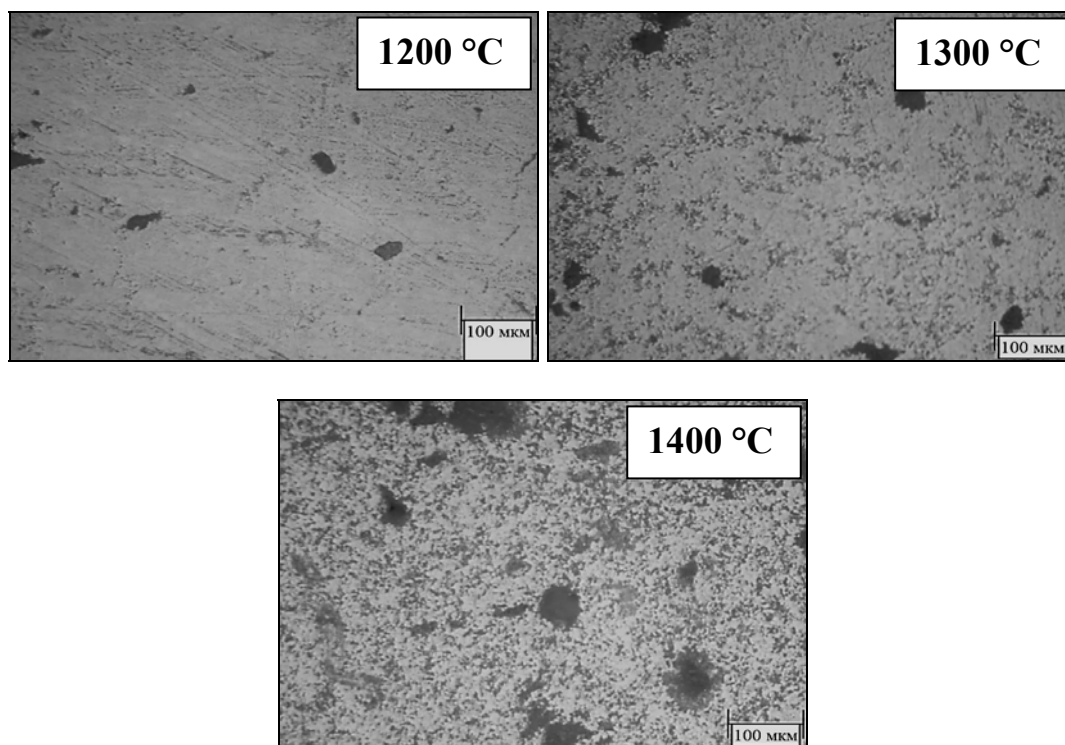


Рис. 2. РЭМ изображения полированных поверхностей $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 55 \text{ мас}\% ZrW_2O_8$ при разных температурах спекания.

Рентгенограммы композиционных материалов $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 55 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$ при различных температурах спекания приведены на рисунке 3. Видно, что с повышением температуры выше 1200°C пики, принадлежащие вольфрамату циркония, уменьшаются вплоть до полного исчезновения при 1500°C . Таким образом, вольфрамат циркония распадается на составляющие оксиды выше 1300°C . Результаты рентгенофазового анализа композиционных материалов $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ с содержанием 10 и 25 мас. % ZrW_2O_8 , спеченных при 1200°C показали, что данные композиционные материалы состоят из оксидов циркония (ZrO_2), алюминия (Al_2O_3) и образовавшихся в результате разложения ZrW_2O_8 оксидов вольфрама (WO_3) и циркония (ZrO_2). Таким образом, оптимальное количество вольфрамата циркония при заданных температурах составляет 55 мас. %.

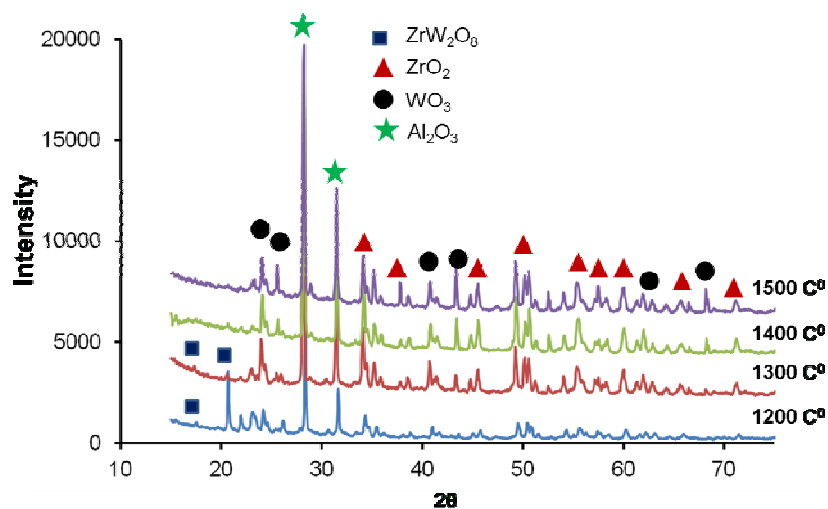


Рис. 3. Дифрактограммы керамик $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 55 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$, спеченных при различных температурах.

Твердость по Виккерсу композитов, спеченных при 1200°C , определялась с нагрузкой на индентор 200 г. Согласно полученным данным наблюдалось увеличение твердости материала с ростом содержания вольфрамата циркония. Для образцов состава $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 25 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$ среднее значение твердости по Виккерсу составило 350 МПа, при введении 55 мас. % ZrW_2O_8 твердость повысилась до 540 МПа.

Алюмоциркониевая керамика без добавления вольфрамата циркония характеризовалась коэффициентом теплового расширения, равным $10.5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Введение вольфрамата циркония должно повлияло на тепловое поведение керамики. Значение коэффициента теплового расширения составило $8.4 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что на 20 % ниже КТР керамики без вольфрамата циркония.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Матренин С.В., Слосман А.И. М 34 Техническая керамика: Учебное пособие. 2004. – Томск: Изд-во ТПУ, 75 с.
- [2] De Buysser K. Negative thermal Expansion in substructured ZrW_2O_8 and its ceramic composites / K. De Buysser. – University GENT, 2007. – 248 p.
- [3] Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 / T.A. Mary [et al.] // Science. –1996. – V. 272 (5258). P. 90-92

**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ЗОЛОТА(III) КАК ПРЕКУРСОРЫ
ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСПЛАВОВ**

Плюснин П.Е.^{1,2}, Семитут Е.Ю.^{1,3}, Шубин Ю.В.^{1,2}, Корнев С.В.^{1,2}, Филатов Е.Ю.^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
Новосибирск, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
Томск, Россия, semitut@niic.nsc.ru

В последние годы большое внимание уделяется полиметаллическим катализаторам, проявляющим синергетический эффект в ряде реакций. По сравнению с катализаторами на основе монометаллических активных центров, композиции, содержащие сплавные биметаллические частицы Au-Ir, Au-Rh, Au-Pt в многих случаях позволяют существенно увеличить активность и селективность катализаторов. При создании таких материалов основной проблемой является ограниченная взаимная растворимость платиновых металлов и золота. Как следствие, получение золотосодержащих наносплавов с платиновыми металлами является актуальной задачей. Перспективным подходом для получения таких наноразмерных биметаллических систем является термолиз двойных комплексных солей (ДКС) в восстановительной или инертной атмосфере. При этом размер и состав получаемых сплавных наночастиц можно задавать, варьируя параметры термолиза (атмосфера, скорость нагрева, конечная температура термолиза и длительность отжига).

В работе продемонстрирован синтетический подход к получению наноразмерных сплавных частиц и композитных структур несмешивающихся металлов термолизом специально синтезированных ДКС. С этой целью синтезированы и исследованы физико-химическими методами ДКС состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}][\text{AuBr}_4]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M=Rh, Ir), $[\text{RhL}_4\text{Cl}_2][\text{AuHal}_4]$, (L = NH₃, Py, β-Pic, γ-Pic, Hal = Cl, Br). На ряде примеров показана возможность получения, при термическом разложении ДКС в восстановительной атмосфере, метастабильных твердых растворов в системах с ограниченной смешиваемостью компонентов: Rh-Au, Ir-Au и Pt-Au.

В частности, в качестве прекурсора для системы Pt-Au выбрана ДКС состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Изучены процессы термолиза синтезированного соединения в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. Методом синхронного термического анализа установлено, что основными газообразными продуктами термолиза в инертной атмосфере являются – N₂, NH₃, HCl, Cl₂, а в восстановительной (H₂) – N₂ и HCl (рис. 1). На основании полученных данных предложена схема разложения ДКС. Установлены закономерности влияния условий проведения термолиза ДКС на фазовый состав и размер биметаллических частиц - продуктов термолиза. Показано, что конечными продуктами термолиза в различных газовых атмосферах, как правило, являются двухфазные смеси металлических твердых растворов различного состава. Установлено, что состав и количественное соотношение фаз твердых растворов Au_xPt_{1-x} в конечных продуктах термолиза в восстановительной атмосфере существенно зависит от скорости нагрева. В инертной атмосфере при низких скоростях нагрева (1К/мин и меньше) удается получать двухфазные системы, содержащие твердые растворы на основе золота. Оработана методика нанесения $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ на различные оксидные носители (SiO₂, Al₂O₃, CeO₂), позволяющая получать при последующей термической обработке биметаллические каталитические композиции.

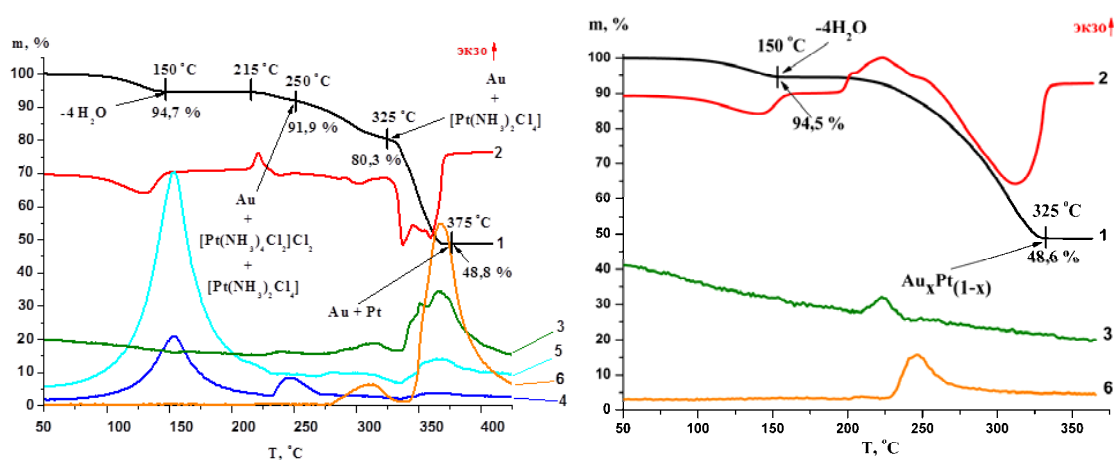


Рис. 1. Кривые термического анализа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{AuCl}_4]\text{Cl}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в инертной (слева) и восстановительной (справа) атмосферах с МС-кривыми газовой выделения, скорость нагрева 10 град/мин. 1 – ТГ; 2 – ДСК; 3 – кривая выделения N_2 ; 4 – кривая выделения NH_3 ; 5 – кривая выделения H_2O ; 6 – кривая выделения HCl .

Проведенные эксперименты по термолузу соединений в системе Rh-Au состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Hal}][\text{AuBr}_4]_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $[\text{RhL}_4\text{Cl}_2][\text{AuHal}_4]$, ($\text{L} = \text{NH}_3, \text{Py}, \beta\text{-Pic}, \gamma\text{-Pic}, \text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) показали, что, как правило, продукты термического разложения исследуемых ДКС представляли собой двухфазные или трехфазные системы. Твердые растворы как на основе золота, так и на основе родия были получены для соединений, содержащих хлорид-ионы. Термический анализ ДКС, содержащих бромид-ионы, показал, что разложение протекает через стадию образования термически устойчивых бромидов родия, что приводит к более высоким, по сравнению с хлоридными аналогами, конечным температурам термолуза и, как следствие, распаду сформировавшихся метастабильных наносплавов, образующихся в процессе термолуза. Продуктами полного разложения в этом случае являются двухфазные смеси металлических золота и родия.

В системе Ir-Au показана возможность получения наносплавов с богатым содержанием золота и иридия. При этом применялась низкая скорость нагрева предшественника в инертной или в восстановительных атмосферах. В инертной атмосфере при скорости нагрева 1К/мин удалось получить двухфазную систему, содержащую твердый раствор состава $\text{Au}_{0,7}\text{Ir}_{0,3}$. В отличие от соединений, содержащих родий, термолуз ДКС содержащих иридий и бромид-ионы протекает без образования термически устойчивых галогенидов иридия и характеризуется более низкими конечными температурами процесса. Продукты термолуза в инертной атмосфере при высоких скоростях нагрева представляют собой, как правило, двухфазные смеси твердого раствора на основе иридия состава $\text{Ir}_x\text{Au}_{(1-x)}$ ($x = 0,85-0,95$) и металлического золота.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10192).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С АЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ БИТОПНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Семитут Е.Ю.^{1,2}, Потапов А.С.^{1,3}, Комаров В.Ю.^{2,4}, Сухих Т.С.^{2,4}, Филатов Е.Ю.^{2,4}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

³Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, Барнаул, Россия

⁴Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск, Россия, semitut@niic.nsc.ru

Мультитопными называют лиганды имеющие два и более хелатирующих фрагмента, за счет чего такие лиганды способны выступать как мостиковые между несколькими координационными центрами. Поэтому основным применением данного класса соединений является использование их в качестве удобных «связующих» лигандов для получения координационных полимеров с различной топологией.

Координационные соединения переходных металлов, содержащие в своем составе азолсодержащие битопные лиганды, изучаются достаточно давно. В обзоре [1] приведены основные области применения подобных соединений, которые включают в себя исследование каталитических, магнитных, люминесцентных свойств и др. В настоящее время интерес к исследованию соединений с «мультитопными» лигандами все возрастает. В связи с наличием нескольких вариантов координации при синтезе с использованием битопных лигандов могут быть получены не только полимерные, но также и биядерные или моноядерные (неполимерные) комплексы. Таким образом, варьируя условия синтеза, можно получать комплексы различного состава и строения. Основными объектами исследования среди возможных полимеров являются супрамолекулярные соединения, такие как пористые металлоорганические координационные полимеры.

Недавно в наших работах [2,3] было показано, что при варьировании условий синтеза в реакциях солей Cu^{2+} с 1,1,2,2-тетра(пиразол-1-ил)этаном (Pz^4) удается получить как минимум четыре продукта, различающихся по составу и строению. Так, например, при эквимолярном соотношении $\text{Cu}^{2+}:\text{Pz}^4$ при комнатной температуре удается получать различные координационные полимеры, а при соотношении $\text{Cu}^{2+}:\text{Pz}^4 = 2:1$ основным продуктом уже является неполимерный двухъядерный комплекс. При сольвотермальных синтезах ($T = 90-110^\circ\text{C}$) целевыми продуктами являются полимеры состава $\{\text{Cu}(\text{Pz}^4)_x(\text{NO}_3)_y(\text{H}_2\text{O})_z\}_n \cdot \text{solv}$. Синтез соединений проводили в водно-спиртовых растворах с мольными соотношениями исходных реагентов ($\text{Cu}^{2+} : \text{L}$) 1:1 – 4:1 и диапазоне концентраций Cu^{2+} 0,03–0,30 М. Методом РСА были определены кристаллические структуры четырех соединений и выявлены структурные особенности кристаллической упаковки. В ходе данной работы удалось выделить соединение $\{[\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu'_2\text{-Pz}^4)](\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ (**1**), полимерные цепи которого соединены между собой мостиковыми нитратами (рис. 1). Это соединение является первым примером полимера с участием битопных лигандов, в котором полимерная цепь образована за счет мостиковых нитрат-ионов, а не за счет координации с участием лиганда. Интересно отметить, что соединение (**1**) существенно меняет окраску с голубой на коричневую при прессовании с бромидом калия. По всей видимости, полимерный комплекс (**1**), содержащий мостиковые нитраты, претерпевает существенные изменения в кристаллической структуре при увеличении давления, что хорошо заметно при интерпретации спектров ИК данного соединения, полученных в вазелиновом масле и с использованием прессованных таблеток с KBr. По данным ИК-спектроскопии, наиболее

сильно (порядка $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$) смещаются полосы, отнесенные к колебаниям нитрат-ионов. Это позволило предположить, что происходит либо твердофазная реакция с заменой нитрат-ионов на бромид-ионы, либо изменение координации нитрат-иона на монодентатную. Проведенные эксперименты с нитратом и галогенидами калия показали, что при прессовании таблеток с нитратом не происходит никаких изменений окраски, тогда как с галогенидами цвет таблеток меняется на белый (F), зеленый (Cl), коричневый (Br) или черный (I). Это стало дополнительным подтверждением протекания твердофазной реакции с участием галогенид-ионов при приложении давления.

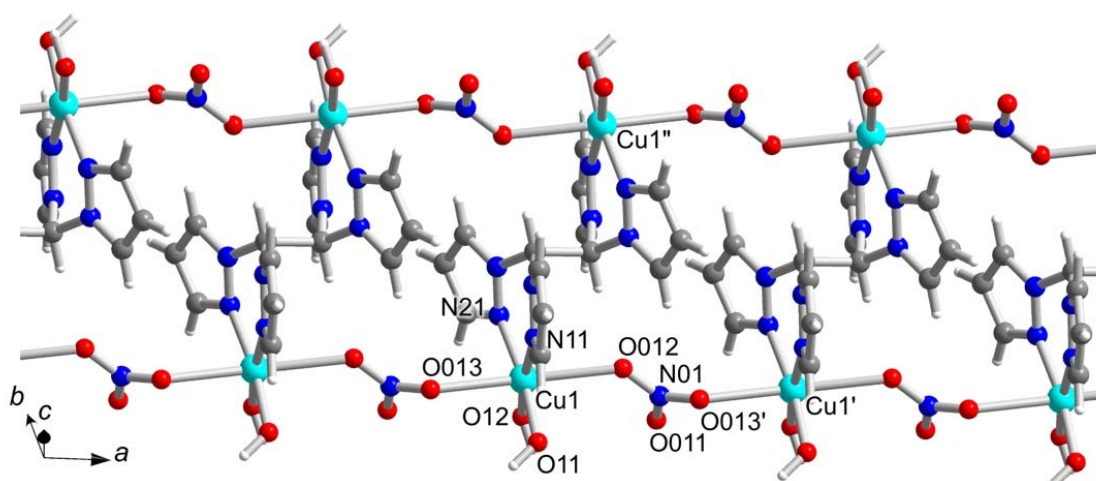


Рис. 1. Фрагмент полимерной цепи $\{\text{Cu}_2(\mu_2\text{-NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4(\mu'_2\text{-Pz}^4)\}_n$, содержащей мостиковые нитрат-ионы

С лигандом Pz^4 были синтезированы и охарактеризованы соединения с AgNO_3 . Синтез проводили в безводном диметилформамиде (ДМФА) при температурах $20\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$. При температурах выше $100\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдалась частичная деградация лиганда с образованием многофазной системы, а при более низких: $90\text{ }^\circ\text{C}$ (ампула, 8 ч) - удалось получить координационный полимер состава $[\text{Ag}(\text{Pz}^4)\text{NO}_3]_n$ (**2**). Кристаллы комплекса (**2**) быстро сереют при хранении на свету даже под маточным раствором. При комнатной температуре (двое суток при перемешивании) – образуется сольват $\{[\text{Ag}(\text{Pz}^4)\text{NO}_3]\text{DMF}\}_n$ который в отличие от высокотемпературных синтезов остается устойчивым даже при хранении на свету (в присутствии ДМФА). Синтезированные соединения были охарактеризованы методом РСА и выявлены их структурные особенности.

Синтез координационных соединений с некоторыми переходными металлами на основе триазолилсодержащих лигандов проводили несколькими способами: при комнатной температуре и в сольвотермальных условиях ($90\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$), растворителями являлись (спирт/вода, ацетонитрил и диметилформамид). Кристаллы приемлемого качества для проведения рентгеноструктурного анализа удалось получить только для соединений, содержащих Cu^{2+} и Zn^{2+} . В отличие от синтезов с пиразолсодержащими лигандами, в данном случае эксперименты проводились с добавлением терефталевой или тиофендикарбоновой кислот. Проведенные эксперименты показали, что в отсутствие дикарбоновых кислот основными продуктами являются 1D или 2D координационные полимеры. При соотношении кислоты к триазолильному лиганду больше двух в случае Zn^{2+} и Cu^{2+} (в ДМФА) в качестве основной фазы присутствуют координационные полимеры, построенные только с участием

дикарбоновых кислот, а азотсодержащие лиганды не участвуют в построении каркаса. При синтезе координационных полимеров с бис(триазилил)алканами в случае соотношений $\text{Cu}^{2+} : \text{L} = 1:1$ удалось выделить фазы содержащие в своем составе как битоппные лиганды, так и координированный диметилформамид.

Полученные соединения охарактеризованы физико-химическими методами, изучены процессы термолитиза синтезированных соединений в инертной, восстановительной и окислительной атмосферах. Термолитиз в окислительной атмосфере для большинства соединений, содержащих нитрат-ионы в своем составе, протекает с сильным экзотермическим эффектом при температурах 215–225 °С (для $\{\text{Cu}_2(\text{Pz}^4)(\text{NO}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ со взрывом), что связано с окислительно-восстановительными реакциями с участием входящих в состав соединений нитрат ионов. В восстановительной (7% H_2/He) и инертной атмосферах термолитиз соединений содержащих Cu^{2+} с общей формулой $[\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{NO}_3)_m(\text{Pz}^4)](\text{H}_2\text{O})_k$ ($n, m, k = 2, 4$) протекает почти идентично, что позволяет говорить, о том, что водород в ходе термолитиза не выступает в качестве восстановителя. Соединения, содержащие серебро, оказались термически более устойчивы по сравнению с полимерами, содержащими медь. Начальные температуры разложения для координационных полимеров с серебром составляют 260–300 °С.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pettinari C., Pettinari R. // Coord. Chem. Reviews 2005. V. 249. P. 663.
[2] Potapov A.S., Nudnova E.A., Khlebnikov A.I., Ogorodnikov V.D., Petrenko T.V. // Inorg. Chem. Comm. 2015. 53. P. 72.
[3] Semitut E.Y., Komarov V.Y., Filatov E.Y., Kuznetsova A.S., Khlebnikov A.I., Potapov A.S. // Inorg. Chem. Comm. 2016. V. 64. P. 23.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-13-10023).

ЭНЕРГЕТИКА, ЭКОЛОГИЯ И ЭКОНОМИКА ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

**Шалимов Ю.Н.¹, Лутовац М.², Кудряш В.И.³, Юрьев Л.С.¹, Чугунов В.В.⁴,
Шалимов Д.Л.⁵, Руссу А.В.¹**

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия,
shalimov_yn@mail.ru

²Белградский союзный университет, Белград, Сербия, lutovac@mail.ru

³Воронежский институт МВД России, Воронеж, Россия, kudrjash_vi@mail.ru

⁴Воронежский государственный архитектурно-строительный университет, Воронеж, Россия,
vchugunov@vgasu.vrn.ru

⁵АО «НКТЬ «Феррит», Воронеж, Россия

Настоящим скачком в развитии водородных технологий явился проект по использованию электролитического водорода для охлаждения обмоток электрогенераторов электростанций. Это позволило увеличить мощность турбогенераторов примерно на 7%. Определенные успехи, достигнутые в технологиях безопасного хранения водорода, дали

значительный скачок в области развития водородной энергетики. Можно ожидать, что в ближайшее время значительно возрастет интерес к разработкам технологий двойного значения (прямоточные водородные двигатели, технологии абляционных материалов). Появление электромобилей стало возможным, в том числе благодаря перспективным разработкам в области водородной энергетики.

Одним из примеров использования водородных технологий с наибольшей эффективностью является система водоподготовки, водоочистки и водоотведения. В системах водоподготовки и водоочистки водород может быть использован для очистки от компонентов примесей с целью повышения ее качества. Несмотря на то, что для этих целей в основном применяется электролитический водород. Сопоставление затрат энергии и качества очистки показывают абсолютное превосходство водородных технологий в сравнении с традиционными. Применяемые в настоящее время технологии очистки воды методом флотации, разработанные за рубежом и в России, показывают, что средние затраты по мощности на 1 куб. очищенной воды составляет примерно 1,2 кВт*ч. При условии использования электролитического водорода по данным наших исследований [1]: ~ 80-85Вт*ч.

Другим примером использования водородной технологии является очистка параметрической воды на предприятиях маслодельной промышленности от компонентов жирных кислот и их производных. Нам удалось использовать эту воду для дальнейшего производства в технологиях очистки подсолнечного масла без ее сброса в систему водоотведения. При этом способе не используются химические реагенты и отсутствуют устройства сложных ионообменных аппаратов.

В современной пищевой промышленности особое внимание уделяется процессам гидрированию жиров растительного и животного происхождения. Процесс гидрирования на предприятии осуществляется на жидком водороде. Транспорт которого осуществляется от кислородно-водородных заводов. Поэтому, как правило, расход водорода предполагается в короткий промежуток времени и сопряжен с большими экономическими расходами. Нами предлагается получение электролитического водорода методами энергосберегающих технологий на основе использования мембран с малым омическим сопротивлением [патенты 3 шт.]. Дальнейшее хранение водорода осуществляется в гидридной форме из материалов на основе сплавов бор-алюминия. При таком способе хранения на предприятии в любое время можно организовать процесс получения водорода и его хранение в количествах. Обеспечивающих технологического процесса гидрирования жиров.

Большинство предприятий пищевой промышленности, связанных с сезонной переработкой продуктов например производство сахара, подсолнечного масла и овощей работают ограниченное время при относительно больших нагрузках потребителей. Энергетические агрегаты таких предприятий оказываются загруженными в остальное время года лишь частично. Это приводит к увеличению потерь и снижению КПД энергоустановок. Нами предлагается проектирование для этих целей пиковых водородных установок, позволяющих использовать накопленную энергию для осуществления работы в режиме максимальной нагрузки. Общий вид такой пиковой водородной установке показан на рис. 1.



Рис. 1. Водородная установка для компенсации пиковых нагрузок.

Как уже упоминалось ранее, молекулярный водород используется практически на всех электростанциях России, начиная с 1926г. прошлого столетия. Первые практические работы в данном направлении были проведены академиком Фрумкиным А.Н. [2] За время эксплуатации на всех электростанциях не было ни одной аварийной ситуации, несмотря на кажущуюся склонность водорода к образованию гремучей смеси. Причина такого эффекта заключена в том, что водород, выходя через зазоры в подшипника и попадая в атмосферу турбинного цеха, будучи разогретым до температуры 80-90С, с высокой скоростью перемещается в верхние воздушные слои помещения и просачивается через любые щели и трещины в перекрытии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Шалимов Ю.Н., Бабкин В.Ф., Евсеев Е.П., Захаров П.Д., Ненно В.Э., Лутовац М., Соколов С.А. // Проблемы обеспечения безопасности при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций. 2015. Т.1. С. 121.
[2] Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Избранные труды. М.: Наука, 1987. – 336 с.

POSTER SESSION

NANOCLUSTER COMPOUNDS WITH HYDROGEN BONDS PRODUCED BY DEPOSITION ON LIQUID HELIUM SURFACE

Galitskaya E.A., Efimov V.B., Mezhov-Deglin L.P., Sinitsyn V.V.

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, Russia
galitskaya@issp.ac.ru

The work is devoted to the phase transitions studies of nanocluster compounds with hydrogen bonds on the example of ethanol and ice. Nanocluster compounds are obtained by vapor-deposition on the superfluid He-II surface [1]. The studies are performed using of X-ray, neutron and calorimetric methods which demonstrate the amorphous states of prepared materials. Amorphous samples contain nanocluster particles with a characteristic size $\sim 6-10$ nm [2, 3] as according to neutron scattering analysis. It is found that the transformation of the nanocluster into the powder state occurred at a temperature $T \sim 90-100$ K (for deuterium alcohol).

It is established that absolute alcohol crystallisation from amorphous to monoclinic state occurs via "cubic plastically deformed" phase (CPD), both for nanoscale particles and bulk samples. However the transition of ordinary alcohol samples (4% of the water) take place without the CPD formation and the rate and the temperature of crystallization depend strongly on the particle size. X-ray reveal that nanoclusters states are transformed to the monoclinic phase for half an hour at a temperature of 110 K whereas bulk samples are transformed to the same state during half an hour at temperature of 125 K.

The detail structural analysis demonstrate that the nanocluster ice samples are multi-phases. There are three phases in the initial sample: amorphous ice, cubic ice and hexagonal ice. Calorimetric measurement shows three phase transitions in these samples during heating in a temperature range from 120 K to 250 K. The first and second transitions occur in temperature range of 140-150 K. However, calorimetric peaks of these transitions are strongly overlapped which do not allow us correctly calculate thermal effects for each transition. According to literature data, the first transition can be attributed to crystallization of low density amorphous ice into crystalline state with cubic structure. However, the presence of second neighbor peak may indicate on the clathrate character (H_2O-He) of the amorphous state. Third calorimetric peak in the range from 180 K to 200 K can be attributed to the transition from cubic to hexagonal ice. Neutron research are necessary to study the structural features of the initial amorphous state and crystalline phases formed during heating of the nanoclusters.

REFERENCES

- [1] Mezhov-Deglin LP, Impurity nanocluster structures in liquid helium. 2005. UFN, 175, 10, 1115-1124.
- [2] Efimov V.B., Izotov AN, Levchenko A.A., Mezhov-Deglin L.P., Hasanov S.S. Structural transformations in ice samples at low temperatures and low pressures. JETP Lett. 2011, 94, 8, 662-667.
- [3] Efimov V.B., Mezhov-Deglin L.P., Dewhurst C.D., Lokhov A.V., Nesvizhevsky V.V., Neutron scattering on impurity nanoclusters in gel samples, Advances in High Energy Physics, vol. 2015. ID 808212.

CONVERTERS ULTRAVIOLET RADIATION INTO VISIBLE LIGHT

Galitskaya E.A., Kolesnikov N.N., Redkin B.S., Orlov V.I., Sinitsyn V.V.

Institute of Solid State Physics RAS, Chernogolovka, Moscow district, Russia
galitskaya@issp.ac.ru

Rather intense research efforts of the recent years were aimed at the development of the white light sources on the basis of the lightemitting diodes (LEDs) and phosphors. The main feature of this WLED systems is to use two or three layers are chemically different materials as the corresponding phosphors, which complicates the process of producing white light sources. We first obtained the material so-called "white phosphor", which directly converts ultraviolet radiation (UV) in white light [1]. UV converter consists of a matrix doped with three optically active centers of luminescence. The principle of operation of the converter is based on the formation of white light by proportional mixing of three colors: red, green, and blue.

The work presents the studies of red phosphors based on lithium borate glasses. The samples activated with europium oxide, europium borate and europium molybdate were prepared by quenching from the melt corresponding chemical compositions. It was found that samples activated with europium molybdate possess highest quantum efficiency at UV excitation ($\lambda_{ex}=365$ nm). It was established that europium molybdate concentration above 6% results in abrupt drop optical quality of samples under investigations.

The temperature ranges stability, heat capacity jump at the glass transition and thermal effects of crystallization were determined for borate glasses doped with complex europium oxides.

Proposed method of phosphor preparation is more economical to create white light sources than presently used one. It is allowed one to create different bulk and film LED and WLED with changing light gamma. The required characteristics (mechanical properties, radiation resistance, thermal stability) of obtained phosphor are more acceptable for any special applications than analogous characteristics of organic phosphorus.

REFERENCES

- [1] Sinitsyn V.V., Redkin B.S., Kiselev A.P., Shmurak S.Z., Kolesnikov N.N., Kveder V.V., Ponyatovsky E.G. "White" phosphor on the basis of Gd₂(MoO₄)₃: Tm,Tb,Eu single crystal. // Sol. State Scienc.. 2015. V.46. P. 80-83.

ЗАЩИТНЫЕ SI-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А.ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",
Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

В настоящее время в России для хромирования цинковых покрытий применяются преимущественно растворы на основе соединений шестивалентного хрома. Растворы хромирования обладают рядом ценных свойств: они достаточно универсальны и применяются для дополнительной защиты цинковых, кадмиевых и алюминиевых поверхностей.

В то же время известно, что соединения шестивалентного хрома весьма токсичны и являются канцерогенами. Помимо токсичности, хроматные пленки обладают существенным технологическим недостатком – они не выдерживают т.н. термошок. Это означает, что при нагреве выше 100 °С их защитная способность резко снижается, что отрицательно сказывается на деталях, работающих, например, в подкапотном пространстве и в других горячих точках автомобиля.

Альтернативой хромированию являются процессы бесхроматной пассивации цинка в кремний-содержащих растворах.

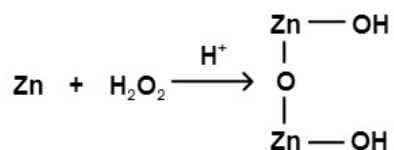
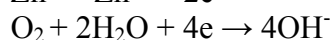
Был разработан раствор, содержащий пероксид водорода и $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью. Следует отметить, что по цвету кремний-содержащие покрытия практически не отличаются от радужных хроматных покрытий на цинке.

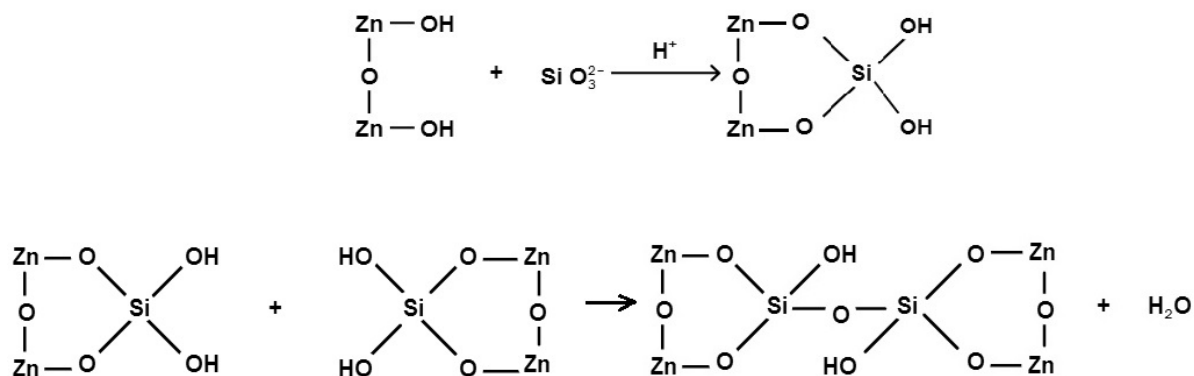
Эксперименты показали, что при температуре раствора выше 30°С в нём формируются покрытия неудовлетворительного качества с низкой защитной способностью. С учетом этих результатов за рабочий был выбран интервал температур раствора 20-30°С.

Исследования показали, что допустимые значения рН растворов находятся в интервале 1,5 – 3,5 единиц. До значений рН = 1,5 образуются неравномерные покрытия, а при рН более 3,5 покрытия не формируются. Таким образом, интервал рН = 1,5 – 3,5 является оптимальным.

В этой области рН, протекают следующие реакции:



Затем происходит взаимодействие образовавшегося по последней реакции оксигидрата цинка с силикатом натрия, в результате чего происходит формирование силикатного полимера:



Исследование морфологии покрытий с применением атомно-силовой микроскопии позволило оценить размер зерен, а также степень развития поверхности. Отмечено, что размер кристаллитов составляет до 100 нм.

Было установлено, что, защитная способность и внешний вид конверсионных покрытий не зависит от природы цинковой подложки. Покрытия, формирующиеся на цинке, осажденном из кислого, слабокислого и щелочного электролитов, имеют примерно одинаковую защитную способность (32-36 с).

Для дополнительной стабилизации рабочего раствора изучено влияние следующих стабилизаторов пероксида водорода: аминокислота, трилон Б, сульфат магния, пирофосфат калия и карбамид. Установлено, что дополнительное введение в рабочий раствор сульфата магния в количестве 10-15 мг/л или пирофосфата калия в количестве 3-5 мг/л не только позволяет стабилизировать раствор (концентрация H_2O_2 после месячного хранения практически не меняется), но и приводит к возрастанию защитной способности с 36 до 90 с.

Для торможения коррозии цинка и улучшения коррозионной стойкости покрытия на практике применяют дополнительную защиту хромитных плёнок в виде органических или неорганических тонких плёнок («top-coat») или уплотняющих составов («sealer»), которые наносятся как финишное покрытие.

В настоящей работе в качестве дополнительной защиты в виде органической пленки («top-coat») была разработана нетоксичная (4 класс опасности) композиция на основе сложных эфиров галловой кислоты.

Определено, что защитная способность кремний-содержащих покрытий, пропитанных в течение 90–120 с в водном растворе, содержащем 2-3 г/л данной композиции при $\text{pH}=4$ и температуре 18-30°C, возрастает более чем в 2 раза и достигает значения 200 с.

Для исследования химического состава покрытий был использован метод рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обзорные РФЭ спектры покрытий выявили наличие в покрытии соединений кремния, цинка, кислорода и водорода (рис. 1). Это согласуется с вышеописанным механизмом формирования покрытия.

Эллипсометрически определена толщина получаемых покрытий. Установлено, что толщина кремний-содержащих слоев составляет 50 нм. Обработка в растворе на основе сложных эфиров галловой кислоты позволяет повысить толщину защитных покрытий до 90

нм. Следует отметить, что толщина разрабатываемых покрытий заметно меньше толщины хроматных слоев (200-1000 нм).

Увеличение толщины кремний-содержащих слоев после дополнительного пропитывания по видимому объясняется образованием в порах и на поверхности кремний-содержащего покрытия сложных комплексных соединений железа, что подтверждается результатами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (появление пика железа на обзорном спектре образца с кремний-содержащим покрытием (рис. 1).

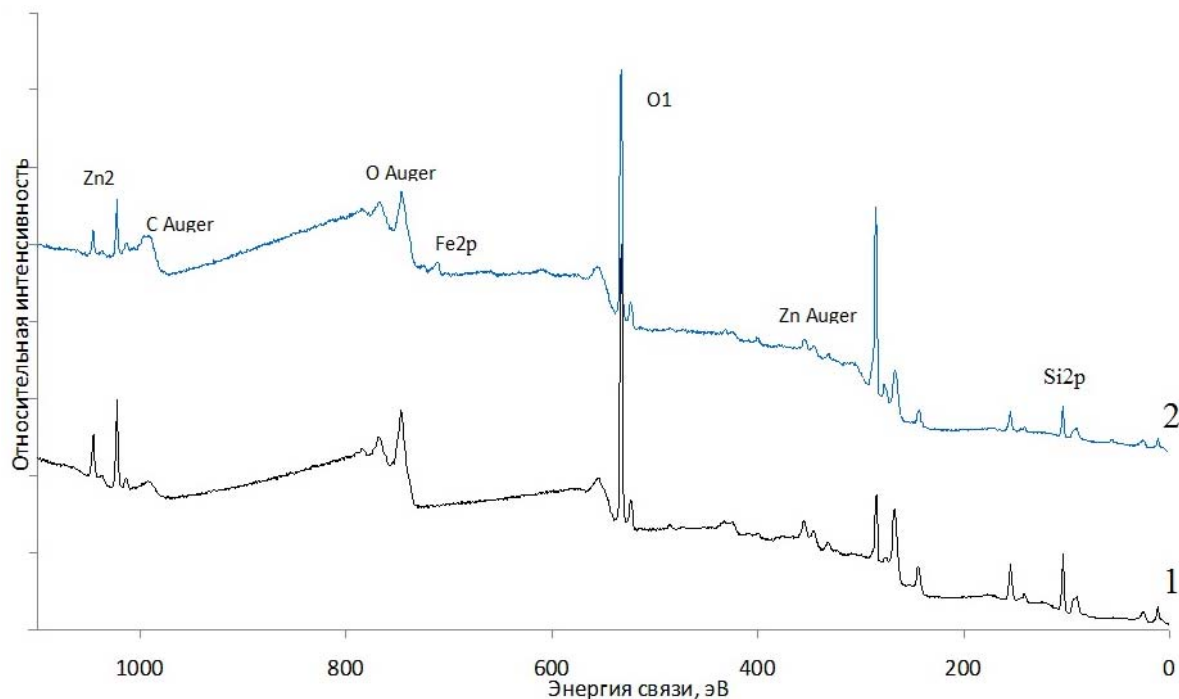


Рис. 1. Обзорный спектр образца с кремний-содержащим покрытием
1 – без плёнки top-coat; 2 – с плёнкой top-coat.

С целью выявления возможности эксплуатации покрытий в условиях высоких температур образцы прогревались в течение 1 часа при температуре 120°C. Было выявлено, что защитная способность покрытий после термошока не снижается, в то время как защитная способность хроматных покрытий, как и следовало ожидать, снизилась с 60 до 12 с.

Были проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана. Установлено, что время до появления первых очагов белой коррозии на кремнийсодержащих покрытиях с финишным покрытием top-coat составляет 80 часов без термошока и 72 часа после термошока, что коррелирует с 72 часами, регламентируемыми стандартом ИСО 9227 для радужных хроматных покрытий, и гораздо выше регламентируемого времени (24 ч) до появления белой коррозии для бесцветных хроматных покрытий.

Таким образом, разработана технология нанесения кремний-содержащих покрытий, которые по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с хроматными покрытиями и могут являться альтернативой последним.

ЗАЩИТНЫЕ ОКСИДНО-ЦЕРИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Назарова А.А., Ваграмян Т.А.

ФГБОУ ВПО "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева",
Москва, Россия, e-mail: abr-aleksey@yandex.ru

Отечественными и иностранными производителями предлагается для различных целей ряд фосфатирующих растворов для формирования аморфных и кристаллических фосфатных покрытий. Растворы для фосфатирования содержат различные токсичные компоненты, фосфаты, азотсодержащие соединения. Формирующиеся при этом стоки содержат указанные загрязнения в количествах, в десятки раз превышающих санитарные нормы, и, следовательно, требуют очистки их перед сбросом. Кроме того, появляющиеся новые технологии нанесения полимерных покрытий и расширяющийся ассортимент последних постоянно требуют улучшения качества подготовки поверхности. Кроме того, реализация современных технологий кристаллического фосфатирования требует достаточно сложного оборудования, а сами процессы требуют жесткого контроля, поскольку свойства формирующихся покрытий сильно зависят от таких параметров, как свободная и общая кислотность, температура, концентрация ускорителей и др.

Процессы пассивирования в церий-содержащих растворах хорошо зарекомендовали себя при обработке алюминиевых сплавов и оцинкованной стали [1-3], однако совсем не изучены при пассивации стальной основы.

Настоящая работа посвящена разработке защитных адгезионных оксидно-цериевых покрытий в качестве альтернативы фосфатным.

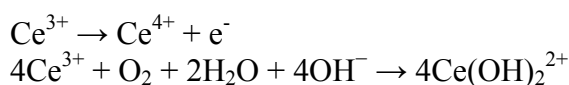
С учетом литературных данных в качестве базового раствора был выбран раствор, содержащий ионы церия, которые вводились в раствор в виде его азотнокислой соли $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, и перекись водорода (H_2O_2) в качестве окислителя, частично переводящего ионы Ce^{3+} в Ce^{4+} .

Проведенные эксперименты позволили определить область концентраций компонентов раствора, в которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

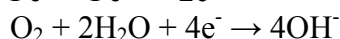
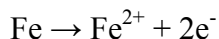
Эксперименты показали, что при температуре раствора менее 50°C в нём формируются покрытия неудовлетворительного качества с низкой защитной способностью, а при нагревании раствора свыше 60°C покрытия становятся не сплошными, их внешний вид ухудшается, защитная способность падает. С учетом этих результатов за рабочий был выбран интервал температур раствора $50-60^\circ\text{C}$.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 2,5 – 3,5 единиц. До значений $\text{pH} = 2,5$ образуются неравномерные покрытия, а при pH более 3,5 покрытия не формируются. Таким образом, интервал $\text{pH} = 2,5 - 3,5$ является оптимальным.

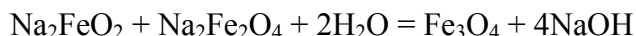
В этой области pH, возможно, протекают следующие реакции:



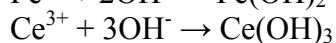
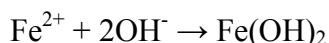
В тоже время в соответствии с диаграммой Пурбэ происходит растворение стальной основы и протекают следующие реакции:



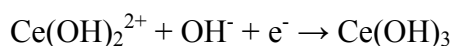
В дальнейшем окислитель взаимодействует с Na_2FeO_2 с образованием $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Fe_3O_4 образуется при кристаллизации из сильно пересыщенного раствора магнетита, образующегося по реакции:



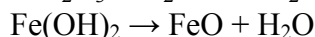
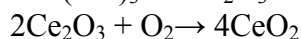
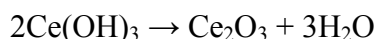
Образующиеся ионы железа, а также не окисленные пероксидом водорода ионы Ce^{3+} могут образовывать гидроксиды железа и церия:



Следует отметить, что комплексный ион $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ может восстанавливаться до $\text{Ce}(\text{OH})_3$ по реакции:



При последующей сушке происходит обезвоживание получаемых покрытий по реакциям:



В результате получаемое церий-содержащее покрытие, по-видимому, состоит из оксидов Ce_2O_3 , CeO_2 , FeO и Fe_3O_4 .

Это подтверждается результатами исследования химического состава покрытий. Обзорные РФЭ спектры покрытий свидетельствуют о наличии в покрытии кислорода, церия, железа и углерода.

Было выявлено, что формирование покрытия при температуре 60°C и $\text{pH}=3$ единиц завершается в течение 3 мин., защитная способность покрытий в течение этого времени достигает максимума и далее не изменяется в течение 5 мин. процесса. Пребывание покрытия в растворе более 8 мин. нежелательно, поскольку это приводит к снижению ЗСА и ухудшению внешнего вида покрытий.

Защитная способность (ЗСА) оксидно-цериевых покрытий существенно ниже ЗСА фосфатных пленок на аналогичной подложке: 10-12 против 60 с. С целью повышения защитной способности оксидно-цериевых покрытий в раствор вводились добавки, хорошо зарекомендовавшие себя в растворах фосфатирования, в т. ч. гидроксиламин сернокислый, молибдат аммония. Однако эти добавки не только не повысили, но и снизили защитную способность формирующихся покрытий, внешний вид покрытий также ухудшился. Введение в рабочий раствор таннина в количестве не менее 1 г/л позволяет существенно улучшить защитные характеристики покрытий: ЗСА покрытий с 12 до 120 с.

Установлено, что перемешивание рабочего раствора также влияет на защитные характеристики получаемых оксидно-цериевых покрытий на цинке. Слои с наибольшей ЗСА

формируются при небольших скоростях перемешивании. Следует отметить, что чрезмерное увеличение скорости перемешивания приводит к снижению защитной способности.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) в камере соляного тумана образцов стали с адгезионным оксидно-цериевым покрытием, окрашенных затем полиэфирной порошковой краской марки Escolor ПЭ RAL 9016/P. Испытания показали, что разработанные оксидно-цериевые покрытия по защитной способности удовлетворяют предъявляемым требованиям, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 300 часов испытаний (рис. 1). Из приведенных результатов видно, что по защитным характеристикам разработанные оксидно-цериевые покрытия не уступают фосфатным покрытиям.

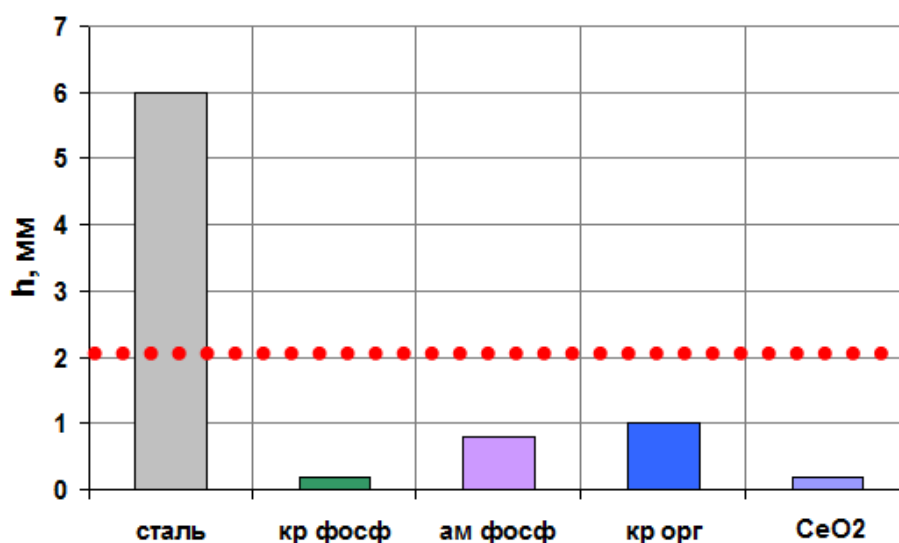


Рис. 1. Результаты коррозионных испытаний (ASTM B117).

Кроме того, адгезия лакокрасочных покрытий с разрабатываемым адгезионным подслоем покрытий была определена методом поперечных насечек с помощью тестера адгезии.

Видно, что покрытия, обладают очень хорошей адгезией – класс 0 по стандарту ASTM D3359, которая не ухудшилась и после коррозионных испытаний.

Т.о., в результате проделанной работы показано, что разработанные оксидно-цериевые пассивирующие покрытия на стальных деталях по коррозионной стойкости и защитной способности сопоставимы с фосфатными покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Желудкова Е.А. и др. // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 10. С. 1409-1413.
- [2] Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. // Успехи в химии и химической технологии. 2015. Т. 29. № 2 (161). С. 83-85.
- [3] William G. Fahrenholtz, Matthew J. O'Keefe, Haifeng Zhou et.al. // Surface and Coatings Technology. 2002. № 155. P. 208-213.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ – ПАРАКСИЛОЛ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Антина Л.А., Ильясова А.Н., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

pkv@isc-ras.ru

Для изучения процесса аморфизации частично кристаллических полимеров в присутствии низкомолекулярных веществ широко применяется метод ДСК в предположении, что температуре плавления ($T_{пл}$) отвечает максимум эндотермы вне зависимости от того, относится ли она к плавлению чистого полимера или к плавлению его в присутствии низкомолекулярного компонента. Для оценки справедливости допущения сопоставлены результаты обработки термограмм смесей ПЭНП с п-ксилолом с диаграммой состояния (рис. 1), полученной оптическим методом.

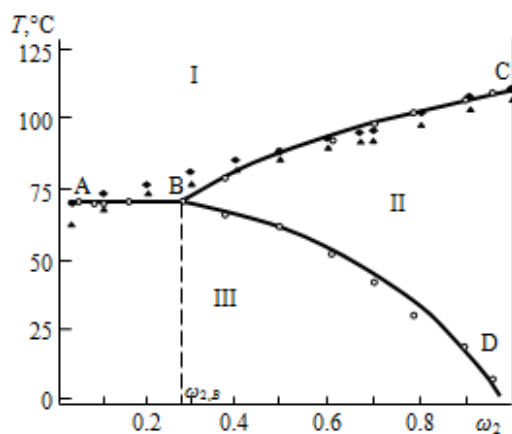


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПЭНП - п-ксилол. Светлые точки получены оптическим методом, темные – по данным ДСК. Треугольники и ромбы соответствуют максимуму и концу пика плавления полимера.

Из рисунка следует, что при нагревании исходной смеси в области составов $\omega_2 > \omega_{2B}$, сначала образуется микрогетерогенная однофазная система вследствие растворения в полимере всей жидкости, имевшейся в исходной системе, а затем происходит ее гомогенизация в результате постепенного исчезновения кристаллов полимера. В области составов, отвечающих условию $\omega_2 < \omega_{2B}$ при $T = 72^\circ\text{C}$ возникает жидкая двухфазная оптически прозрачная система, которая очень медленно становится однофазной без дополнительного нагревания.

Анализ полученных термограмм показал, что метод ДСК не позволяет разделить тепловые эффекты указанных процессов и, следовательно, построить кривую BD, позволяющую оценить специфику процесса аморфизации полимера в присутствии жидкости, и предсказать значение интервала температуры, в котором он реализуется. Для смесей близкого к ω_{2B} состава лучшее согласие с данными оптического метода достигается, если принять за температуру полной аморфизации значение максимума пика плавления полимера, а для остальных смесей значение, отвечающее концу этого пика.

NHB POWERFUL WEAPON OF TODAY

Rade Biočanin¹, Mirsada Badić², Miroslav Mirković³

¹State University of Novi Pazar, Novi Pazar, Serbia,

rbiocanin@np.ac.rs

²Centar za strateška istraživanja nacionalne bezbednosti, Belgrade, Serbia

³BIA MUP Srbije, RJ Novi Pazar, Novi Pazar, Serbia

Summary: Destiny of now and future society will depend on domination of mechanistic approach to reality and an projecting of safety paradigm i.e. sustainable development. So, the aim of this work is to indicate the importance realization of this concept. This text is an attempt of its author to underline the significance of in depth research of problem of modern terrorism, in particular ecological terrorism which is being done by nuclear, chemical and biological weapons. This text is also a warning to the world public audience on the danger of possible use of NHB weapons by various terrorist organizations everywhere in the world. The ecological terrorism has become the most obvious threat for the mankind in the beginning of 21st century. This type of terrorism is characteristic for using "the resources as a tool" and "the resources as a target" in its activity. In case of "the resources as a tool", in this type of terrorism ecological resources are used as a transferor of destructive and dangerous agent - particle on population. Terrorist who want to use "the resources as a target" directly attack the targets, for example they may destroy the dam by explosion and flood the city or more cities. This types of attacks have been untypical so far, but it is not out of question that terrorists will not perform such activities in future. In line with this ecological terrorism as a type of terrorism consists of: nuclear, chemical and biological terrorism. Ecological terrorism has three models (types) and they are: The use of NHB weapons against people (genocide type); terrorist activities by HNB weapons against domestic animals and cultivated plants (zoocide type) and terrorist activities by the use of NHB weapons against life environment (ecocide type) . Ecological terrorism is a misuse of NHB weapons for purpose of inducing diseases and destroying certain population of the people, plants, animals or some planned part of life environment for political motives. Undertaking of such acts causes fear and panics in the masses of people and intimidation (threatening) of the government of the state in which ecological (NHB) terrorist activities take place. Last years in our country, we had some new disease, some of them reactivated, and don't know much about it. Some disease occurred, especially during the war time, in a very unusual team and area. Some of them are caused by human mistake, for instance, alimentary a infections and hydric epidemia. The paper has analyzed different manifestations of terrorism with NBC weapons and ionizing radiation as a special kind of terrorism. Possibilities that terrorist groups come into possession of nuclear weapons and apply them for terrorist purposes have been analyzed. The forms and methods of terrorist activities with nuclear means have been given as well. It has been concluded that nuclear terrorism includes various forms of threats, including not only nuclear weapons but also the sources of ionizing radiation used for terrorist purposes.

Keywords: *NHB weapons, NHB accidents, NHB terrorism, the eco - terrorism, the consequences of RHB contamination, ecological security , sustainable development.*

**ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ
ОКСИДА СВИНЦА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В ЩЕЛОЧНОМ РАСПЛАВЕ**

Барбин Н.М., Пащенко О.В., Вискова Е.Г.

Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

NMBarbin@mail.ru

В ряде стран проведены исследования дуплекс-процесса [1-4], при котором аккумуляторный лом, содержащий пластины и оксидно-сульфатную пасту, перерабатывают раздельно: пластины пирометаллургическим, пасту электрохимическим способом. Отработанные пластины промывают концентрированным раствором NaOH, растворяющим пасту. Пластины направляют в печь для получения сурьмянистого свинца. Раствор гидроксида натрия, содержащий пасту, подвергают гидролизу, извлекая чистый свинец. Окончательно данный процесс не разработан. Электрохимическое выделение свинца из его водных растворов изложено в монографии [5].

В [6] предложен способ регенерации электродной массы, получающейся после выплавки свинца из отработанных аккумуляторных пластин. Оксидно-сульфатную массу обрабатывают раствором углекислого натрия при комнатной температуре в течение 20 ч, одновременно измельчая в шаровой мельнице, просушивают и прокаливают при 573...623 К. Приготовленный таким образом оксид свинца растворяют в расплавленной NaOH при 773 К и ведут электролиз. Катодная плотность тока – 12,5 А/дм², анодная – 27,7 А/дм². Расход электроэнергии 0,9 кВт·ч/кгPb. Выход свинца по току 60 %.

Электролитическое выделение свинца при переработке вторичного сырья и электрохимия свинца в ионных расплавах описаны в [7-11]. Нами изучался электролиз расплавов на основе гидроксида натрия.

Навеску электролита помещали в тигель из оксида бериллия, выдерживали при 823 К 2 – 3 ч для удаления влаги. Проводили электролиз при $i = 0,05 - 0,1$ А/см², чтобы освободиться от остатков воды. Загружали 100 – 200 г металлического свинца, для образования катодного слоя металла. Затем устанавливали анод и загружали PbO. Выдерживали расплав в течение часа и вели электролиз. Использовали никелевый анод. Испытывали разное расположение электродов: плоско-параллельные электроды с вертикальным расположением; жидкий свинцовый катод с железным токоподводом и горизонтальный металлический анод; жидкий свинцовый катод и керамический анод в форме цилиндра диаметром 8 – 10мм. Наиболее удачным оказалось использование жидкого свинцового катода и никелевого анода. В этом случае анод не растворялся, на нем происходило выделение кислорода, концентрация никеля в металле и электролите не превышала 0,01 масс. %.

Наибольший выход по току был получен при катодной плотности тока от 0,1 до 0,3 А/см² и анодной от 0,2 до 1,0 А/см². Оптимальной являлась катодная плотность тока менее 0,2 А/см² и анодная в пределах 0,4 – 1,0 А/см².

Опыты проводили в интервале температур 673...833К. Наиболее высокий выход по току получен при температурах от 753 до 823К, а максимальный – при 783...813 К. Понижение температуры менее 753К ведет к уменьшению растворимости PbO и повышению вязкости расплава. Мелкие капли свинца "запутываются" в нем и не попадают на катод. Это подтверждается экспериментально наличием в расплаве при данных условиях эксперимента большого количества мелких капель свинца.

Выборка из экспериментов показала зависимость выхода по току от расстояния между электродами. Выход по току больше 90 % был получен при межполюсном расстоянии от 3,5 до 5,3 см. При его уменьшении менее 2 см падение выхода по току, по-видимому, можно объяснить усилением окисления расплавленного свинца кислородом, выделяющимся на аноде. Увеличение межполюсного расстояния больше 6 см приводит к возрастанию напряжения на электролизере и к повышенному расходу электроэнергии на единицу полученного свинца.

В качестве расплавленных электролитов использовали: 1) NaOH– PbO; 2) NaOH– Na₂CO₃ (20 масс. %) – PbO; 3) KOH– Na₂CO₃ (20 масс. %) – PbO.

Электролиты 1 и 2 отличаются растворимостью PbO, которая уменьшается с увеличением содержания Na₂CO₃. Однако расплав NaOH– Na₂CO₃ (20 масс. %) менее летуч и менее агрессивен к конструкционным материалам по сравнению с NaOH. При использовании электролита 3 процесс электролиза не отличается от процесса в электролитах 1 и 2, но выход по току свинца ниже.

Содержание Na в свинце резко растет при концентрации PbO в расплаве меньше 3 масс.%, при содержании 1,0 % PbO достигает 10 масс. %. Растворимость PbO падает с увеличением количества Na₂CO₃ в расплаве и поэтому в опытах с расплавом NaOH– Na₂CO₃ (40 масс. %) – PbO получены наиболее богатые натрием свинцовые сплавы.

Содержание Ni в катодном свинце практически не зависит от общей концентрации PbO в электролите и составляет 0,01 – 0,04 масс. %.

Снижение концентрации натрия при плотностях тока выше 0,4 А/см², вероятно, связано с металлотермическим восстановлением оксида свинца выделяющимся натрием. Содержание никеля в свинце практически не меняется и составляет 0,025 масс. % при изменении анодной плотности тока от 0,45 до 1,5 А/см².

Лабораторные исследования показали, что расплав NaOH– Na₂CO₃ (20 масс. %) можно использовать для получения свинца электролизом из PbO. Процесс необходимо вести в оптимальных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Маргулис П.Е., Арчинова Э.А., Маргулис Е.В. // Комплекс. использ. минерал. сырья. 1987. № 5. С. 42 .
- [2] Araik K., Arikawa T., Kato M., Jzaki T. // J. Jap. Just. Metals. 1984. V. 48, N 11. P. 1075.
- [3] Lee A.Y., Cole E.R., Paulkon D.L. // Rept. Invest. Bur. Mines. U. S. Der. Inter. 1984, N 88. P. 111.
- [4] Cole E.R., Lee A.Y., Paulkon D.L. // J. Metals. 1985. V. 37, N 2. P. 79.
- [5] Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Переработка вторичного свинцового сырья. СПб.: Химия, 1993. 174 с.
- [6] Делимарский Ю.К., Туров П.П., Гитман Е.Б. Укр. хим. журн. 1957. Т. 23, вып. 6. С. 817.
- [7] Морачевский А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах. СПб.: Химия, 1994. 152с.
- [8] Казанцев Г.Ф., Барбин Н.И., Ивановский Л.Е. // Расплавы. 1991. № 5. С. 14.
- [9] Barbin N.M., Kazantsev G.F. // Euechem conference molten salts. Abstracts De Haan. Belgium. 1991. P. VC – 6.
- [10] Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф. // Химия в интересах устойчивого развития. 1993. № 2. С. 227.
- [11] Barbin N.M., Kazantsev G.F. // ZINC-LEAD'95: Proc. Intern. symp. on the extaction and applications of zinc and lead. Japan, MMPIJ, 1995. P. 566.

О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ 1,2,4,5-ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

**Баско А.В.¹, Антина Л.А.², Лебедева Т.Н.², Голованов Р.Ю.², Юров М.Ю.²,
Ильясова А.Н.², Почивалов К.В.²**

¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
pkv@isc-ras.ru

Цель работы: выяснение механизма растворения кристаллического 1,2,4,5 - тетрахлорбензола (ТХБ) в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП). Для достижения этой цели с помощью разработанного нами оптического метода [1] была построена диаграмма состояния смеси указанных компонентов (рис. 1). Оптические эксперименты проводили как при непосредственном контакте компонентов, так и при его отсутствии. Впервые полученная диаграмма состояния содержит две пограничные кривые:

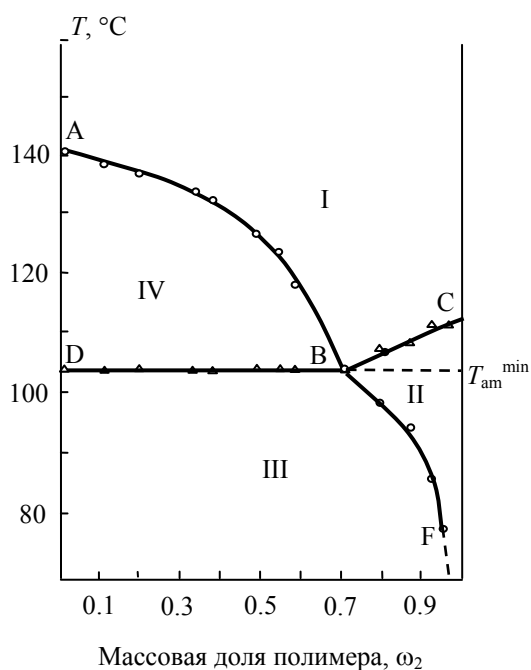


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПЭНП – ТХБ.

ABF – ликвидус низкомолекулярного компонента, выкристаллизовывающегося из раствора в расплаве ПЭНП (фрагмент AB) и из раствора в аморфных областях частично кристаллического полимера (фрагмент BF);
DBC – зависимость температуры плавления последних кристаллов ПЭНП от количества растворенного в нем ТХБ.

Эти пограничные линии делят диаграмму на четыре области:

Область I – однофазная область молекулярной смеси жидких компонентов.

Область II – однофазная микрогетерогенная система: раствор кристаллов ТХБ в аморфных областях полимера, которая по физическому смыслу является гелем.

Область III – двухфазная система: раствор кристаллов ТХБ в аморфных областях ЧК полимера и кристаллы ТХБ.

Область IV – двухфазная система: раствор кристаллов ТХБ в расплаве полимера и кристаллы ТХБ.

Из анализа полученных данных следует, что в области III растворение низкомолекулярного компонента в ПЭНП реализуется исключительно по парофазному механизму, а в области IV реализуется механизм прямого растворения кристаллов ТХБ в жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Pochivalov K.V., Vyalova A.N., Golovanov R.Yu., Mizerovskii L.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. № 1. P. 153.

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В.

ФГБОУ ВПО Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
ilyapanenko@mail.ru

Одним из методов, который позволяет формировать сложные оксидные слои, является метод микродугового оксидирования (МДО). Особенность метода МДО заключается в том, что в процессе формирования покрытия принимают участие поверхностные микрозаряды. Метод микродугового оксидирования может быть весьма перспективен в синтезе разнообразных высокотемпературных оксидных структур, проявляющих каталитические свойства в ряде реакций и процессов [1,2]. С практической точки зрения важным является то, что в методе МДО формирование металл/оксидного носителя и высокотемпературного каталитически активного оксидного слоя происходит одновременно в одну стадию в объеме водного раствора электролита при средней температуре не превышающей 100 °С.

В данной работе представлены результаты исследований получения методом МДО оксидных структур с потенциальными каталитическими свойствами на поверхности субстрата из алюминиевого сплава Д16.

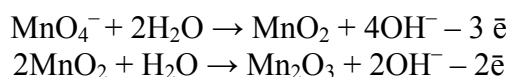
Формирование каталитически активных оксидных слоев на основе переходных металлов осуществляли с использованием технологического источника тока. Источник тока представлял собой реверсивный тиристорный преобразователь, управляемый с помощью специальной программы компьютером [3]. Оксидирование проводили в ванне из нержавеющей стали с рубашкой водяного охлаждения. Корпус ванны выполнял роль противоэлектрода. При получении покрытий использовали асимметричный импульсный ток с длительностью анодных пачек импульсов 50 мс и катодных пачек 40 мс, паузами между ними 10 мс, а соотношение эффективных катодного и анодного токов было равно 0,9/1,1. Для перемешивания электролита использовали магнитную мешалку. Время нанесения покрытий 30 мин. Основными компонентами базового электролита являлись гидроксид натрия (NaOH), метасиликат ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) и тетраборат ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) натрия. При получении каталитически активных оксидных слоев на поверхности субстрата в состав базового электролита вводили манганат калия (VII) – KMnO_4 , ванадат натрия (NaVO_3) и гептамолибдат аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Элементный состав и морфологию оксидных слоев исследовали с помощью рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Vega – Tescan с вольфрамовым катодом. Аналитическая опция – энергодисперсионный спектрометр (EDX) с программным обеспечением INCA Energy. Для исследования структуры и фазового состава использовали просвечивающий электронный микроскоп LEM – 100 cx («JEOL», Япония) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с применением порошкового рентгеновского дифрактометра ARL X'tra (2007). Расшифровку рентгенограмм осуществляли на основе базы данных Retrive и PDF-2. Толщину покрытий определяли с помощью толщиномера ТМ-4. Температурно – программированное восстановление (ТПВ) осуществляли с использованием прибора Chemisorb 2750 в интервале температур от 50 до 800 °С со скоростью нагрева 10 град·мин⁻¹. Возможность применения покрытий в качестве каталитически активного материала оценивали в процессе электросинтеза окислителей,

используемых при окислении фенолов, в результате электровосстановления кислорода; по величине константы скорости модельного процесса разложения пероксида водорода газометрическим методом и на основании анализа результатов ТПВ.

Выбор каталитически активных компонентов базового электролита объясняется тем, что в случае присутствия металла в водном растворе электролита в виде катиона (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и т.д.) образуются плотные покрытия, обладающие низкой пористостью и небольшим содержанием в них металла, не более 5 масс. %. Введение же в электролит соединений, в которых металл входит в состав кислородсодержащих анионов (MnO_4^- , VO_3^- , $Mo_7O_{24}^{6-}$) приводит к образованию покрытий со значительной пористостью, что обеспечивает увеличение его удельной поверхности, каталитической активности и количество металла в покрытии превышает 20 масс. %. Содержание манганата калия (VII) в составе электролита варьировали от 3,0 до 12,0 г·л⁻¹ с интервалом «+» 3,0 г·л⁻¹; ванадата натрия от 4,0 до 16,0 г·л⁻¹ с интервалом «+» 4,0 г·л⁻¹ и гептамолибдата аммония от 5,0 до 20,0 г·л⁻¹ с интервалом «+» 5,0 г·л⁻¹.

Данные рентгеноспектрального микроанализа показали, что с увеличением концентрации манганата калия (VII) в электролите его количество в оксидном слое возрастает от 15,0 до 43,4 масс. %. Основными компонентами марганецсодержащих оксидных слоев являлись кислород, алюминий, кремний, натрий и калий (на уровне примесей). Результаты просвечивающей электронной микроскопии и РФА позволили установить, что в составе марганецсодержащих оксидных слоев присутствуют высокотемпературные оксиды Mn_3O_4 ; α -, γ - Al_2O_3 и алюмошпинель марганца $MnAl_2O_4$; диоксид кремния SiO_2 и муллит Al_5SiO_9 . Формирование Mn_3O_4 - результат протекания электрохимического и термического внутримолекулярного окисления – восстановления перманганат - ионов, которое можно представить следующими реакциями [4]:

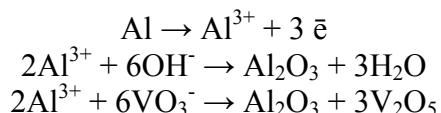


Высокие температуры (более 940 °С), возникающие в области микроразрядов, обуславливают превращения Mn_2O_3 в Mn_3O_4 . В интервале температур 900 – 1000 °С может происходить внедрение частиц оксида марганца в матрицу оксида γ - Al_2O_3 , что и приводит к образованию высоко каталитически активной алюмошпинели марганца $MnAl_2O_4$ [5].

Возможность применения разработанных марганецсодержащих оксидных слоев в качестве каталитически активного электродного материала подтверждена в процессе электросинтеза окислителей, используемых при окислении фенолов. Электрохимический синтез окислителя осуществляли за счет электровосстановления кислорода под давлением. При электровосстановлении кислорода образуется комплекс окислителей с высоким окислительным потенциалом (O_3 , H_2O_2 и др.), под действием которых и происходит разложение фенола, содержащегося в водном растворе. Константа скорости разложения пероксида водорода при 25 °С составила $19,4 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, что также служит подтверждением каталитической активности марганецсодержащих оксидных слоев $Al/Al_2O_3/Mn_3O_4, MnAl_2O_4$, полученных методом МДО. По результатам ТПВ были установлены три температурных максимума при 270, 660 и 810 °С, что отвечает каталитической активности в реакции восстановления одной из фаз оксидов марганца (Mn_2O_3 и Mn_3O_4).

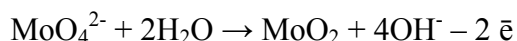
Оксиды ванадия на высокоразвитой поверхности являются эффективными катализаторами для селективного окисления бензола, нафталина, о-ксилола, метанола. Основные компоненты ванадийсодержащих оксидных слоев это кислород, алюминий, кремний и ванадий. В зависимости от концентрации ванадата натрия в составе базового

электролита его содержание в оксидных слоях колебалось от 6,0 до 23,0 масс. %. Основными фазами ванадийсодержащих оксидных слоев являлись алюмошпинель ванадия AlV_2O_4 , α -, γ - Al_2O_3 и SiO_2 (α -кварц). Формирование ванадийсодержащих оксидных слоев в процессе МДО происходит в результате совместного перемещения анионов OH^- и VO_3^- под действием сильного электрического поля к аноду, где они реагируют вблизи анода с катионами Al^{3+} , образующимися на границе раздела металлический субстрат - электролит:



Алюмошпинель ванадия AlV_2O_4 образуется в разрядных каналах под действием термических превращений. Каталитическая активность оксидных слоев $Al/Al_2O_3/AlV_2O_4$ была подтверждена результатами ТПВ. Все профили ТПВ имеют два острых пика в диапазоне температур 650 – 750 °С. Температура 650 °С отвечает каталитической активности в реакции восстановления: $V_2O_5 \rightarrow V_6O_{13}$, а затем с увеличением температуры до 750 °С происходит дальнейшее восстановление: $V_6O_{13} \rightarrow V_2O_4$. Константа скорости разложения пероксида водорода с использованием ванадийсодержащих каталитически активных оксидных слоев составила $6,28 \cdot 10^{-5} c^{-1}$. Ванадийсодержащие каталитически активные оксидные слои $Al/Al_2O_3/AlV_2O_4$ представляют интерес не только для процессов окисления, но и как электродный материал для прикладной электрохимии.

Оксиды молибдена используют в качестве катализаторов ряда процессов в органической химии, например, в реакциях парциального и глубокого окисления углеводородов. Состояние соединений молибдена (VI) в водном растворе достаточно сложное. Полимерные формы оксокомплексов молибдена (VI) $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ существуют только в интервале рН от 2 до 7. В силикатно – щелочных электролитах, из которых получали каталитически активные молибденсодержащие оксидные слои, рН составляла 10-11. Вследствие этого образование оксидов молибдена, сооседающих с оксидной матрицей в процессе МДО, протекало по реакции:



Кроме оксида молибдена MoO_2 также происходит образование каталитически активных оксидов Mo_2O_3 , MoO_3 , Mo_4O_{11} . Данные рентгеноспектрального микроанализа, результаты просвечивающей электронной микроскопии и РФА подтвердили процесс образования молибденсодержащих оксидных слоев на твердом носителе Al/Al_2O_3 под действием микроплазменных разрядов. Основные фазы молибденсодержащих оксидных слоев – это оксиды молибдена Mo_2O_3 , MoO_3 , Mo_4O_{11} . Ввиду своих специфических особенностей метод МДО позволил получить каталитически активный слой, состоящий из окисленных форм элемента субстрата и составляющих электролита $Al/Al_2O_3/Mo_2O_3, MoO_3, Mo_4O_{11}$. Так как метод МДО может быть перспективным способом для получения принципиально новых катодных материалов для литий ионных аккумуляторов (ЛИА), то полученный композиционный материал $Al/Al_2O_3/Mo_2O_3, MoO_3, Mo_4O_{11}$ был исследован на возможность его использования в качестве катодного материала ЛИА. Вычисленные разрядные емкости первого и второго циклов составили 345,8 и 696,3 $mA \cdot t^{-1}$ соответственно. Во втором цикле разрядная емкость увеличилась практически в 2 раза. Вероятно, катодный материал способен и дальше повышать свою разрядную емкость, что свидетельствует о возможности его использования в качестве катодного материала в ЛИА.

Константа скорости разложения пероксида водорода с использованием молибденсодержащих каталитически активных оксидных слоев составила $8,10 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

Таким образом, методом микродугового оксидирования были сформированы на твердом носителе сложные оксидные слои $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4, \text{MnAl}_2\text{O}_4, \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlV}_2\text{O}_4, \text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3, \text{Mo}_4\text{O}_{11}$, обладающие каталитически активными свойствами. Наиболее высокие каталитические свойства характерны для марганец- и молибденсодержащих оксидных слоев на твердом носителе $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гордиенко, П.С., Руднев В.С., Гнеденков С.В., Яровая Т.П. и др. // Ж. прикл. химии. 1995. Т. 68. Вып. 6. С. 971.
- [2] Лукианчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С. и др. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 461.
- [3] Павленко А.В., Васюков И.В., Пузин В.С. и др. // Электротехника. 2015. № 8. С. 21.
- [4] Hwang D.Y., Kim Y.M., Park D.Y. et al. // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54. P. 5479.
- [5] Булваченко О.А., Цыбуля С.В., Черепанова С.В. и др. // Ж. структурной химии. 2009. Т. 50. № 3. С. 497.

НОВЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ В МАГНИЕВЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВАХ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ С НИЗКИМ УРОВНЕМ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Бецофен С.Я.¹, Божко С.А.², Колобов Ю.Р.^{2,3}

¹Московский авиационный институт (НИУ «МАИ»), Москва, Россия

²Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

³Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия, sambusa@inbox.ru

На сегодняшний день магниевые деформируемые сплавы в значительной степени привлекают внимание исследователей в качестве конструкционных и функциональных материалов широкого спектра применения благодаря уникальному сочетанию их свойств (удельный вес, теплоемкость, демпфирующая способность, растворимость в биосреде и др.) [1-3].

Однако, несмотря на имеющиеся достоинства, для магниевых деформируемых сплавов существует проблема эффективной обработки давлением, которая является основным инструментом повышения прочностных характеристик для данных сплавов. Как известно, магний – это ГПУ-металл, и деформация в нем и сплавах на его основе сильно ограничена из-за недостатка независимых систем скольжения [2]. Решение в данном вопросе в последнее время достигается в основном за счет получивших широкое распространение исследований по получению новых сплавов, легированных редкоземельными металлами (РЗМ) [1, 4-8]. Для таких сплавов использование редкоземельных металлов в качестве легирующих элементов позволяет подавить развитие текстуры и подвергать магниевые сплавы большим степеням деформации. Однако, давно известно [9], что деформируемость магниевых сплавов во многом определяется геометрией зоны деформации. Теоретически

получить высокие значения степени деформации можно и, не прибегая к специальным способам оптимизации состава.

Таким образом, актуальным направлением исследований для магниевых деформируемых сплавов может стать и разработка новых методов механико-термической обработки (МТО), позволяющих задавать существенно более высокие значения прочности и пластичности при относительно слабой анизотропии свойств в таких системах магниевых сплавов, как Mg-Al-Zn, Mg-Al, Mg-Zn-Zr, которые все еще имеют значительный промышленный потенциал.

Усилиями авторов на примере продольной сортовой прокатки магниевое сплава проведен значительный объем исследований, демонстрирующих высокий потенциал реализации описанных выше подходов по получению новых магниевых деформируемых сплавов на базе уже известных систем с повышенным комплексом механических свойств.

В работе исследованы структура и свойства сплава системы Mg-Al-Zn-Mn, подвергнутого значительной пластической деформации прокаткой ($\epsilon = 1,59$). Проведена оценка изменения структуры сплава, его механических свойств и анизотропии пределов текучести.

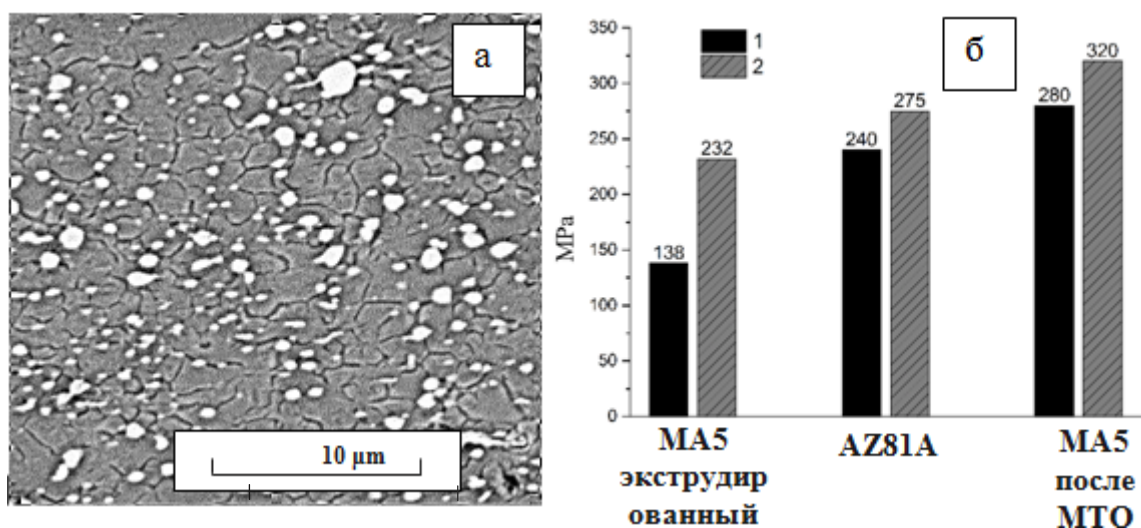


Рис. 1. Структура сплава MA5 после МТО (а) и сравнение характеристик сплава с известным зарубежным аналогом AZ81A, имеющим аналогичный химический состав.

Проведенные исследования показали возможность формирования в магниевом сплаве системы Mg-Al-Zn-Mn однородной ультрамелкозернистой структуры со средним размером зерна порядка 1 мкм и равномерным распределением дисперсных частиц (Рис. 1а). Подвергнутый МТО материал отличается низким значением коэффициента анизотропии пределов текучести K (12, 5%), который определялся как отношение пределов текучести на сжатие и растяжение по простой формуле:

$$K = 1 - \frac{\sigma_{0.2}(\text{сжат})}{\sigma_{0.2}(\text{раст})} \times 100$$

По результатам механических испытаний материал продемонстрировал существенный прирост прочностных характеристик по отношению к исходному состоянию, а также более высокие показатели пределов текучести как на сжатие, так и на растяжение в сравнении с зарубежным аналогом, имеющим идентичный химический состав (рис. 1б). Кроме того, полученные результаты позволяют предполагать возможность дальнейшей

деформационной обработки сплава, позволяющей наращивать степень пластической деформации без угрозы разрушения материала из-за формирования острой кристаллографической текстуры вплоть до формирования субмикроструктурной или нанодисперсной структуры. Об этом свидетельствует сохраняющаяся аксиальная текстура призматического типа на прямых полюсных фигурах, практически не меняющая своей интенсивности в ходе обработки (рис. 2.)

Таким образом, в ходе исследований впервые показано, что использование новых видов деформационной обработки для магниевых сплавов позволяет сформировать в них структуру, обладающую высокими показателями прочности и низким значением анизотропии свойств, что позволяет расширить его применение в качестве функционального материала (сохранение стабильности свойств при коррозионном разрушении).

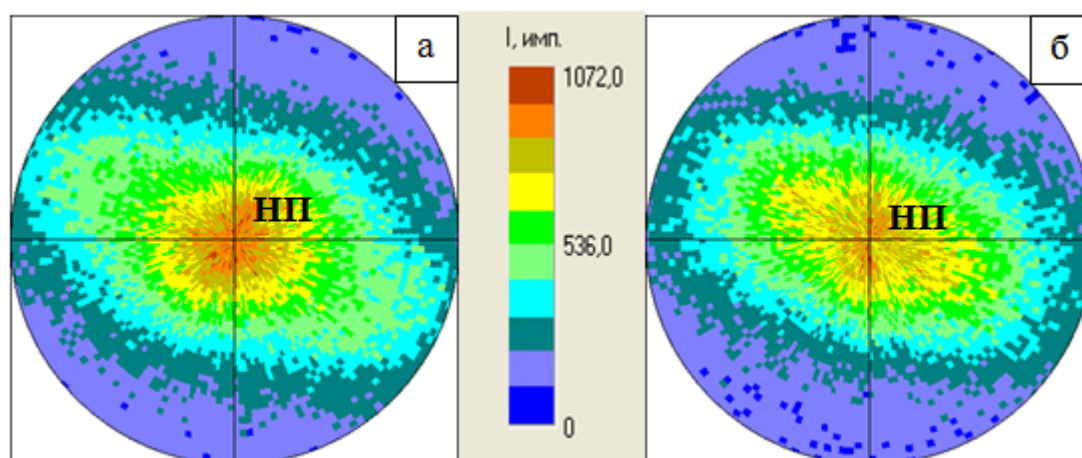


Рис. 2. Прямые полюсные фигуры сплава МА5, полученные с поперечного относительно оси прокати сечения в рефлексе $\{100\}$ при 0,45 и 1,54 степени деформации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Volkova E.F., Antipov V.V. "Magnesium wrought alloys" in All Materials: Encyclopedic Handbook (2012), Vol. 5, pp. 20–27.
- [2] Chernyaeva T.P., Gridina V.M. // Vopr. At. Nauki Tekh., 2008. №2. P. 16.
- [3] Huehnerschulte T.A., Angrisani N., Rittershaus D., Bormann D., Windhagen H., Meyer-Lindenberg A. // Materials. 2011. V. 4. P. 1144.
- [4] Wu R.Z., Qu Z.K., Zhang M.L. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2010. №24. P. 35.
- [5] Li X., al Samman N., Mu S., Gottstein G. // Mater. Sci. Eng. A. 2011. V. 258. P. 7915.
- [6] Betsofen S.Ya., Il'in A.A., Ashmarin A.A., Shaforostov A.A. // Russian Metallurgy (Metally). 2008. №3. P. 263.
- [7] Rokhlin L.L. // Tekhnol. Legk. Splavov. 2010. №3. P. 25.
- [8] Betsofen S.Ya., Volkova E.F., Kolobov Yu.R., Lutsenko A.N., Shaforostov A.A., Voskresenskaia I.I., Bozhko S.A. // Tekhnol. Legk. Splavov. 2012. №1. P. 31.
- [9] Magnesium: Alloys and Technology. Edited by K.U. Kainer, New York: Willey-VCH, 2003. pp. 81-82.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПРОДУКТЫ И ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ

Гордова А.Ф.¹, Кулешова В.В.¹, Лаврова Л.Ю.¹, Пономарь Д.С.¹, Севостьянова А.А.²
ГАОУ ВО города Москвы «Московский городской педагогический университет», Россия
²ГБОУ города Москвы «Школа № 2094», Москва, Россия
gordova@yandex.ru

Химические и физические свойства алкилзамещенных фенолов изучаются в течение многих лет. Эти вещества содержатся в эфирных маслах многих растений [1,7], но в настоящее время синтезируются и используются в промышленных масштабах для предотвращения процессов свободно-радикального окисления органических материалов: полимеров, каучуков, топлив, технических масел, пищевых продуктов, косметических и лекарственных средств. Добавки антиоксидантов, которые способствуют увеличению срока службы и улучшению потребительских качеств товаров, широко применяются на практике.

В естественных условиях фенолы – продукты метаболизма водных организмов. Фенолы образуются и в результате химической и биохимической трансформации органических веществ, протекающих и в толще воды и в донных отложениях. В незагрязненных или слабозагрязненных речных водах содержание фенолов не превышает 20 мкг/л [2] (в пересчете на крезолы – около 0,2 мкмоль/л). В сточных водах предприятий содержание фенолов может превышать 10-20 г/л [2] (в пересчете на крезолы – около 0,1-0,2 моль/л).

Алкилзамещенные фенолы обладают поверхностно-активными свойствами, то есть могут выступать в качестве со-эмульгаторов (со-ПАВ). В связи с расширением использования алкилзамещенных фенолов особый интерес представляет изучение их поверхностно-активных свойств и, соответственно, их способности влиять на образование и устойчивость дисперсных систем. В природных водоемах алкилзамещенные фенолы, будучи поверхностно-активными веществами, могут способствовать образованию водонефтяных эмульсий и переходу легких нерастворимых нефтепродуктов из пленок на поверхности водоема в толщу воды (в объем).

Из алкилзамещенных фенолов для исследований были выбраны п- и м-крезолы. Известно, что все три крезолы понижают поверхностное натяжение практически одинаково. П-крезол хорошо ориентирован, и молекулы его расположены почти вертикально, тогда как молекулы о-крезола почти плашмя лежат на поверхности, молекулы м-крезола занимают промежуточное положение [5].

Поверхностная активность крезолов ниже, чем поверхностная активность таких часто используемых поверхностно-активных веществ (ПАВ), как олеат натрия, поэтому эмульгирующие свойства крезолов целесообразно изучать в двухфазных системах с низким межфазным натяжением.

Известно, что водонефтяные эмульсии характеризуются низким межфазным натяжением и высокой устойчивостью, если водная фаза имеет щелочную реакцию [4]. Ранее было показано, что добавление п-крезола к водонефтяным эмульсиям, содержащим в водной фазе растворы гидроксида, сульфида или сульфита натрия, позволяет увеличить их устойчивость в 3–8 раз.

В данной работе исследовались водонефтяные эмульсии, содержащие нефтепродукт (дизельное топливо), олеиновую кислоту, водные растворы карбоната натрия, силиката

натрия, фосфата натрия с добавками п- или м-крезола. Добавки олеиновой кислоты в данные эмульсии необходимы, так как при любых концентрациях солей и крезолов устойчивость эмульсий без эмульгатора (олеиновой кислоты) не превышает нескольких минут.

Исследованные эмульсии получали двумя способами:

- 1) с механическим диспергированием (в пробирку приливали водную и органическую фазы и диспергировали при помощи перемешивающего устройства ПЭ-8100);
- 2) без механического диспергирования (в пробирку с раствором олеиновой кислоты в нефтепродукте добавляли водную фазу).

Объемное соотношение органической и водной фаз в эмульсиях, получаемых диспергированием, составляло 1:1.

Добавки олеиновой кислоты (диапазон концентраций от 0,031 М до 0,55 М) и крезолов (0,005 М – 0,0013 М) в полученные диспергированием водонефтяные эмульсии, содержащие растворы фосфата натрия (0,003 М – 0,0077 М), позволяют увеличить их устойчивость не более, чем до 20–25 часов. Устойчивость эмульсий определяли как период, за который отслаивается половина объема водной фазы.

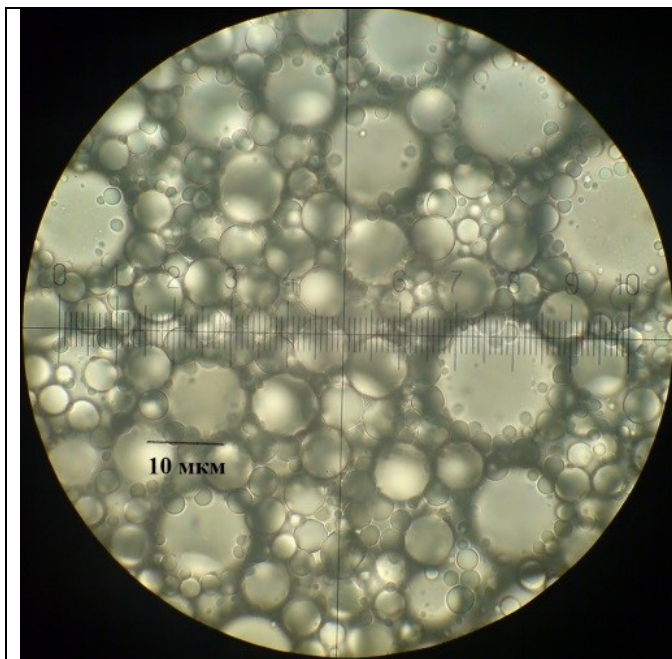


Рис. 1. Водонефтяная эмульсия, образованная раствором карбоната натрия (0,021 М) и раствором олеиновой кислоты в нефтепродукте (0,063 М). Устойчивость эмульсии – 115 ± 12 часов.

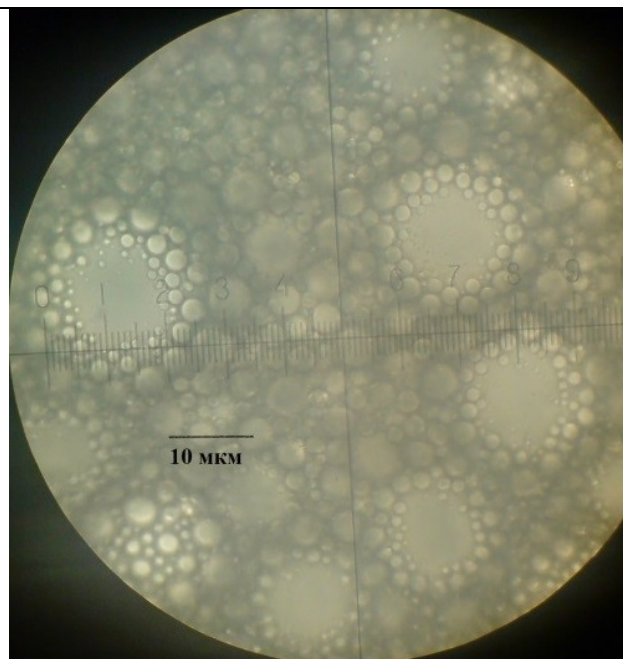


Рис. 2. Водонефтяная эмульсия, содержащая в водной фазе растворы карбоната натрия (0,013 М) и п-крезола (0,007 М), в органической фазе – раствор олеиновой кислоты в нефтепродукте (0,063 М). Устойчивость эмульсии – 52 ± 4 часа.

На рис. 1, 2 приведены фотографии полученных диспергированием водонефтяных эмульсий, содержащих в водной фазе растворы карбоната натрия. Введение олеиновой кислоты позволяет значительно увеличить устойчивость эмульсии. Добавки п-крезола и м-крезола (0,007 М) приводят к снижению устойчивости эмульсий аналогичного состава до значения 38 ± 4 часа и $5,5 \pm 0,2$ часа. Снижение концентрации карбоната натрия позволяет немного повысить устойчивость содержащей п-крезол эмульсии (рис. 2).

Изменение соотношения объемов органической и водной фаз до значения 1:4 и марки дизельного топлива позволило без механического диспергирования получить устойчивые эмульсии, содержащие растворы силиката и карбоната натрия, растворы п-крезола, нефтепродукт и олеиновую кислоту (рис. 3, 4). Можно предположить, что в эмульсиях данного состава протекающая на границе раздела фаз химическая реакция взаимодействия олеиновой кислоты и п-крезола с карбонатом натрия и силикатом натрия, вызывает турбулизацию поверхности и приводит к возникновению на границе раздела фаз мелких капель, выполняющих функцию структурно-механического барьера. Другие нефтепродукты могут содержать вещества, препятствующие протеканию этой реакции на границе раздела фаз. Из литературных данных известно об образовании капель наноразмеров в эмульсиях при осуществлении транспорта со-ПАВ через границу раздела фаз [3,6]. В данной работе образование капель наноразмеров не наблюдали.

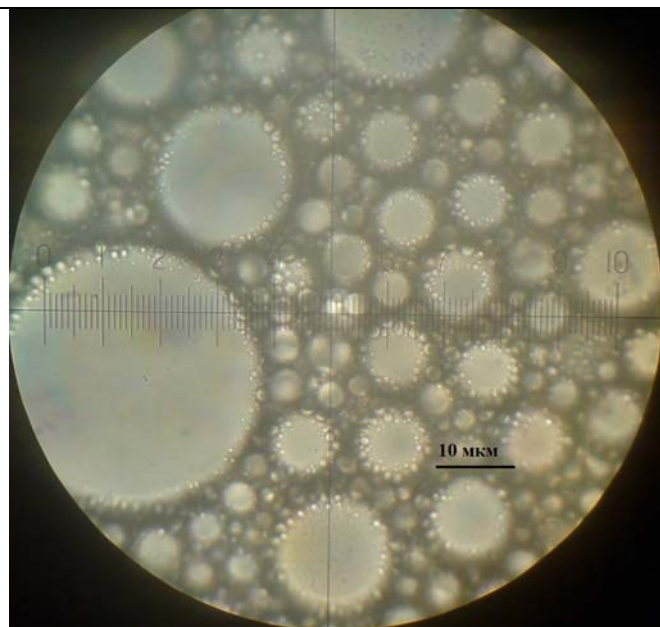


Рис. 3. Водонефтяная эмульсия, содержащая в водной фазе растворы силиката натрия (0,022 М) и п-крезола (0,007 М), в органической фазе – раствор олеиновой кислоты в нефтепродукте (0,063 М). Устойчивость эмульсии – 74 ± 8 часов.

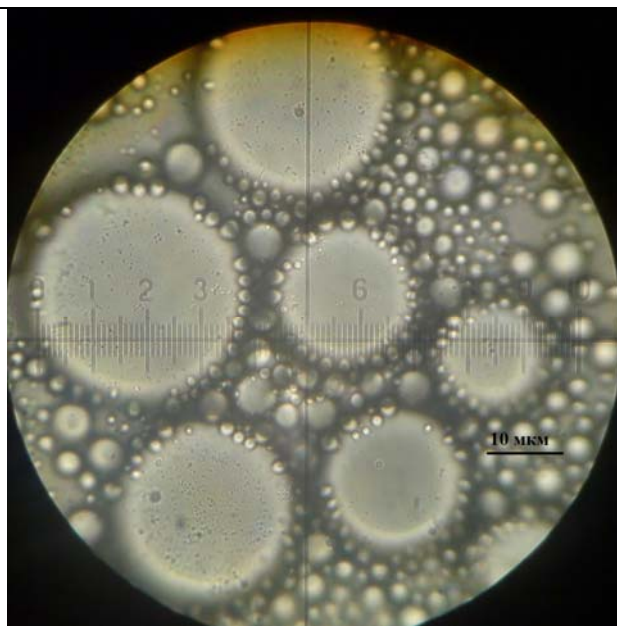


Рис. 4. Водонефтяная эмульсия, содержащая в водной фазе растворы карбоната натрия (0,021 М) и п-крезола (0,011 М), в органической фазе – раствор олеиновой кислоты в нефтепродукте (0,063 М). Устойчивость эмульсии – 81 ± 9 часов.

Итак, зависимость устойчивости водонефтяных эмульсий от состава нефтепродуктов или нефти была известна и ранее. Проведенные в данной работе исследования показывают, что добавки алкилзамещенных фенолов, на примере м- и п-изомеров крезола, могут и увеличивать и уменьшать устойчивость водонефтяных эмульсий. Это обстоятельство должно обязательно учитываться для предотвращения и при ликвидации последствий загрязнений водоемов нефтепродуктами и фенолами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гордова А.Ф., Семенова Т.А., Смирнова Ю.А. // Актуальные проблемы биологической и химической экологии: сборник материалов IV Международной научно-практической конференции. 2014. С. 220-224.
- [2] Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., Виниченко В.Н., Аверочкин Е.М. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды, М.: Социально-экологический союз, 2000. – 148 с.
- [3] Королева М.Ю., Юртов Е.В. // Коллоидн. журн. 2003. Т. 65, № 1. С. 41-46.
- [4] Сургучев М.Л. Вторичные и третичные методы увеличения нефтеотдачи пластов. – М.: Недра, 1985. – 308 с.
- [5] Фрейндлих Г. // Успехи физических наук. 1934. Т. 14. Вып. 6. С. 742–777. // URL: http://ufn.ru/ufn34/ufn34_6/Russian/r346c.pdf
- [6] Юртов Е.В., Королёва М.Ю. Коллоидн. журн. 1991. Т.53, №1. С. 86-92
- [7] Gordova A., Ivanova I. S., Kostenkov E.S. Xth International Symposium on the Chemistry of Natural Compounds. Abstracts. 2013. P.308.

STRATEGY FOR PROTECTION OF DATABASES

Simeun Čturič, Luka Ilić, Milan Đuričić, Mitar Lutovac

University Union "Nikola Tesla", Faculty of Business and Industrial Management,
Belgrade, Serbia,

Summary: In this paper we discuss the strategy to protect important data caused by attacks from external and internal environment as well as attacks carried out by applying the methods of social engineering. The strategy includes standard security solutions based on commercially available cryptographic algorithms and access control. Data encryption provides a high level of protection. Proposed are two solutions, encryption inside and outside a DBMS. In the development strategy must have an insight into the trends of the data on application level, as well as the strategy of planning control access to keys and space to store keys. Make a compromise between encryption and performance applications. Analyzed the effects of cryptographic algorithms on the work of the database. Due to the implementation of software solutions is carried out experimental analysis of the impact of encryption on performance. Applied solutions is show in the strategy of raising the protection of data that is in all environments become unavoidable.

Keywords: *performance, encryption algorithms, AES, data security, PHP, application, server, local security.*

REFERENCES

- [1] A Menezes at all., "Handbook of Applied Cryptography", CRC Press, 1996.
- [2] Alfred J. Menezes, Paul C. Van Oorschot, Scott A Vanstone, "Applied cryptography", August, 1996
- [3] McDonald D., C. Metz, B. Phan, "PF_KEY Key Management API, Version 2" ETF RFC 2367, 1998I.
- [4] A. Lee, NIST Special Publication 800-21, Guideline for Implementing Cryptography in the Federal Government, National Institute of Standards and Technology, November 1999.
- [5] J. Daemen and V. Rijmen, AES Proposal: Rijndael, AES Algorithm Submission, September 3, 1999.
- [6] Mark Stamp. Information security principles and practice, San Jose State University, 2006.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ АНТИКОАГУЛЯНТА ВАРФАРИН С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ: ЭФФЕКТ СПОСОБА СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА

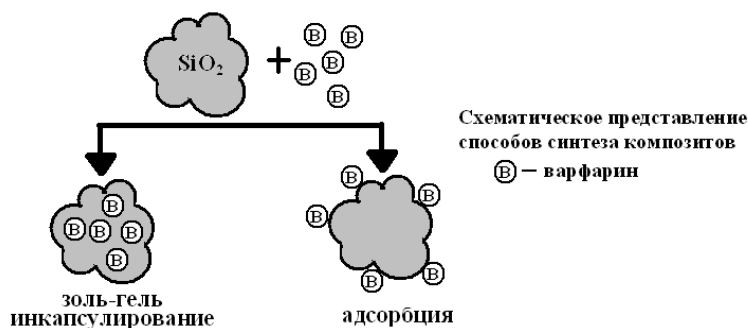
Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С., Парфенюк Е.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

E-mail: evp@isc-ras.ru

Композиты лекарственных веществ с пористыми матрицами различной природы являются перспективной основой для разработки инновационных форм лекарственных препаратов с улучшенными свойствами. Хорошо известно, что взаимодействие лекарственного вещества с матрицей и образование композита может коренным образом изменить его свойства и поведение в биологических средах.

Варфарин - антикоагулянт непрямого действия, который широко используется в клинической практике для профилактики и лечения заболеваний, связанных с повышенной свертываемостью крови. Однако традиционная лекарственная форма варфарина обладает серьезными недостатками. Один из них – неудовлетворительная фармакодинамика. С целью создания новой лекарственной формы варфарина были синтезированы его композиты с пористыми диоксидами кремния, содержащими на своей поверхности различные функциональные группы. Композиты были синтезированы двумя способами: адсорбцией и с помощью золь-гель технологии.



Адсорбция и золь-гель процесс проводились в сильноокислой водно-спиртовой среде. Адсорбентами являлись предварительно синтезированные мезопористые диоксиды кремния, содержащие OH , C_6H_5 , CH_3 , $\text{SH}(\text{CH}_2)_3$, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3$ группы. Количество варфарина в композитах было приблизительно

одинаковым.

Исследования по высвобождению варфарина из композитов проводились при температуре 310 К в среды, имитирующие биологические (рН 1.6, среда желудочного сока; рН 6.8, среда тонкого кишечника; рН 7.4, среда плазмы крови). Количество высвободившегося варфарина измерялось с помощью метода УФ-спектроскопии. Для определения кинетических параметров высвобождения и установления механизма процесса экспериментальные профили высвобождения обрабатывались с помощью наиболее часто применяемых теоретических моделей.

Проведено сравнение кинетических профилей высвобождения и кинетических параметров процесса для композитов, полученных методами адсорбции и золь-гель методом. Различия в кинетике высвобождения объясняются различными принципами формирования композитов, приводящими к различному распределению варфарина по матрице диоксида кремния в композитах, а также эффектами рН среды высвобождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-03-00022.

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕННОЙ И ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМЫ
СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ ГРУППЫ, ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ
КРЕМНЕЗЕМА, ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛАМ**

Елсуфьев Е.В., Кашкевич А.И., Лосев В.Н.

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия, a-n-p07@mail.ru

Закрепление органических лигандов на поверхности оксидных носителей, таких как кремнезёмов, позволяет получать эффективные сорбенты, способные селективно извлекать из сложных растворов ценные компоненты, например ионы платиновых и благородных металлы из сточных вод или из биологических жидкостей. Наибольшую селективность извлечения платиновых металлов из растворов сложного состава обеспечивают комплексообразующие сорбенты такие, как химически модифицированные кремнезёмы с серосодержащими группами.

На поверхности кремнезема возможно закрепление практически любой функциональной группы, что позволяет синтезировать сорбенты с заданными химико-аналитическими свойствами. Большое разнообразие получения привитых функциональных групп обеспечивает метод химической «сборки».

Высокая избирательность, достигаемая при использовании данных сорбентов, позволяет извлекать микроколичества платиновых металлов из сложных по составу растворов с отделением от больших количеств ионов щелочных, щелочно-земельных и цветных металлов. Исследование процессов взаимодействия ионов металлов с восстановленной и окисленной формами лиганда, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, позволяет спрогнозировать изменение сорбционных свойств серосодержащих сорбентов в процессе окисления их функциональных групп. [1].

Отсутствие собственной окраски и люминесценции матрицы – оксида кремния позволяет использовать ее для разработки методик, сочетающих концентрирование и фотометрическое или люминесцентное определение элементов в фазе сорбента.

Исследованы закономерности сорбции металлов платиновой группы силикагелями, химически модифицированными восстановленной формой лиганда – меркаптопропильными группами и окисленной формой лиганда – дипропилдисульфидными группами. Показано, что данные сорбенты эффективно извлекают металлов платиновой группы из растворов хлороводородной кислоты и рН растворов, как правило, это 4М HCl - рН 4 для Pt(II), Pd(II), Ru(IV), Rh(III), Ir(III) и Au(III). Отличия проявляются лишь в кинетике взаимодействия ионов металлов с функциональными группами.

При переходе к функциональным группам, в которых сульфидная (ДФС), дисульфидная (ДФДС) группы закреплены к поверхности через фенильный мостик, наблюдается увеличение селективности извлечения, так для ДФС извлекает Au(III) количественно, а платиновые металлы на 20-30% при нагревании во всем диапазоне концентрации хлороводородной кислоты. ДФДС извлекает Au(III), Pt(IV), Pd(II) в широком диапазоне от 4М HCl - рН 4, а другие платиновые металлы извлекаются на 20 %.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В., Трофимчук А.К., Циганович Е.А. // Ж. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 1. С. 82-86.

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД ТЮМЕНСКОГО РЕГИОНА

Ермакова Н.А.

ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», Тюмень, Россия

nermacova@utmn.ru

Качество водных ресурсов Западной Сибири в значительной мере зависит от экологической обстановки в регионе и на сопредельных территориях, а также от загрязненности транзитных рек, к которым относятся все крупные реки Тюменской области. Из-за высокой степени загрязнения поверхностных вод для решения проблемы хозяйственно-питьевого водоснабжения предлагается постепенный переход на водоснабжение из подземных источников.

Западно-Сибирский артезианский бассейн является одним из крупнейших аккумуляторов подземных вод России. Для хозяйственно-питьевого водоснабжения почти повсеместно используются воды верхнего (первого) гидрогеологического комплекса (воды третичных отложений), эксплуатационные запасы которого чрезвычайно велики. Подземные воды Тюменского региона представляют собой сложные многокомпонентные системы, включающие комплекс неорганических и органических веществ и растворенных газов. В формировании подземных вод определяющую роль играют болотные воды. Характерной особенностью подземных вод региона является наличие в воде гумусовых соединений, комплексов органических соединений с нормируемыми элементами, высокое содержание железа и марганца.

Гидрохимическое состояние подземных вод Велижанского и Тавдинского месторождений на территории юга области по большинству химических компонентов соответствует нормативным значениям. Высокие содержания общего железа (до 93 ПДК), марганца (до 23 ПДК), кремния (до 2 ПДК), аммония (до 10 ПДК), фенола (до 18 ПДК), бария (до 20 ПДК) связаны с природными факторами. Не исключается и роль техногенного влияния, проявляющегося в повышенных концентрациях в подземной воде брома (до 1,3 ПДК), бора (до 1,1 ПДК), нитратов (до 1,3 ПДК), свинца (до 1,6 ПДК), кадмия (до 6 ПДК), нефтепродуктов (до 3 ПДК), перманганатной окисляемости (до 4 ПДК).

В силу близкого залегания уровней подземных вод к поверхности и отсутствия выдержанного по площади глинистого водоупора большая часть территории имеет очень слабую природную защищенность первого от поверхности водоносного горизонта, и все негативные проявления техногенной нагрузки отражаются на качестве подземных вод.

В данной работе представлены результаты исследования гидрохимического состояния и содержания биогенных нормируемых веществ в природных водах подземных источников нецентрализованного хозяйственно-питьевого водоснабжения юга Тюменской области. Объектами исследования являлись подземные воды из колодцев скважин глубиной до 28 м.

В пробах воды из колодцев и скважин в лабораторных условиях определяли органолептические показатели, рН (потенциометрический метод), жесткость (комплексометрическое титрование), перманганатную окисляемость (оксидиметрическое титрование). Спектрофотометрическим методом (фотоколориметры КФК-2, КФК-3, «Экотест-2020») определяли содержание общего железа, нитрат-ионов, нитрит-ионов, аммоний-ионов, марганца, кремния и нефтепродуктов. Экспресс-анализ на все компоненты вне лаборатории проводили фотоколориметрическим методом с использованием

портативных аналитических приборов и визуально-колориметрическим методом с использованием тест-систем. Результаты анализа проб, полученные разными методами, сравнивали между собой и, для ряда образцов, с протоколами исследования качества воды в аккредитованных аналитических лабораториях. Соответствие показателей качества и химического состава воды гигиеническим требованиям определялось сопоставлением результатов с нормативами и предельно допустимыми концентрациями химических веществ по СанПиН 2.1.4.1074-01, СанПиН 2.1.4.1175-02.

Для установления корреляционных зависимостей ионного состава подземных вод строились матрицы парных линейных коэффициентов корреляции. Оценка статистической достоверности наличия связи между случайными величинами проводилась с использованием статистической поправки в зависимости от числа опытов.

Установлено, что для колодезной воды наблюдается удовлетворительное соответствие результатов, полученных разными методами анализа. Обнаружено повышенное содержание в воде солей жесткости (до 1,3 ПДК), аммония (до 1,1 ПДК), перманганатной окисляемости (до 2 ПДК) и высокая концентрация нитрат-ионов (до 5 ПДК), железа (до 7 ПДК), марганца (до 10 ПДК).

Химический состав подземных вод из скважин претерпевает изменения сразу после отбора пробы, поэтому наблюдается различие в результатах определения pH, жесткости и перманганатной окисляемости воды в лабораторных и полевых условиях. Во всех образцах повышено содержание железа (до 90 ПДК), марганца (до 13 ПДК), кремния (до 2,1 ПДК). В ряде проб обнаружено превышение нормативов по жесткости (до 2,2 ПДК), перманганатной окисляемости (до 1,6 ПДК), повышенное содержание ионов аммония (до 1,4 ПДК).

По сравнению с колодезной вода из скважин отличается очень низким содержанием нитратов, более высоким содержанием железа и марганца, пониженным значением перманганатной окисляемости. Гидрохимическое состояние подземной воды из скважин и источников централизованного водоснабжения характеризуется близкими показателями, имеющиеся отличия связаны с закономерностями изменения химического состава от глубины источника в определенном водоносном пласте. В исследованных скважинах с увеличением глубины наблюдается некоторое снижение содержания солей жесткости (коэффициент достоверности линейной аппроксимации $R^2=0,822$), железа (0,756) и марганца (0,875) и повышение перманганатной окисляемости (0,770). Изменение содержания основных компонентов в воде подземных источников нецентрализованного водоснабжения в исследуемом временном интервале достоверно не обнаружено.

Выявлены статистически значимые прямые корреляционные связи между компонентами подземной воды из скважин (железо-марганец, железо-перманганатная окисляемость, кремний-pH) и колодцев (нитрат-перманганатная окисляемость), обратные корреляционные связи между компонентами воды из скважин (аммоний-pH, кремний-перманганатная окисляемость) и в колодезной воде (аммоний-pH, нитрат-жесткость, марганец-нитрат).

Наблюдаемые зависимости связаны с протолитическими равновесиями, равновесиями реакций комплексообразования в природных водах, взаимным влиянием веществ в поликомпонентных пробах. Указанные особенности могут приводить к систематическим погрешностям результатов количественного химического анализа образцов воды и осложнять процессы очистки подземных вод в процессе водоподготовки.

ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ Cu(II)-ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА

Жданова Д.Ю., Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

e-mail: gmm@isc-ras.ru

Известно, что скорость реакции образования металлопорфиринов из соответствующих порфиринов лигандов сильно зависит структуры молекулы порфирина, природы растворителя и катиона металла, анионного состава соли [1], присутствия в реакционной системе добавок различной природы, которые могут как ускорять, так и замедлять процесс комплексообразования [2-4]. Поскольку, в одних случаях, металлопорфирины образуются практически мгновенно, а, в других, процессы взаимодействия порфириновых лигандов с катионами металлов могут идти часами (даже сутками) и только при высоких температурах, проблемы, как ингибирования, так и катализа реакции взаимодействия порфириновых макроциклов с катионами металлов являются очень актуальными. Особый интерес представляют исследования реакций образования и распада металлопорфиринов в растворах, моделирующих биологические среды (это водные буферы с рН 7.4) с наличием в них различных белковых фрагментов – аминокислот и пептидов.

В настоящей работе на примере реакции взаимодействия тетрасульфофосфорной кислоты тетрафенилпорфирина (H_2P) и хлорида меди ($CuCl_2$) в боратном буфере (уравнение 1, рН 7.4): было исследовано влияние на процессы образования Cu-порфиринов различных добавок – двух аминокислот (валин (Val)) и лейцин (Leu)) и дипептида (глицилглицин) (GlyGly).



Кинетические параметры реакции (1) были определены спектрофотометрическим методом. Концентрационные зависимости рассчитанных эффективных констант скорости реакции (1) от добавок аминокислот и дипептида суммированы на рис.

В водных средах хлорид меди находится в виде катиона меди (Cu^{2+}) и двух анионов (Cl^-). Влияние различных биологически активных молекул на скорость реакции (1) зависит от того, какие комплексы они образуют с катионом металла – монолигандные комплексы с молекулярными лигандами, ацидокомплексы или внутримолекулярные комплексы. Согласно установленному для реакции (1) механизму [1], необходимым условием для протекания реакции является наличие у катиона металла как минимум двух соседних связей M-Solv, которые растягиваются и разрываются на стадии образования переходного состояния $[H_2P \cdot M(X)_2(Solv)_n]$. От наличия во внутренней или внешней координационной сфере катиона металла различных моно- или полидентатных лигандов зависит прочность связей M-Solv и, как следствие, скорость реакции образования металлопорфирина.

Аминокислоты образуют с катионами d-металлов внутримолекулярные комплексы с одним или двумя хелатами:



Если наличие во внутренней координационной сфере катиона меди одного хелатного цикла одновременно и с катионной и анионной группами $(Cu(AM)^+(Solv)_m)$ не исключает наличия как минимум двух связей M-Solv, причём с пониженной прочностью, то два хелатных цикла у катиона меди исключают наличие связей M-Solv. Т.е. чем больше будет в реакционной системе частиц $Cu(AM)^+(Solv)_m$, тем выше будет скорость образования металлопорфирина и, наоборот, чем больше будет бихелатных частиц, тем скорость коомплексообразования будет меньше.

Дипептиды с катионами d-металлов образуют только один вид комплексов - внутрикомплексные соли с трёхдентатными лигандами:



Наши исследования показали, что добавки аминокислот к реакционной смеси порфирина – хлорид меди в боратном буфере могут быть как катализирующими процесс комплексообразования, так и ингибирующими, в зависимости от концентрационного соотношения $[C_{Am}]/[C_{CuCl_2}]$. Максимальное увеличение скорости реакции (почти в 7 раз в случае лейцина и в 3 раза в случае валина) наблюдаются при $[C_{Am}]/[C_{CuCl_2}]=1$. Дальнейшее увеличение соотношения $[C_{Am}]/[C_{CuCl_2}]$ приводит к уменьшению скорости реакции, возможно, до полного её ингибирования.

Любые добавки дипептида уменьшают скорость реакции (1). Максимальное уменьшение скорости (в 3 раза) наблюдаются при концентрационном соотношении $[C_{Am}]/[C_{CuCl_2}] = 1$. Дальнейшее же увеличение концентрации пептида на скорость реакции взаимодействия порфирина с хлоридом меди не влияет.

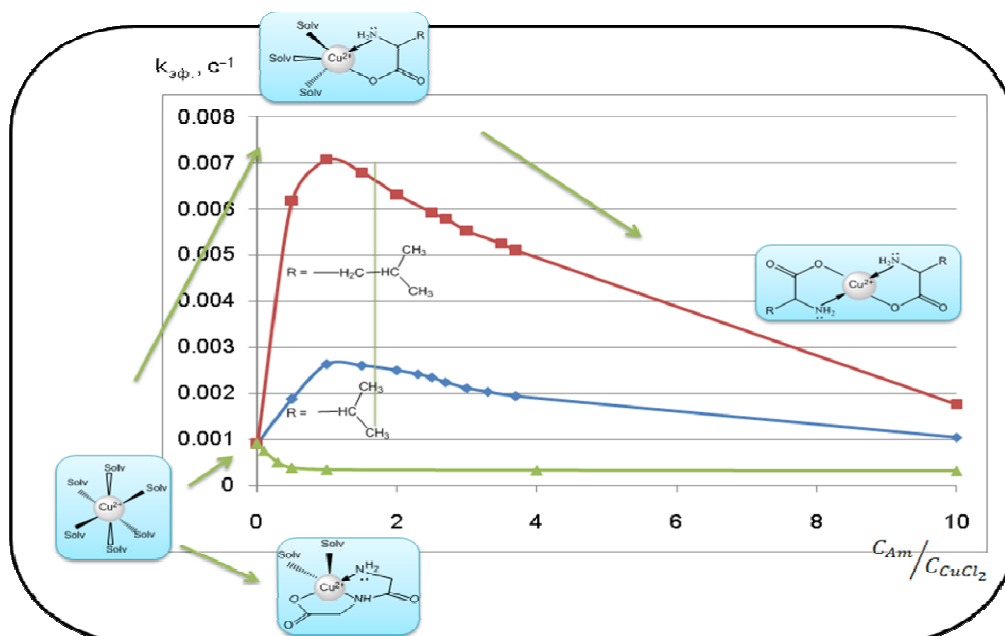


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости реакции (1) в боратном буфере от добавок аминокислот и пептида ($25^{\circ}C$, $C_{por} = 6 \times 10^6 M$).

Определены порядки реакции комплексообразования тетрасульфокислоты тетрафенилпорфирина, рассчитаны энергии активации. Рассмотрены возможные механизмы реакции (1) с различными добавками в зависимости от их концентрации.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Металлопорфирины / Б.Д.Березин, Н.С.Ениколопян. – М.: Наука, 1988.
- [2] Hambright, P.; Chock, P. B. *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 3123-3131
- [3] Tabata M., Tanaka M. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 203-205
- [4] Березин Б.Д., Трофименко Г.М., Березин М.Б. *Журн. физ. химии.* 1995. 69. С. 1201-1204.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №14-13-00232

СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ

Звягинцева А.В.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

E-mail: zvygincevaav@mail.ru

При эксплуатации изделий различного функционального назначения происходит изменение структуры материала. Такие изменения чаще всего присущи повышенным температурам, когда наиболее интенсивно протекают диффузионные процессы. Нарушение структуры материала сопровождается изменением теплофизических и прочностных характеристик материала. Эксплуатационная надежность изделий снижается со всеми вытекающими последствиями. Атомы водорода при прочих равных условиях также в значительной мере способствуют нарушению структуры материала. Поэтому представляет интерес рассмотреть влияние атомов водорода на структурную стабильность металлов. При этом изменение структуры любого материала зависит от внешних условий (температура, силовое нагружение) и от исходного структурного состояния материала (поли-, моно- или наноструктура).

Необратимые структурные изменения материала начинаются, как правило, в окрестности структурных несовершенств: дислокаций, дисклинаций, границ зерен различной угловой разориентации. Именно эти дефекты служат источником структурных изменений металла при тепловом нагружении элементов конструкций.

В процессе эксплуатации теплофизические характеристики соответствующих материалов изменяются в соответствии с температурным полем. Для иллюстрации сказанного достаточно привести температурную зависимость модуля сдвига металлов:

$$\mu = \mu_0 \left\{ 1 + \left(\frac{T_M}{\mu_0} \frac{d\mu}{dT} \right) \frac{(T - 300)}{T_M} \right\},$$

где T_M – температура плавления металла по абсолютной шкале, μ_0 – модуль сдвига при 300 К и атмосферном давлении. Коэффициент $\frac{T_M}{\mu_0} \frac{d\mu}{dT}$ принимает, как правило, отрицательное значение и имеет свою величину для конкретного материала. Так, например, для Ni этот коэффициент равен (-0,64).

Линейная зависимость модуля упругости от температуры позволяет записать его координатное изменение. Оно в точности повторяет изменение температурного поля. Поэтому можно проводить сравнительный анализ изменения упругих характеристик металла с температурой. Неоднородность распределения температуры сопровождается появлением термонапряжений. Атомы водорода взаимодействуют с термонапряжениями и в области растягивающих термонапряжений возникает повышенная концентрация водорода. Это обусловлено тем, что атомы водорода при размещении в металле увеличивают параметр кристаллической решетки. При определенной концентрации (предел растворимости) водорода образуются гидриды металлов (например, NiH₂). Процесс образования гидрида рассматривается как нарушение структурной стабильности металла. Кроме того объемные изменения гидрида приводят к появлению внутренних напряжений на межфазной границе. Высокий уровень возникающих напряжений весьма часто служит источником нарушения сплошности материала в виде образования микротрещин по границам зерен или в окрестности других структурных дефектов.

Диффузионная миграция атомов водорода происходит не только в поле температурных напряжений, но и вследствие термодиффузии под действием градиента температурного поля. Градиент концентрации формируется для уменьшения температурного перепада. Диффузионный поток атомов водорода с учетом градиентов концентрации, температуры и термонапряжений в рамках термодинамики необратимых процессов имеет вид [1]:

$$\vec{j} = -D \left(\nabla C + \frac{C \nabla V}{kT} + \frac{C Q \nabla T}{kT^2} \right),$$

где D – коэффициент диффузии атомов водорода, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, V – потенциал взаимодействия (энергия связи) атома водорода с полем температурных напряжений, Q – теплота переноса. Величина Q является коэффициентом пропорциональности между потоком тепла и градиентом концентрации атомов водорода по аналогии с коэффициентом теплопроводности при описании теплового потока за счет градиента температуры.

Положительный знак теплоты переноса Q физически означает, что диффузионный поток атомов водорода направлен против градиента температурного поля, то есть в холодную область материала, в соответствии с эффектом Сорэ [2]. Таким образом, температурное поле и возникающие при этом термонапряжения переносят атомы водорода в одном направлении. Формирование предельной концентрации атомов водорода и последующее образование гидрида ускоряется. Другими словами, такие материалы склонны к нарушению структурной стабильности в среде водорода. Уже при комнатной температуре возможно образование водородных сегрегаций в поле концентрационных напряжений из примесей замещения или других примесей внедрения. Поэтому неоднородность концентрации малоподвижных примесных атомов сохраняется длительное время. Все это также способствует более ускоренному формированию примесных сегрегаций из атомов водорода с последующим образованием гидридных фаз в некоторых металлах.

Процессы структурных изменений металлов при взаимодействии с водородом начинаются, как правило, в окрестности структурных несовершенств. Последние наделены полями внутренних напряжений и потому в их окрестности происходят реально заметные нарушения структуры металлов.

Однако уровень внутренних напряжений и характер распределения структурных дефектов для каждого типа материала имеет свои характерные особенности. Так, например, для наноструктурного состояния преобладают деформационные границы, которые занимают до 50 % всего объема материала.

Поликристаллы в зависимости от размера зерен также имеют межзеренные границы, которые занимают меньший объем по сравнению с наноматериалами. Однако границы зерен поликристалла являются основной причиной структурной нестабильности именно этих материалов. В окрестности границ зерен поликристалла происходит образование несплошностей при силовом или температурном нагружении материала. Границы зерен служат барьером для скопления краевых дислокаций, в голове которых образуются микротрещины путем слияния ведущих дислокаций скопления. Это всего лишь один из примеров нарушения структуры материала.

Из структурных дефектов, которые играют определяющую роль при нарушении структурной стабильности металлов, можно выделить дислокации и их системы, межзеренные границы и их тройные стыки, узлы тройных стыков. Исключение из общего правила принадлежит металлам в аморфном состоянии. Подобные состояния иногда привлекают для модельного описания деформационных границ наноматериалов. После понимания физической сущности пластической деформации на дислокационном уровне все известные модели границ зерен описывается с помощью систем дислокаций или дисклинаций (в зависимости от условий разориентации соседних зерен).

Количественное описание структурных дефектов в различных металлах осуществляют в континуальном приближении на основе полей внутренних напряжений. Каждому дефекту кристаллического строения ставится в соответствие упругая модель. Дислокационные представления вполне приемлемы для описания структурного состояния различных типов металлов: поли-, моно- и наноструктур. В поликристаллах дислокации расположены в объеме зерен, а также моделируют межзеренные границы малоугловой ориентации (например, полигональные стенки краевых дислокаций).

Для моделирования структурных несовершенств реального металла привлекают дислокационные системы. Среди них заслуживают внимания два предельных случая: скопление краевых дислокаций у препятствия и полигональные стенки дислокаций. Количественное описание (математическое моделирование) образования данных дефектов структуры осуществлено в [1].

Первые из них моделируют развитие нарушений сплошности при образовании микротрещин у вершины дислокационного скопления. Скопление краевых дислокаций взаимодействует с атомами водорода из-за наличия поля внутренних напряжений. При этом примесные сегрегации из атомов водорода приводят к появлению концентрационных напряжений, которые снижают уровень напряжений у скопления краевых дислокаций. Вероятность образования несплошностей снижается.

Полигональные стенки краевых дислокаций моделируют границы зерен поликристалла и деформационные границы наноматериалов. В процессе взаимодействия происходит примесное закрепление отдельных дислокаций стенки и тем самым повышается стабильность материала. Вместе с тем возможен и противоположный эффект: образование несплошностей у тройных стыков таких границ вследствие образования, например, гидридных фаз со значительными объемными изменениями.

Таким образом, структурная стабильность металла зависит от его взаимодействия с атомами водорода. Последние являются примесями внедрения и потому при своем размещении увеличивают параметр кристаллической решетки металла. Это приводит к упругому взаимодействию атомов водорода с дефектами кристаллического строения металла. Конечным результатом такого взаимодействия является образование примесных сегрегаций из атомов водорода и гидридных фаз в некоторых металлах при достижении предела растворимости. Приведенные эффекты играют двоякую роль. С одной стороны примесные сегрегации и гидридные фазы аккумулируют водород и препятствуют его дальнейшей диффузионной миграции. Если эти процессы протекают в покрытиях элементов конструкций, то водородная проницаемость материала покрытий снижается. Теперь в объем основного металла поступает меньше атомов водорода и эксплуатационная надежность изделий повышается. С другой стороны в окрестности гидридных фаз (в основном на межфазных границах) происходит нарушение сплошности материала вследствие образования микротрещин. При этом нарушается структура материала, и вероятность проникновения водорода в объем увеличивается. В реальных условиях эксплуатации изделий необходимо тщательно анализировать каждый конкретный случай.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов /Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 247 с.
[2] Де Гроот С. Р. Термодинамика необратимых процессов. // Де Гроот С. Р.: Техничко-Теоретическая литература, 1956. 281с.

ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОПТИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНЬЮ ДЕФЕКТНОСТИ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА

Звягинцева А.В., Артемьева А.О.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
zvygincevaav@mail.ru

В работе рассмотрены вопросы наводороживания металлов и сплавов в процессе их электрокристаллизации. Представлены экспериментальные результаты поведения водорода в композитах на основе никеля. В работе показано, что формирование мелкокристаллической структуры композита с оптимальной степенью дефектности может быть осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок - бора. Впервые рассмотрена возможность дополнительного введения изотопа водорода дейтерия в электрохимическую систему с последующей термодесорбцией водорода. Установлено, водородная проницаемость никеля уменьшается при наличии интерметаллидов индия в никеле, а также за счет создаваемых структурных и примесных ловушек изотопов водорода в металле.

Научная новизна нашего проекта заключается в том, что мы впервые проводили исследования возможности электрохимических систем к поглощению водорода по двум направлениям:

1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок - бора. Показана возможность получения электрохимическим способом системы Ni-B-H, в которой, варьируя содержанием бора, можно увеличить содержание включаемого водорода. Получены электрохимическим методом системы Ni_xByHz , где $y = 0,5-1,5$ и имеющие порядка 3 % вес. водорода, без допирования их изотопом водорода дейтерием.

2. Дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в металлическую никелевую матрицу методом ионной имплантации. Синтезированы композиты с фазовым составом - $Ni_{70}In_{30}$, имеющие структуру, способную удерживать допированный водород с последующей термодесорбцией водорода. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8-10 % вес [1-3].

Подбирали состав электролита по данным исследования структуры формируемого композита. Структура анализировалась на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47. Рентгеноструктурные исследования образцов проводили на дифрактометре HZG-4 в $CuK\alpha$ -излучении (β -фильтр). Содержание компонентов в системе Ni-In определялось рентгено-флюоресцентным методом.

На основании проведенных исследований подобран состав электролита с оптимальным содержанием сульфата индия $In_2(SO_4)_3$ в электролите, который позволяет получать мелкокристаллические и равнoзернистые Ni-In композиты с фазовым составом - $Ni_{70}In_{30}$. При использовании концентрации $In_2(SO_4)_3$ в электролите 4 г/л получились образцы со стехиометрией $Ni_{70}In_{30}$. Увеличение концентрации индия в композитах (более 30 мас. % In) сопровождается появлением и ростом интенсивности дополнительных линий на дифрактограммах. Это связано с образованием интерметаллидов Ni_3In и In_2Ni о возможности образования, которых свидетельствует фазовая диаграмма системы Ni-In. Далее в электрохимический композит методом ионной имплантации вводили изотоп водорода – дейтерий. Внедрение дейтерия в образцы производилось имплантацией ионов дейтерия энергии 12 кэВ дозами в пределах $3 \times 10^{17} - 3 \times 10^{18}$ ат.Д/см².

На рис. 1 видно, что структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре присутствует один пик с температурой максимума ~530 К. Повышение дозы приводит к появлению нового низкотемпературного пика с температурой максимума ~420 К.

Рост концентрации дейтерия приводит к образованию как твердого раствора дейтерия в композите $Ni_{70}In_{30}$ температура распада, которого в вакууме ~530 К, так и гидрида температура распада которого ~350 К. Увеличение концентрации индия приводит к росту количества удерживаемого дейтерия в композите. Рассмотрено влияние структуры на окклюдирующую способность металла. Эта способность оценивается возможностью изменения дефектности структуры металла. Для гипотетического металла при переходе от чистого монокристалла к аморфной структуре увеличивается степень дефектности структуры и повышается вероятность к поглощению водорода (рис. 2, кр. 1) [4]. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимической системы Ni-B-H отражена на рис. 3 (кр. 2).

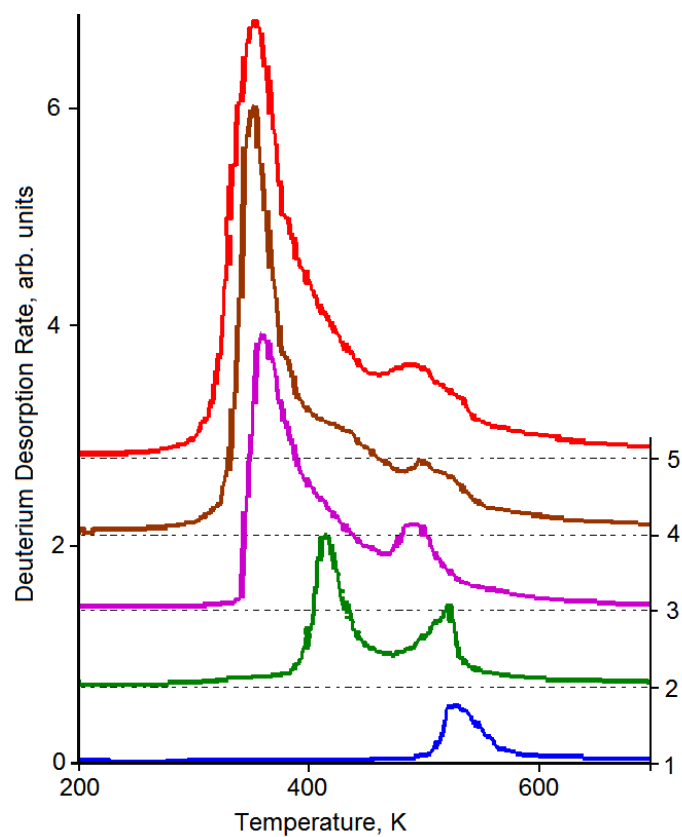


Рис. 1. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита $Ni_{70}In_{30}$: (1) - $3 \times 10^{17} D/cm^2$; (2) - $7.5 \times 10^{17} D/cm^2$; (3) - $1.3 \times 10^{18} D/cm^2$; (4) - $2 \times 10^{18} D/cm^2$; (5) - $3 \times 10^{18} D/cm^2$

При введении от 2 до 10 ат. % бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (до 5 ат. %) к неявно выраженной кристаллической структуре (6-9 ат. %) с переходом к аморфной, что сопровождается увеличением экстрагируемого водорода из образца, определяемое методом вакуумной экстракции. В отличие от чистого никеля особенностью формирования композитов никель-бор является то, что скорость возникновения зародышей превалирует над скоростью их роста, и это свидетельствует о возможности формирования структур с наибольшим числом дефектов в единицу объема металла за счет наличия в них структурных и примесных ловушек. Таким образом, повышение концентрации бора в композите Ni-B вызывает увеличение содержания водорода, по сравнению с никелем.

Получены экспериментальные образцы и разработаны технологии получения образцов – электрохимических композитов, с высокой способностью к аккумулярованию водорода и последующим его хранением в виде гидридов металлов (рис. 3). Характеристика опытных образцов: Площадь $0,24 \text{ дм}^2$, толщина слоя электрохимического композита никель-индий-водород 8 мкм (10^{-6} м) в этом образце порядка 8-10 % вес. водорода, в образце композита никель-бор-водород толщиной слоя 8 мкм и той же площади порядка 3 % вес. Температура экстракции водорода от 80 до 400 °С в зависимости от состава композита. Геометрическая форма – лента.

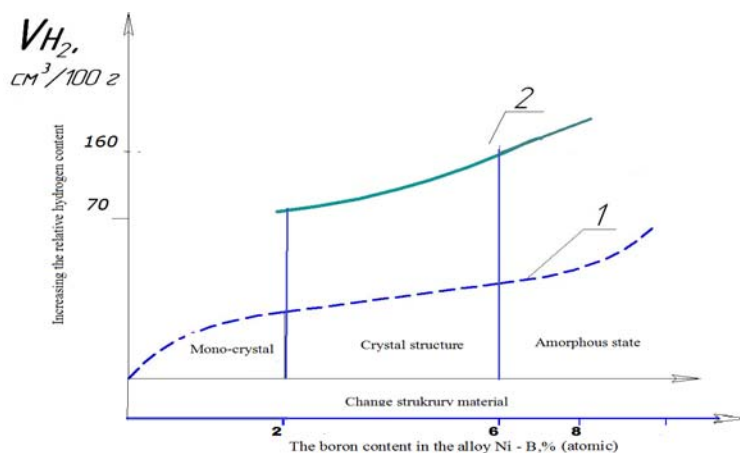


Рис. 2. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлов и сплавов):

1 - гипотетический металл; 2 - электрохимическая система (Ni-B-H)



Рис. 3. Пример внешнего вида аккумулятора.

Размеры образца, насыщенного водородом, электрохимическим методом.

Необходимо дальнейшее исследование таких водородоаккумулирующих свойств композитов: закономерности поглощения, накопления и термоактивированного выделения водорода, термодинамические параметры (температурные диапазоны удержания, энергия активации термодесорбции, порядок реакции) в зависимости от природы и концентрации нанобразующей добавки в синтезированных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Zvyagintseva A.V., Shalimov Yu.N. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2014. V. 50. №6. P. 466.
- [2] Звягинцева А.В. Определение водородной емкости структурных дефектов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». Саров: НТЦ «ТАТА», 2015. №21 (185). - С. 145-149.
- [3] Звягинцева А.В. Способность материалов на основе никеля наноразмерного диапазона к аккумулярованию водорода. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». Саров: НТЦ «ТАТА», 2015. №21 (185). - С. 150-155.
- [4] Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. / Под ред. Ц. Масумото. Пер. с японского Е.И. Поляка / Под ред. И.Б. Кекало. М: Металлургия, 1987. – 328 с.

Работа выполнена на основе гранта по программе У.М.Н.И.К. 2015, полученного от Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям).

ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Звягинцева А.В.¹, Лутовац М.²

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²Сербская Королевская академия наук, Белград, Сербия

zvygincevaav@mail.ru, gsmmitar@gmail.com

Вопросам диффузии водорода в металлах, полученных методами электрокристаллизации, уделяется серьезное внимание в работах ряда авторов [1-6]. Одной из особенностей структуры металлов, полученных электролизом, является их большая неоднородность на макро - и микроуровнях [1, 4-6]. В связи с этим неоднородности играют роль дефектов структуры, по которым в основном осуществляется взаимодействие водорода с металлом.

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники. Наноматериалы в широком смысле этого слова представляют собой системы с неоднородностями структуры наноразмерного диапазона. Эти неоднородности структуры обладают полями внутренних напряжений. Атомы водорода взаимодействуют с полями внутренних напряжений. В результате такого взаимодействия образуются примесные сегрегации из атомов водорода и гидридные фазы в некоторых металлах. Механизмы образования неоднородных структур в различных материалах достаточно многообразны. Это, прежде всего, фазовые превращения в сплавах. Такие системы характеризуются малым размером зерна, и их характерной особенностью является наличие значительной доли межзеренных границ со своими структурными несовершенствами. Макроскопическое проявление свойств наноструктурных материалов (например, размерный эффект) обусловлено их внутренней структурой: структурное совершенство нанозерен и значительный объем межзеренных границ.

В работе [5] показано, что формирование мелкокристаллической структуры металла и сплава с оптимальной степенью дефектности, которые являются местами закрепления водорода, может быть осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок - бора. При введении бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (бора до 5 ат. %) к неявно выраженной кристаллической структуре (бора 6-9 ат. %) с переходом к аморфной структуре. С одной стороны, повышение концентрации бора в системе Ni-B вызывает увеличение содержания водорода, по сравнению с никелем. Бор, как примесная ловушка для атомов водорода, обуславливает структурные изменения в никеле и создает условия для формирования структурных ловушек для атомов водорода. В результате структурные и примесные ловушки уменьшают водородную проницаемость металла.

Сложное взаимодействие электронных систем в окрестности примеси замещения меняет комплекс свойств кристалла в микроскопическом масштабе. Примесные ловушки представляют собой точечные дефекты, атомный радиус которых отличается от соответствующего значения основного металла. Природа локальных напряжений (растяжение или сжатие) определяет характер взаимодействия точечных дефектов с примесными ловушками. Атом водорода является примесью внедрения и увеличивает объем кристалла при своем размещении. Это приводит к его упругому взаимодействию с локальными напряжениями расширения в окрестности примесного атома. Другими словами, примеси замещения малого атомного радиуса являются ловушками для изотопов водорода (протия и дейтерия). Рассмотрим систему «никель-бор». Атом бора является примесью

замещения с малым атомным радиусом по сравнению с никелем. Потенциал взаимодействия точечного дефекта с примесной ловушкой запишется следующим образом:

$$V = -\sigma_{rr} \delta v,$$

где σ_{rr} – радиальная компонента тензора внутренних напряжений в окрестности первой координационной сферы около атома бора, δv – изменение объема кристалла при размещении атома водорода. Для атома бора $\sigma_{rr} > 0$ (напряжение растяжения) и $\delta v > 0$ (атом водорода увеличивает объем кристалла) потенциал V принимает отрицательное значение. Это означает притяжение атома водорода с высокой диффузионной подвижностью к атому бора с последующим образованием комплекса «бор-водород».

Для оценки значения потенциала взаимодействия атома водорода с примесной ловушкой σ_{rr} воспользуемся выражением $\sigma_{rr} \approx E_{Ni} \frac{r_{Ni} - r_B}{r_{Ni}}$, где E_{Ni} – модуль Юнга никеля, r_{Ni} – атомный радиус никеля, r_B – атомный радиус бора, более подробно в работе. Значение σ_{rr} находится при следующих численных значениях постоянных:

$$r_{Ni} = 1.38 \text{ \AA}, r_B = 1.22 \text{ \AA}, \delta v = 2.8 \times 10^{-30} \text{ м}^3, E_{Ni} = 2 \times 10^5 \text{ МПа}.$$

После проведения оценок получим $V = -0.67 \times 10^{-19} \text{ Дж (0.42 эВ)}$. Знак минус физически означает, что изотопы водорода взаимодействуют с локальной примесной ловушкой в виде атома бора (примесь замещения), с последующим образованием комплекса «бор-водород». Проведенная оценка носит условный характер, поскольку отсутствуют точечные значения атомных радиусов рассматриваемых элементов [6].

Среди примесей внедрения атомы водорода занимают лидирующее положение. Это обусловлено высокой диффузионной подвижностью атомов водорода в достаточно широком температурном диапазоне. Если процесс диффузии атомов водорода протекает в идеальном кристалле, то выполняется закон Аррениуса – строго экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии от температуры. Однако реальный кристалл содержит различные структурные несовершенства. Они вызывают отклонение от экспоненциальной температурной зависимости коэффициента диффузии преимущественно при температурах до (600 - 800 К). Одна из возможных причин такого изменения коэффициента диффузии – захват атомов водорода структурными и примесными ловушками. Под первыми понимают дефекты кристаллического строения: дислокации, дисклинации, границы зерен. Примесные ловушки представляют собой примеси замещения малого атомного радиуса по сравнению с основным металлом (например, примеси бора в никеле). Ловушки различных типов взаимодействуют с атомами водорода. Такое взаимодействие имеет свои характерные особенности. Структурные ловушки (например, краевые дислокации) захватывают атомы водорода на длительное время путем образования водородных сегрегаций или гидридных фаз. Захваченные атомы водорода выбывают из игры и не принимают участие в диффузионных процессах. Примесные ловушки осуществляют захват атомов водорода на некоторое время вследствие образования малоподвижных комплексов. Через некоторое время (особенно при повышении температурах) комплексы распадаются, и свободный атом водорода встречает новую примесную ловушку в виде примеси замещения малого ионного радиуса. В макроскопическом масштабе наблюдают замедление процесса диффузии. Коэффициент диффузии комплекса определяется соотношением [6]:

$$D_k = (D_H \cdot D_c) / (D_H + D_c) \cdot \exp(\Delta E / k \cdot \Delta T),$$

где D_k - коэффициент диффузии комплекса, D_H - коэффициент диффузии атома водорода, D_c - коэффициент диффузии атома примеси, ΔE - энергия связи комплекса, k – постоянная Больцмана, T - абсолютная температура. Если $D_H \gg D_c$, то соотношение (1) принимает вид:

$$D_k = D_c \cdot \exp(\Delta E / k \cdot \Delta T).$$

Приведенное неравенство всегда выполняется для атомов водорода (особенно при понижении температуры). Поэтому коэффициент диффузии комплекса «атом водорода – примесь замещения малого атомного радиуса» зависит только от энергии связи двух атомов. Определение этой энергии представляет самостоятельную задачу и в статье не рассматривается. Возможно также экспериментальное определение этой величины (например, использование метода внутреннего трения).

Полученные результаты исследований внесут важный вклад в понимание процессов структурообразования наноматериалов, позволят сформировать стратегию получения новых многофункциональных наноматериалов. Итак, взаимодействие водорода с металлами является определяющим процессом для двух направлений научных исследований.

1. Одно из направлений исследований проводимых нами - разработка систем, способных обратимо сорбировать и десорбировать водород в приемлемых внешних условиях (давление, температура). Диффузионная миграция атомов водорода в объем металла с последующим образованием примесных сегрегаций и гидридных фаз зависит от наличия структурных и примесных ловушек.

2. Второе направление исследований заключается в разработке эффективных покрытий для удержания атомов водорода в приповерхностном слое элементов конструкций различного назначения. В этом случае примесные и структурные ловушки для атомов водорода продлевают ресурс эксплуатации изделий и изменяют их физико-механические свойства, как в положительную сторону, так и в отрицательную.

Разумеется, эти предельные механизмы водородной хрупкости и водородной проницаемости наноматериалов имеют многочисленные промежуточные ответвления. Однако в их основе лежат два неоспоримых факта: высокая диффузионная подвижность атомов водорода и наличие структурных дефектов с весьма сильными полями напряжений. Их сочетание и взаимовлияние как раз и определяет водородную проницаемость наноматериалов и их водородную хрупкость в некоторых случаях.

Таким образом, характерной особенностью полученных наноструктурных материалов на основе никеля, синтезируемых электрохимическим методом, является наличие межзеренных границ со своими структурными элементами. Иногда такие границы занимают до 50 % объема наноматериала.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Водород в металлах. Прикладные аспекты / Под ред. Г. Амфельда и И. Фелькля. М.: Изд - во «Мир», 1981. Т.2. 430 с.
- [2] Фрумкин А.Н. Электродные процессы. Избранные труды. М.: Наука, 1987. - 336 с.
- [3] Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Изд-во АН СССР, 1952. - 538 с.
- [4] Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
- [5] Звягинцева А.В. Определение водородной емкости структурных дефектов. Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». Саров: НТЦ «ТАТА», 2015. №21 (185). - С. 145-149.
- [6] Власов Н.М., Звягинцева А.В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов /Монография. Воронеж: ВГТУ, 2012. 248 с.

APPLICATION OF HYDROXYAPATITE GRANULES IN MASTOID OBLITERATION

Dragoslava R. Đerić¹, Nenad L. Ignjatović², Dragan P. Uskoković²

¹Faculty of Medicine, University of Belgrade, Clinic for Otorhinolaryngology and Maxillofacial Surgery, Pasterova 2, 11000 Belgrade, Serbia

²Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Science and Arts, Knez Mihailova 35/IV, P.O. Box 377, 11000 Belgrade, Serbia

Summary: The primary goal of surgical intervention for chronic middle ear disease is to development of a safe, dry, and low-maintenance ear. Persistent moisture, infection, and drainage is problematic in about one-third of patients, but also requiring revision surgery as canal- wall-down mastoidectomy. Despite best practice and continuous care, an open mastoid cavity is a handicap for the patients. The patients usually requires regular cleaning and life-long protection of the ear against water. During life, it could be a source of ear discharge due to irritation mucosal lining.

The principle of mastoid obliteration was introduce as early as 1911. Over the years different biological tissues have been used to obliterate mastoid cavities including fat tissue, cartilage, musculo-periosteal flap and autogenous bone. However, these tissue all suffer from atrophy or resorption with time. While all the intial reports were on the use of biological tissues, there has been an increasing interest in synthetic materials. Hydrxyapatite is a well-known biocompatible ceramic with a long history of success in middle ear surgery. Experimental studies have demonstrated that hydroxyapate granulae do not undergo morphological changes after long term inplanatation in the temporal bulae.

The purpose of our work is to present an importance of hydroxyapatite granule for mastoid obliteration of open radical mastoid cavities and to point out a new concept as application of nanocrystalline calcium phosphate in otosurgery. In our retrospective review, we found that the majority of individuals undergoing mastoid surgery with obliteration achieved a dry ear and there was a reduction of clinic visits during fellow-up period between 1 to 5 years.

Keywords: *biological material, mastoid, otology.*

REFERENCES

- [1] Kotler, P. and Keller, K.L.: *Marketing management*. 14th Edition. Upper Saddle River (New Jersey – USA): Prentice Hall Inc., 2012. – 816 pp. ISBN 978-0-13-210292-6.
- [2] Conger, J.A. and Kanungo, R.N.: Toward a behavioral theory of charismatic leadership in organizational settings. *The Academy of Management Review*, Vol. 12, No. 4 (October 1987), pp. 637-647. ISSN 0363-7425.
- [3] Zack, M.H.: A strategic pretext for knowledge management. In: *Proceedings of the 3rd European Conference on Organizational Knowledge, Learning and Capabilities (OKLC-2002)*; Athens, Greece; 5-6 April 2002. Athens (Greece): Athens Laboratory of Business Administration (ALBA), 2002, pp. 243-254.
- [4] Web site of Wikipedia: <https://www.wikipedia.org/>.

ОСОБЕННОСТИ АМОРФИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ

Ильясова А.Н., Лебедева Т.Н., Антина Л.А., Почивалов К.В.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

pkv@isc-ras.ru

Согласно концепции [1] частично кристаллические полимеры являются пространственно-структурированной, внутренне напряженной жидкостью с узлами сетки межмолекулярных связей в виде кристаллитов. В рамках такого подхода к фазовому состоянию частично кристаллических полимеров их аморфизация является непрерывным термомеханическим процессом, реализующимся в результате действия двух факторов: повышения температуры и растворения жидкости в полимере (набухания), вызывающего изменение энтропии проходных цепей.

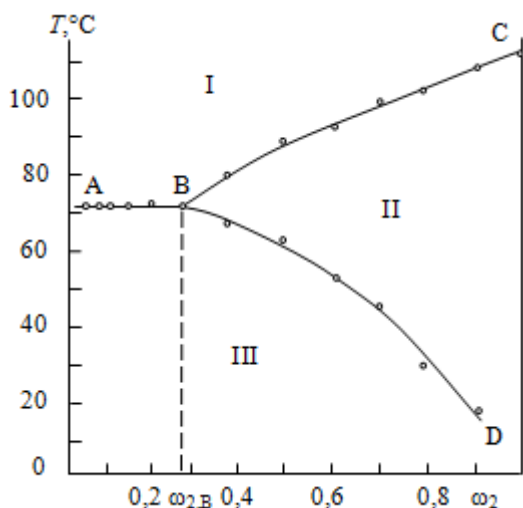


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ПЭНП – пара-ксилол.

Оптическим методом построены полные диаграммы состояния смесей полиэтилена низкой плотности с различными алкилбензолами. На рисунке в качестве примера приведена диаграмма состояния системы полиэтилен низкой плотности – пара-ксилол.

Все полученные нами диаграммы в отличие от имеющихся в литературе, содержат две линии ABC и ABD, которые ограничивают три области: область I – однофазная гомогенная на молекулярном уровне смесь компонентов; область II – однофазная микрогетерогенная смесь – раствор низкомолекулярного компонента в аморфных областях частично кристаллического полимера; область III – двухфазная смесь, состоящая из чистого п-ксилола (который может содержать фракции макромолекул ПЭНП, не участвующих в

образовании кристаллитов) и его раствора в аморфных областях полимера.

ABC – линия, характеризующая температурную границу полной аморфизации полимера в присутствии жидкости.

ABD – линия, отражающая превращение исходной двухфазной системы в однофазную, и, следовательно, являющаяся в отличие от линии ABC фазовой.

Полученная на диаграммах фигуративная точка B характеризует минимальную температуру полной аморфизации полимера в присутствии растворенного в нем жидкого низкомолекулярного компонента. С использованием полученных диаграмм состояния в докладе детально обсуждаются особенности аморфизации при повышении температуры полиэтилена низкой плотности в присутствии толуола, пара- и мета-ксилола.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Mizerovskii L.N., Pochivalov K.V., Afanas'eva V.V. // Polymer Science A. 2010. V. 52. № 10. P. 973.

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМИ АНИОН-РАДИКАЛАМИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И 9,10 - АНТРАХИНОНА

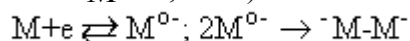
Карпинец А. П.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

antoninakarpinets@gmail.com

В настоящее время значительное внимание уделяется расширению синтетических возможностей электрохимической полимеризации (ЭХП), в частности функционализации полимеров и композитов на их основе. При исследовании ЭХП систем: стирол (St)-метилметакрилат (M) – апротонный растворитель – $(Alk)_4NClO_4$ (Alk: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9). нами выявлена и реализована новая особенность – возможность регулирования состава, микроструктуры и диэлектрических свойств сополимеров (СПЛ) посредством изменения потенциала (E) катода.

В ходе поляризационных измерений в сочетании с ЭПР- и УФ- спектроскопией установлено, что восстановление M на стационарных катодах (Al, Cu, Zn, Cr, Pt, Fe, Ni) происходит с участием одного электрона и последующей димеризацией анион-радикалов (время жизни $M^{\circ-}$ 0,021 с):



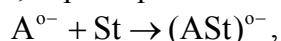
Разряд St в среде ДМФА, диметилсульфоксида, диметилацетамида (ДМАА), ацетонитрила и пропиленкарбоната осуществляется при более отрицательных E в одну двухэлектронную стадию: $St + 2e \rightarrow St^{2-}$

и контролируется диффузией деполяризатора [1].

При изучении состава СПЛ (ИК-, ПМР-спектры), кинетики процесса и влияния ингибиторов ЭХП обнаружено, что рост макромолекул на поверхности катода происходит по анионному механизму с образованием СПЛ преимущественно блочной структуры. В объеме растворов, где реализуется смешанный анионно-радикальный механизм ЭХП, наряду с блоками формируются и чередующиеся последовательности звеньев мономеров.

По мере роста катодной поляризации во всех случаях наблюдается увеличение количества звеньев малополярного мономера St в СПЛ и, как следствие, улучшение их диэлектрических показателей: пробивное напряжение 70-110 МВ/м, тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$ 0,0050-0,0012. Характерно, что моделирование состава, структуры и свойств СПЛ при электросинтезе достигается гораздо легче и селективнее, чем при химическом иницировании, когда в равновесии с продуктами восстановления мономеров и их интермедиатами находится неполностью прореагировавший катализатор [2].

Высокая избирательность ЭХП достигнута при введении функциональных групп инициатора 9,10-антрахинона (A) в полимерную цепь St и сообщении ему флуоресцентных свойств [2]. Генерированные при $E_{1/2}^1$ A кетильные анион-радикалы диффундируют в объем системы $A - St - DMAA - (C_2H_5)_4NClO_4$ и иницируют ЭХП St. В ИК- спектрах выделенных из католита образцов полистирола обнаружена интенсивная полоса поглощения при 1055 см^{-1} , свойственная простой эфирной связи, которая формируется восстановленным инициатором и мономером. При этом возрастает также интенсивность полос при 1075 см^{-1} и 1250 см^{-1} , характерных для арилалкил-эфирных связей. В итоге ЭХП протекает по реакции:



в которой формируется комплекс с переносом заряда анион-радикал $A^{\ominus} - St$, идентифицированный УФ-спектром ($\lambda_{\text{макс}} = 367$ нм). Формированию интермедиата согласно квантово-химических расчетов [1] благоприятствуют электронноакцепторные свойства и система сопряжения St. Интересно отметить, что включение фрагментов инициатора в полимерную цепь может рассматриваться как удобный метод функционализации высокомолекулярных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 12. С. 1503.
[2] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 215.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА

Карпинец А.П.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина
antoninakarpinets@gmail.com

В электрохимической полимеризации (ЭХП) растворитель, как известно [1], выполняет целый комплекс разнообразных функций и к нему предъявляются иные, более повышенные требования, чем в других методах иницирования. В то же время именно при электросинтезе полимеров удается использовать широкий спектр растворителей и реализовать специфические особенности каждого из них в роли эффективного средства управления как электродными, так и химическими процессами.

На стадии образования активных центров среда (апротонная, протонная) определяет их природу: ион-радикалы, свободные радикалы, дикарбанионы (катионы), комплексы, сольватированные электроны и др. [2]. Рост полимерных цепей в зависимости от диэлектрической проницаемости (ϵ) растворителя, его сольватирующей способности и состава фонового электролита может осуществляться на свободных радикалах, карбанионах (катионах), ион-радикалах, ионных парах (контактных, сольватно-разделенных, свободных). Нередко наблюдается сочетание разнообразных типов растущих макромолекул [1].

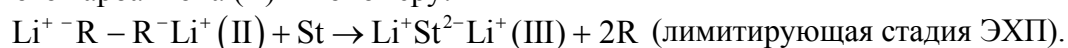
Сродство к электрону и потенциал ионизации растворителя определяют степень его адсорбции на электроде, участие в побочных реакциях дезактивации интермедиатов, передачи и обрыва цепей, полимеризации (тетрагидрофуран (ТГФ), сополимеризации с мономером (капролактан - ТГФ), редокс-превращениях на катоде и аноде [2]. В отдельных случаях продукты ЭХП самого растворителя, например, ацетонитрила (АН), являются функциональными материалами и применяются как перспективные люминофоры [1].

Цель данной работы – выяснение влияния состава и донорно-акцепторных свойств растворителей на топографию и скорость ключевых стадий катодной полимеризации стирола (St) в условиях генерирования анион-радикалов 9-флуоренона (R) в системе: R - St - апротонный растворитель – $LiClO_4$. В качестве сред использовали АЦ, пропиленкарбонат (ПК), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА),

диметилсульфоксид (ДМСО), диэтилформамид (ДЭФА) и гексаметилфосфортриамид (ГМФА).

Для решения поставленной проблемы применяли комплекс современных физико-химических методов исследования: вольтамперометрию на стационарном катоде и ВДЭК, ЭПР-, ЯМР (^1H , ^{13}C)-, ИК-, УФ-спектроскопию, квантово-химические расчеты. Кетильные анион-радикалы ($\text{R}^{\circ-}$) и интермедиаты на их основе идентифицировали на радиоспектрометре Bruker EP-200 и спектрофотометре Specord UV-Vis, используя электролизеры специальных конструкций [1, 3], помещенные в резонатор и кюветное отделение приборов.

Установлено [3], что ЭХП St в среде всех изученных растворителей, кроме ГМФА, включает в качестве стартовой реакции катодную генерацию $\text{R}^{\circ-}$, образование в растворе ионной пары $\text{R}^{\circ-} \text{Li}^+$ (I), ее димеризацию и последующий перенос двух электронов от димерного карбаниона (II) к мономеру:



Образованию стабильных ассоциатов (I) (константы равновесия реакции ассоциации Касс приведены в таблице) способствует сравнительно невысокая ϵ большинства систем, а препятствует сольватация катионов лития растворителями с высоким донорным числом (DN), причем последний фактор является превалирующим [1].

Димеризации (I) благоприятствует значительная локализация спиновой плотности (ρ) на атоме кислорода $\text{R}^{\circ-}$ (в единицах электрона): $\rho(\text{O}) = 0,729$, $\rho(\text{Li}) = 0,083$, порядок связи $\rho(\text{O-Li}) = 0,293$, а одностадийному двухэлектронному восстановлению St – его система сопряжения [4]. Последующий рост макромолекул по данным влияния ингибиторов и изучения кинетики процесса осуществляется по анионному механизму и обуславливает довольно высокую конверсию St (таблица 1.).

Таблица. 1.

Потенциалы ЭХП, константы ассоциации Касс $\text{R}^{\circ-} \text{Li}^+$, донорно-акцепторные свойства среды [5] и выход полистирола ($Q=200\text{Кл}$)

Растворитель	$E_{1/2}^1$, В (х.с.э)	Касс, M^{-1}	ϵ	DN	AN	Конверсия St, %
АН	-1,17	19300	35,93	14,1	18,9	1,63
ПК	-1,11	8870	65,00	15,1	18,3	5,12
ДМФА	-1,21	120	36,71	26,6	16,0	7,71
ДМАА	-1,23	57,5	37,78	27,8	13,8	18,20
ДМСО	-1,17	28,4	46,60	29,8	19,3	38,15
ДЭФА	-1,25	31,4	28,40	30,9		43,82
ГМФА	-1,41		29,73	38,8	10,8	97,19

В среде ГМФА электровосстановление 9-флуоренона происходит в две одноэлектронные ступени и не осложняется процессами ассоциации и димеризации [3]. Будучи сильным основанием Льюиса ($\text{DN} = 38,8$ [5]), этот растворитель энергично сольватирует катионы лития и, несмотря на невысокую ϵ , препятствует их соединению с $\text{R}^{\circ-}$. Вследствие электростатического отталкивания свободных $\text{R}^{\circ-}$ ($\epsilon_{\text{ВЗМО}} = -5,957$ эВ; $q = -0,404$ ед.е.) не наблюдается их димеризация и ЭХП реализуется по механизму:

$2R^{0-} + St \rightarrow 2R + St^{2-}$ с последующим анионным развитием «живущих» полимерных цепей. В экологическом аспекте важны полная регенерация инициатора R и отсутствие его фрагментов в полученных полимерах.

Характерно, что каталитическая активность R^{0-} существенно превосходит таковую у димеров (II) и конверсия St в среде ГМФА достигает оптимальной величины. Кроме того, рост макромолекул на дианионах мономера осуществляется быстрее, чем на его ассоциатах $Li^+St^{2-}Li^+$. В целом выход полистирола возрастает с увеличением основности (DN) среды.

Варьируя состав растворителя, удается регулировать диапазон потенциалов электросинтеза ($\Delta E = 300$ мВ, ПК – ГМФА). При этом E генерирования R^{0-} снижаются по мере увеличения акцепторного числа (AN) системы. Симбатно AN изменяется и константа изотропного сверхтонкого расщепления КСТР (^{13}C) [3]. Повышение анион-сольватирующей способности сред сопровождается увеличением КСТР (^{13}C) свободного R^{0-} от 1,76 Гс в ГМФА до 3,05 Гс (сольватированного в ДМСО). Рост сольватации катионов фона, напротив, препятствует их ассоциации с R^{0-} .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 215.
- [2] Безуглый В.Д., Карпинец А.П. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1993. Т. 39. С.65-94.
- [3] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2002. Т. 38. № 4. С. 496.
- [4] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2000. Т.36. №8. С.1026.
- [5] Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир. 1991. 763 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Колесников А.В., Ачкасов М.Г., Савельев Д.С., Колесников В.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
artkoles@list.ru

Производство и потребления редкоземельных элементов (РЗЭ) в настоящее время получило большое значение, это напрямую связано с широкими возможностями применения таких элементов в промышленности [1]. Редкие земли играют ключевую роль в производстве материалов для таких сфер, как: электронная и электрооптическая отрасли, информационные технологии, биомедицина, охрана окружающей среды, энергосбережение, широкое применение в традиционных сферах потребления, в частности, металлургии [2]. Вследствие близости свойств РЗЭ, их разделение и получение соединений индивидуальных элементов является одной из сложных задач химической технологии.

Успешно зарекомендовавшим себя методом извлечения дисперсной фазы цветных и тяжёлых металлов, является электрофлотация (ЭФ) [3]. Авторами были проведены работы [4] показывающие принципиальную возможность и высокую эффективность применения электрофлотационной технологии для извлечения труднорастворимых соединений РЗЭ на

примере Sc и La, определено положительное влияние поверхностно-активных веществ различной природы.

Исследования по ЭФ извлечению дисперсной фазы РЗЭ проводили в лабораторном модуле [3].

Эффективность электрофлотационного процесса извлечения малорастворимых соединений РЗЭ оценивали по степени извлечения α (%):

$$\alpha = \frac{c_{исх} - c_{ост,\tau}}{c_{исх}} 100 \%,$$

где $c_{исх}$ – исходная концентрация загрязняющего компонента, мг/л;

$c_{ост,\tau}$ – остаточная концентрация загрязняющего компонента в определённый момент времени τ , мг/л.

Данная работа посвящена изучению влияния ПАВ различной природы (анионный NaDDS и NaDBS, катионный – Септапав и неионогенный – ПЭО-1500) на эффективность электрофлотационного извлечения РЗЭ на примере скандия и лантана в присутствии различных фоновых электролитов (карбонат, хлорид, сульфат).

В таблице 1 приведены полученные значения степени извлечения Sc^{3+} в ходе электрофлотационной обработки.

Таблица 1.

Влияние ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения Sc^{3+} в условиях карбонатного фона.

Время, мин τ	α (%)				
	Без добавок	С фильтрацией	NaDDS	Септапав	ПЭО
5	94	97	65	56	81
10	98	98	71	81	86
20	98	98	99	88	90

Условия эксперимента:

J_V - 0,4 А/л, С (Na_2CO_3) - 1 г/л, С (Sc^{3+}) - 50 мг/л, С (ПАВ) - 1 мг/л, pH=7.

Установлено, что без использования добавок степень извлечения скандия в первые 5 минут составляет 94 %, и в последствии незначительно увеличивается. При проведении последующей фильтрации пробы степень извлечения практически не изменяется, что свидетельствует о полном электрофлотационном извлечении дисперсной фазы скандия. Анионный и неионогенный ПАВ подавляют процесс извлечения в первые 5 минут практически в 2 раза, конечная степень извлечения существенно ниже в присутствии анионного ПАВ.

На рисунке 1 представлено влияние ПАВ различной природы на кинетику электрофлотационного извлечения Sc^{3+} в условиях хлоридного фона.

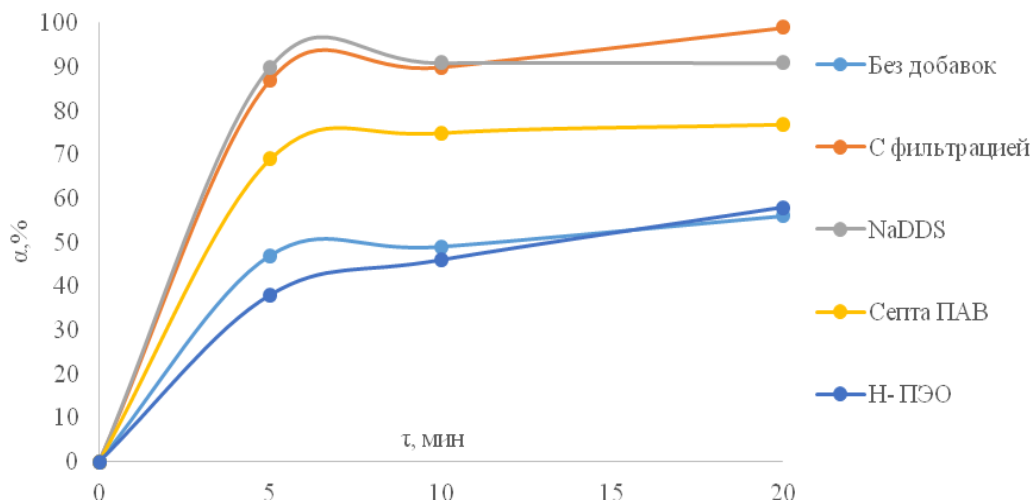


Рис. 1. Влияние ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения Sc^{3+} в условиях хлоридного фона.

Условия эксперимента:

J_V - 0,4 А/л, С (NaCl) - 1 г/л, С (Sc^{3+}) - 50 мг/л, С (ПАВ) - 1 мг/л, pH=7.

Установлено, что в отсутствие добавок и в присутствии неионогенного ПАВ процесс протекает медленно, в первые 5 минут степень извлечения составляет 40-50 % и неэффективно, конечная степень извлечения не превышает 60 %.

Введение в систему анионного ПАВ существенно интенсифицирует процесс и увеличивает степень извлечения до 90%. Катионный ПАВ незначительно интенсифицирует процесс, однако конечная степень извлечения недостаточно высока (75-80%). В таблице 2 представлены результаты по извлечению лантана в условиях сульфатного фона.

Таблица 2.

Влияние ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях сульфатного фона.

Время, мин τ	α (%)			
	Без добавок	NaDBS	Септапав	ПЭО
5	79	77	81	45
10	68	96	94	52
20	33	97	97	56

Условия эксперимента: J_V - 0,4 А/л, С (Na_2SO_4) - 1 г/л, С (Sc^{3+}) - 50 мг/л, С (ПАВ) - 1 мг/л, pH=7.

Установлено, что без использования добавок степень извлечения лантана в первые 5 минут составляет 79 %, и в последствии значение степени извлечения уменьшается.

Анионный ПАВ в первые 5 минут практически не изменяет значение степени извлечения лантана в условиях сульфатного фона, но при дальнейшей электрофлотационной обработке за 20 минут процесса достигает 97%, такой же механизм действия наблюдается и у катионного ПАВ(Септапав).

Введение неионогенного ПАВ в систему негативно сказывается на степень извлечения лантана в ходе электрофлотационной обработки.

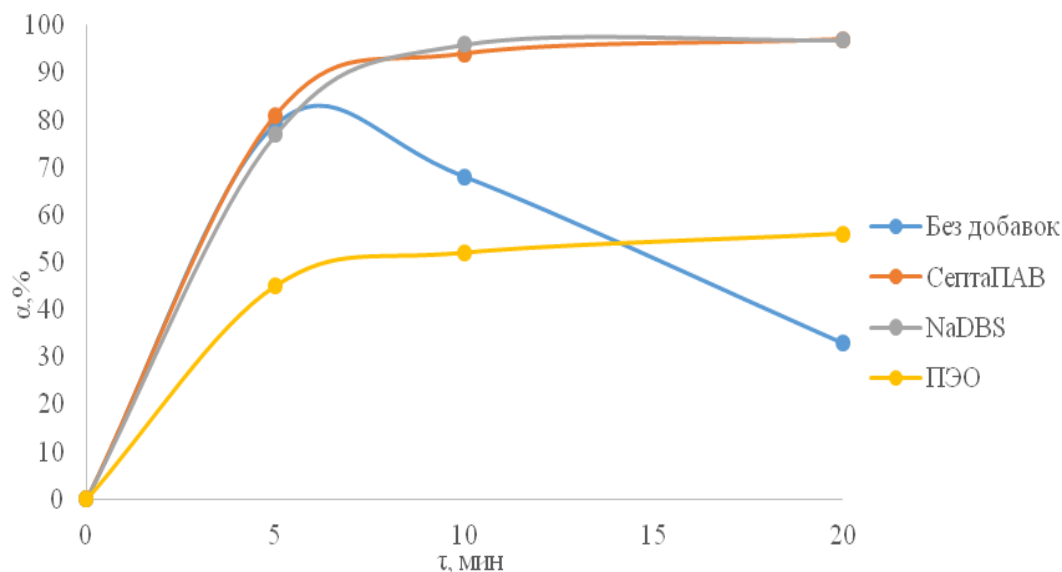


Рис. 2. Влияние ПАВ различной природы на эффективность электрофлотационного извлечения La^{3+} в условиях карбонатного фона.
Условия эксперимента: J_V - 0,4 А/л, С (электролит) - 1 г/л, С (La^{3+}) - 50 мг/л, С (ПАВ) - 1 мг/л, pH=10.

Таким образом проведенные исследования показывают, что извлечение труднорастворимых соединений редкоземельных элементов электрофлотационным способом в присутствии поверхностно-активных веществ позволяет достичь степени извлечения труднорастворимых соединений скандия и лантана, при оптимальных условиях 99,7 и 97% соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тананаев И.Г., Сарычев Г.А. Озерский технологический институт НИЯУ (МИФИ) - ОАО «ВНИИХТ» // Радиохимия и радиохимическая технология: прошлое, настоящее и будущее» Всерос. молодеж. конф. (Москва, 25 мая 2012 г.)
- [2] Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и высоких технологий будущего // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". – 2013. №2
- [3] Колесников В.А., Ильин В.И., Капустин Ю.И. Электрофлотационная технология очистки сточных вод промышленных предприятий – М.: Химия. 2007. – 307 с
- [4] Younis A., Kolesnikov A.V., Desyatov A.V. / Efficient removal of La(III) and Nd(III) from aqueous solutions using carbon nanoparticles // American Journal of Analytical Chemistry – Vol.5, № 17. – p. 1273-1284.

Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194); Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ БЛОГОРОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Колесников А.В., Исаев М.К., Колесников В.А., Алексеева Т.В., Новиков В.Т.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

artkoles@list.ru

Оксиды металлов, в первую очередь на основе благородных металлов, IrO₂, RuO₂, PtO₂, а также TiO₂, MnO₂, PbO₂, SnO₂, Co₃O₄ и ряда других элементов находят широкое практическое применение в электрохимических процессах, таких как электролиз водных растворов, а также в химических источниках тока, топливных элементах, накопителях энергии, при решении проблем защиты от коррозии, деструкции органических соединений, в электрофлотационных процессах [1-3]. Широкое практическое применение оксидов связано с их химической стойкостью в водных и неводных электролитах, каталитической активностью высоко развитой поверхностью, отработанной технологией получения [4].

Повышенный интерес вызывают электроды, в состав которых входят оксиды IrO₂, RuO₂, которые обладают высокой каталитической активностью во многих электрохимических системах [5].

Физико-химические и электрокаталитические свойства металлоксидных электродов зависят от многих факторов, в первую очередь от способа получения, фазового состава, электропроводности, элементного состава, дисперсионных свойств оксида, степени окисления металла, активных форм кислорода в поверхностном слое оксида металла [6,7].

Проведены исследования по электрохимическому поведению электродов в анодной реакции выделения хлора в 1 М растворе NaCl и кислорода в 1 М растворе Na₂SO₄.

В качестве анодов использовали титановые пластины с нанесенными на них смесями оксидов металлов: Ti, Ru, Sn, Ir, Ce в различных сочетаниях. Исследования проводили в потенциостатическом режиме.

Экспериментальные значения плотностей тока, отвечающих реакциям выделения кислорода и хлора на анодах из смеси оксидов Ru-Sn-Ti при потенциалах 1,1–1,4 В в 1 М растворах электролитов NaCl и Na₂SO₄, приведены в таблице 1. Значения потенциалов здесь и далее приведены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Таблица 1.

Зависимость плотностей тока от потенциала электродов и соотношения Ru/Sn в покрытии.

E, В	Плотность тока i , А/см ² для разных электродов*			
	35% RuO ₂ 0% SnO ₂	30% RuO ₂ 5% SnO ₂	20% RuO ₂ 15% SnO ₂	10% RuO ₂ 25% SnO ₂
1,1	0,3 / 0,1	0,1 / 0,0	0,1 / 0,1	0,1 / 0,1
	0,3 / 0,3	0,0 / 0,1	0,1 / 0,1	0,1 / 0,1
1,2	8,0 / 0,9	2,8 / 0,3	3,7 / 0,5	2,5 / 0,5
	8,8 / 1,3	2,7 / 0,4	3,8 / 0,6	3,9 / 0,7
1,3	29,0 / 3,0	11,9 / 1,3	16,0 / 1,9	11,7 / 1,9
	32,0 / 4,0	12,1 / 1,6	15,9 / 2,2	15,2 / 2,7
1,4	50,9 / 7,2	21,9 / 3,5	28,6 / 4,9	22,5 / 4,9
	56,7 / 10,7	22,9 / 4,2	28,0 / 5,8	28,7 / 7,2

*Результаты для электролитов NaCl / Na₂SO₄.

Анализ данных, приведенных в таблице 1 ($E-i$), показывает, что увеличение содержания SnO_2 в активном покрытии электрода приводит к торможению процесса выделения хлора. При потенциале 1,4 В величина тока для образцов содержащих SnO_2 уменьшается в 2-2,2 раза.

С другой стороны, анализ зависимостей $E-i$ реакции выделения кислорода в растворе Na_2SO_4 (табл. 1) показывает, что с увеличением содержания Sn величина плотности тока уменьшается в 1,5-2 раза.

Для образцов, содержащих смеси оксидов Ru-Ir, Ir-Sn, Ru-Sn, зависимости $E-i$ представлены в таблице 2.

Таблица 2.

Зависимость плотностей тока от потенциала электродов и соотношения Ir, Ru, Sn в покрытии.

$E, \text{В}$	Плотность тока $i, \text{А/см}^2$ для разных электродов*		
	17% IrO ₂ 17% RuO ₂	17% IrO ₂ 17% SnO ₂	20% RuO ₂ 15% SnO ₂
1,1 В	0,5 / 0,7 0,5 / 0,6	0,3 / 0,3 0,3 / 0,4	0,1 / 0,1 0,1 / 0,1
1,2 В	3,8 / 9,0 3,0 / 9,4	1,6 / 7,3 1,7 / 7,8	0,5 / 3,7 0,6 / 3,8
1,3 В	14,8 / 32,7 11,1 / 34,9	6,9 / 27,0 7,4 / 29,7	1,9 / 16,0 2,2 / 15,9
1,4 В	32,7 / 58,4 26,4 / 64,0	18,4 / 49,6 19,8 / 54,9	4,9 / 28,6 5,8 / 28,0

*Результаты для электролитов NaCl / Na_2SO_4 .

Анализ показывает, что значения плотностей тока для образцов, содержащих иридий и иридий с оловом выше, чем для оксидов Ru и Sn системах NaCl и Na_2SO_4 . Замена Ir на Sn приводит к снижению рабочих плотностей тока. Замена Ru на Sn приводит к незначительному снижению рабочих значений плотностей тока в диапазоне потенциалов 1,1–1,4 В.

В таблице 3 представлены значения потенциалов исследуемых электродов в 0,5 М растворах NaCl и Na_2SO_4 с pH = 6,5 как в начальный момент времени измерения ($E_{\text{нач}}$), так и стационарных ($E_{\text{кон}}$).

Таблица 3.

Значения потенциалов анодов в зависимости от состава.

Состав электрода	$E_{\text{нач}}, \text{мВ}^*$	$E_{\text{кон}}, \text{мВ}^*$
Ti / 70% TiO ₂ + 30% RuO ₂	488 / 439	494 / 433
Ti / 65% TiO ₂ + 17,5% SnO ₂ + 17,5% RuO ₂	527 / 456	536 / 457
Ti / 65% TiO ₂ + 17,5% SnO ₂ + 17,5% RuO ₂	519 / 446	528 / 440
Ti / 65% TiO ₂ + 17,5% CeO ₂ + 17,5% RuO ₂	452 / 480	445 / 476
Ti / 47,5% TiO ₂ + 35% CeO ₂ + 17,5% RuO ₂	462 / 454	455 / 450

*Результаты для электролитов NaCl / Na_2SO_4 .

Из представленных результатов для электролита 0,5 М NaCl установлено, что с введением в состав олова стационарный потенциал электрода возрастает на 30–40 мВ, по сравнению с электродом, содержащим только оксид рутения. Введение церия снижается стационарный потенциал на 25–35 мВ.

По данным, представленным в таблице 3, следует отметить, что для электролита 0,5 М Na₂SO₄ с введением в электрод олова стационарный потенциал возрастает на 7 – 17 мВ, по сравнению с электродом только с рутением. Введение церия наоборот приводит к увеличению стационарного потенциала на 15 – 40 мВ.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что замена Ru, Ir в покрытии на Sn приводит к снижению скорости выделения кислорода (р-р Na₂SO₄) и хлора (р-р NaCl). Указанный эффект может быть связан с уменьшением истинной поверхности электродов или снижением каталитической активности образцов RuO₂-SnO₂-TiO₂ и IrO₂-SnO₂-TiO₂ по отношению к системам RuO₂-TiO₂ и IrO₂-TiO₂.

Вместе с тем для некоторых областей применения таких электродов указанные эффекты незначительны. Наиболее важным параметром здесь является коррозионная стойкость, и стабильность работы при длительных условиях эксплуатации в водных растворах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Xuwen X., Zhen C., Fuping L. Advanced treatment of biologically pretreated coking wastewater by electrochemical oxidation using Ti/RuO₂-IrO₂ electrodes. // Chem. Technol and Biotechnol. 2013. N8. P. 1568-1575.
- [2] Rajkumar, D., Palanivelu, K., Mohan, N. Electrochemical oxidation of resorcinol for wastewater treatment using Ti/TiO₂-RuO₂-IrO₂ electrode // Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering. 2001. V. 36. P. 1997-2010.
- [3] Гайдукова А.М., Бродский В.А., Колесников В.А. Очистка водных растворов от металлов переменной валентности с использованием оксидных рутениево-титановых электродов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87, вып. 9. - С. 1221-1226.
- [4] Liu, F., Ma, L., Li, X.B., Yan, Y.G., Study on the degradation of dye solution using Ti/IrO₂-RuO₂ electrode. // Water Resources and Environment - Proceedings of the International Conference on Water Resources and Environment. 2016. P. 119-123.
- [5] Chen, W., Qu, Z., Huang, W., Hu, X. Novel effect of SO₂ on selective catalytic oxidation of slip ammonia from coal-fired flue gas over IrO₂ modified Ce-Zr solid solution and the mechanism investigation. // Fuel. 2016. V. 166. P. 179-187.
- [6] Santos, T.É.S., Silva, R.S., Eguiluz, K.I.B., Salazar-Banda, G.R. Development of Ti/(RuO₂)_{0,8}(MO₂)_{0,2} (M=Ce, Sn or Ir) anodes for atrazine electro-oxidation. Influence of the synthesis method // Materials Letters. 2015. V. 146. P. 4-8.
- [7] Кокарев Г.А., Колесников В.А., Губин А.Ф., Коробанов А.А. Точки нулевого заряда оксидов в водных растворах электролитов. // Электрохимия. 1982. Т.18. С. 466-470.

Результат получен при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Соглашения о предоставлении субсидии №14.574.21.0110. Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57414X0110.

**METHOD OF ANALYSIS OF SPECTRUM SIGNAL IN DIAGNOSIS
ROLLER BEARINGS**

Goran Jovanov¹, Radovan Radovanović², Živoslav Adamović³, Željko Đurić⁴

¹Kriminalističko policijska akademija, Beograd, Srbija, E-mail: goran.jovanov@kpa.edu.rs

²Kriminalističko policijska akademija, Beograd, Srbija,
E-mail: radovan.radovanovic@kpa.edu.rs

³Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Zrenjanin, Srbija, E-mail: zikaadamovic@gmail.com

⁴Mašinski fakultet –Istočno Sarajevo, Republika Srpska, E-mail: filip06@teol.net

Summary: Automatically advances in technology, increased industrial capacity, a sharp increase in productivity, the struggle for competitive products, the safety requirements have created the necessary preconditions for the emergence of technical diagnostics of equipment condition. Nuclearisation process and the formation of a new direction is evolutionary. Thus, a special honor in the world in companies belonging to the master, who, as a listener to the touch or the ear with a screwdriver or a stethoscope measured small changes in the machines. The results of this diagnosis is greatly influenced by human factors, and evaluation are often subjective. Constantly tightening conditions for safe operation is necessary to create the main objective quantitative assessment of equipment. The first tracking devices that monitor the parameters for vibration, appeared at the end of 40 -h years. With stationary systems, it becomes possible to prevent damage and to stop the machine until they are completely destroyed, but the precise definition of defective components using analog devices at the time it was impossible to prove.

Keywords: *Preventive maintenance, predictive maintenance, roller bearings, signal spectrum, vibration, diagnostic.*

REFERENCES

- [1] Adamović, Ž.: Pouzdanost mašina, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Zrenjanin, 2007.
- [2] Adamović, Ž.: Tehnička dijagnostika, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Zrenjanin, 2008.
- [3] Ašonja, A., Mikić, D. :The Economic justification of substitution of conventional method of lubrication with systems for automatic lubrication, 10th International Conference „Research and Development in Mechanical Industry” RaDMI 2010, 16 - 19. September 2010, Donji Milanovac, Serbia.
- [4] Barkov A.V., Barkova N.A. Vibracionnaja diagnostika mašin i oborudovanija. Analiz vibracii: Učeb. Posobie.SPb.: SPbGMTU, 2004.156s.
- [5] Barkov A.V., Barkova N.A., Azovcev A.Ю. Monitoring i diagnostika rotornyh mašin po vibracii: Učeb. Posobie. SPb.: Izd-vo SPbGMTU, 2000
- [6] Barkova N.A. Vvedenie v vibroakustičeskiju diagnostiku rotornyh mašin i oborudovanija: Učebnoe posobie. SPb.: Izd. centr SPbGMTU, 2003.
- [7] Barkov A.V., Barkova N.A. "Vibracionnaja diagnostika mašin i oborudovanija. Analiz Vibracii", izd. Izd. centr SPbGMTU, g. SPb, 2004g, 156s, 2004g.
- [8] Skvorcov D.F., Suško A.E., Uspenskiĭ D.A. Vibrodiagnostika 1-ĭ urovenj: Učebnoe posobie. M.: Izd-vo „DIAMEH“, 2005.

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ
ИЗЛУЧЕНИЕМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА**

Колобов Ю.Р.^{1,2}, Вейко В.П.³, Манохин С.С.,^{1,2} Одинцова Г.В.³, Кудряшов С.И.³

¹НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

kolobov@bsu.edu.ru

Для повышения биосовместимости НС титана с биологическими тканями перспективным является модификация поверхности с использованием импульсных лазеров фемтосекундной (ФЛО) и наносекундной (НЛО) длительности. Лазерное облучение обеспечивает меньшее загрязнение по сравнению с другими методами поверхностной обработки, обладает высокой технологичностью, подходит для обработки деталей со сложной поверхностью. Управляемое изменение рельефа поверхности путем проведения лазерного облучения является перспективным направлением повышения остеоинтеграции, поскольку именно нанорельеф поверхности особым образом влияет на поведение различных типов клеток, а именно – способствует повышению биоактивности остеообластов. Контролируемое формирование рельефа на поверхности металлических имплантатов посредством лазерного облучения, и ее влияние на биосовместимость имплантата являлись предметом ряда исследований поверхностной обработки путем лазерного облучения. Однако влияние лазерного облучения на механические свойства титановых сплавов мало изучено. В настоящей работе проведено исследование влияния лазерного облучения на механические свойства субмикроструктурного титана VT1-0.

В работе использовался титан марки VT1-0 технической чистоты (0.01 мас.%Al, 0.004C, 0.003N, 0.143O, 0.0008H, 0.12Fe, 0.002Si) в исходном НС состоянии и после поверхностной модификации фемтосекундным и наносекундным лазерным излучением. СМК состояние с однородной глобулярной структурой со средним размером зерна ~220 нм было получено в прутках $\varnothing 8$ мм с использованием механико – термической обработки путем сочетания радиально-сдвиговой, поперечно - винтовой и сортовой прокаток [1].

Механические испытания на усталость проводили на электродинамический испытательной машине Instron Electropuls 3000 с одновременным исследованием вязкоупругих свойств материала методом динамомеханического анализа (ДМА). Испытания на усталость проводили по схеме консольного изгиба с частотой колебаний 10 Гц при комнатной температуре в симметричном режиме (коэффициент асимметрии цикла $R=-1$) при жестком нагружении (при постоянной амплитуде стрелы прогиба). Размер рабочей части образца для испытаний составлял $0.60 \times 3.0 \times 16.0$ мм³.

Морфологию поверхности и элементный состав обработанных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 600 FEG с полевой эмиссией.

Поверхность исследуемых образцов подвергали воздействию фемтосекундного лазерного облучения (рисунок 1, а,б) и наносекундным (рисунок 1, в,г). Из рисунка видно, что для различной длительности лазерного воздействия характерно формирование упорядоченной структуры с микро- и нанорельефом, в том числе с отчетливым проявлением бороздок, параллельных направлению сканирования. Для фемтосекундного воздействия характерен нанорельеф и наносероховатость, а для наносекундного облучения микрорельеф и микрошероховатость поверхности. Выявлены оптимальные режимы лазерного воздействия

для формирования развитого рельефа (благоприятно влияющего на биосовместимость и остеоинтеграцию титановых имплантов). Режимы лазерной обработки подробно изучены в работе [2,3], где и описана детально формирующаяся при такой обработке структура.

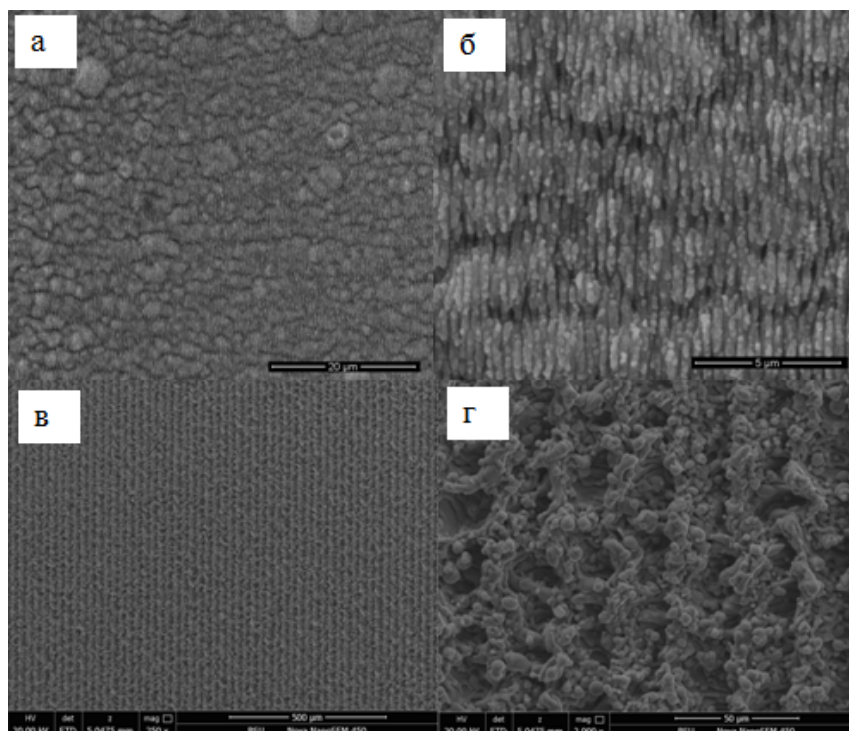


Рис. 3. Морфология поверхности титана VT1-0 после обработки лазерным излучением: а,б. - фемтосекундным; в,г.- наносекундным. РЭМ

Связанные с лазерной модификацией изменения поверхности и приповерхностных слоев, практически не оказывают влияния на такие характеристики исследуемого материала как предел прочности, предел текучести и модуль Юнга, который в первом приближении можно оценить по наклону линейного участка деформационной кривой σ - ϵ . Однако все образцы с лазерной модификацией поверхности показали заметно большую пластичность по сравнению с образцами без обработки лазером.

Для определения предела выносливости по результатам экспериментов были построены зависимости максимального напряжения в цикле (напряжение бралось из кривых циклического упрочнения) от числа циклов до разрушения (диаграмма Вёллера) для пластин титана VT1-0 в исходном состоянии и после обработки поверхности фемтосекундным лазером. Для всей области задаваемых напряжений для одинаковых напряжений образцы после модификации поверхности фемтосекундным лазерным излучением в среднем выдерживают большее количество циклов до разрушения, чем в исходном состоянии без лазерной обработки. Обработка поверхности пластин субмикроструктурного титана VT1-0 толщиной 0,6 мм лазерным излучением фемтосекундной длительности повышает примерно на 10% условный предел выносливости (при базе испытаний 10^6 циклов).

При испытаниях на квазистатическое растяжение пластин СМК титана VT1-0 толщиной 0,5 и 0,2 мм лазерная обработка не влияет на предел текучести и предел прочности, но заметно повышает пластичность.

Таким образом, обработка поверхности титана фемтосекундным лазерным излучением, заключающаяся в образовании рельефа со сложной иерархической структурой, приводит к увеличению предела выносливости при усталостных испытаниях и увеличению пластичности при квазистатических испытаниях на разрыв.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колобов Ю.Р. // Российские нанотехнологии. Нано обзоры. 2009. Т. 4. №11-12. С. 19.
[2] Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Golosov E.V., Goryainov A.A., Kolobov Y.R., Kornieieva K.A., Skomorokhov A.N., Ligachev A.E. // Laser Phys. Lett. 2013. V. 10. P. 045605.
[3] Veiko V.P., Odintsova G. et al. // Opt Express. 2014. V. 22. №20. P. 24342.

Работа поддержана Минобрнауки РФ в рамках базовой и конкурсной части государственного задания ВУЗам № 3.1492.2014/К (в части исследования механических свойств), а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №16-32-50052/16 мол_нр, № 16-32-50051/16 мол_нр (в рамках сравнительного исследования поверхности и фазового состава микроструктур после обработки лазерным облучением различной длительности).

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КРУПНО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В РЕЗУЛЬТАТЕ СТУПЕНЧАТОГО УДАРНО-ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Колобов Ю.Р.^{1,2}, Манохин С.С.^{1,2}, Колобова А.Ю.^{1,3}, Кудымова Ю.Е.^{1,2}, Бетехтин В.И.⁴,
Голышев А.А.¹, Молодец А.М.¹, Андриевский Р.А.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²НИУ «БелГУ», Белгород, Россия

³Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»,
Москва, Россия

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия
anastasiia.misis@gmail.com

Формирование субмикро- и наноструктуры в титане вызывает всё больший интерес в связи с возможностью повышения физико-механических характеристик улучшения коррозионных и биологических свойств этого материала [1]. В этой связи немаловажный интерес имеет и выяснение влияния размера структурных элементов в исходном состоянии на особенности структурно-фазового состава после различных видов статических и динамических интенсивных внешних механических воздействий.

В работе использовался титан марки ВТ1-0 технической чистоты (0.01 мас.%Al, 0.004С, 0.003N, 0.143O, 0.0008H, 0.12Fe, 0.002Si). Из прутков диаметром 6 мм, полученных по комбинированной технологии, включающей поперечно-винтовую прокатку в сочетании с традиционными способами механико-термической обработки и обеспечивающей изготовление образцов со средним размером зерен ~250 нм [2], плотностью $\rho = 4,5026 \pm 0,0007$ г/см³ нарезались диски толщиной около 0.5 мм и отжигались при

температурах в интервале 623–1143 К для формирования исходных структур с различным размером зерен: от нанокристаллического до крупнозернистого.

Ступенчатое ударно-волновое нагружение образцов и их последующее сохранение проводилось с использованием специальной техники сохранения, подробно описанной в [3].

Расчеты давления, скорости деформации, температуры и объема образцов в нагружающем импульсе проводились с использованием уравнения состояния T_i на основе [Ошибка! Залка не определена.]. Было показано, что амплитуда первой ступени сжатия составляет 17 ГПа, максимальная амплитуда – 40 ГПа. При этом, температура достигала 450 ± 10 К, а отношение первоначального объема V к его минимальному значению составляло 1.26. Температура при разгрузке снижалась до 340 К.

Микроструктуру образцов изучали методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии, в том числе в режиме сканирующего электронного пучка (ПЭМ и СПЭМ) на приборе Tecnai G2 F20 S-TWIN при ускоряющем напряжении 200 кВ. Исследование фазового состава проводили методами рентгеноструктурного анализа (РСА). Параметры структуры определяли в сечениях, перпендикулярных к направлению УВВ. Гистограммы распределения зерен по размерам строились для горизонтальных и вертикальных срезов с последующим построением усредненных гистограмм. Для расчетов размеров элементов структуры использовалось программное обеспечение ImageExpertPro 3.0. Ошибки в определении среднего размера зерен указаны для доверительной вероятности 95%.

1. Установлено, что в исходном состоянии, а также после отжига образцов при температуре 350 °С в течение 3 и 92 часов форма зерен близка к равноосной (глобулярной);

2. После УВВ размер зерна начинает уменьшаться по сравнению с размером зерен до УВВ, начиная с образцов со средним размером зерен $d = 400-1000$ нм, доходя при $d \sim 70$ мкм, по сравнению с первоначальным размером, до 200 раз;

3. В образцах после УВВ, начиная с исходного размера зерен $d \sim 500$ нм, в структуре появляются элементы ламелярной формы, характерные для двойниковой структуры (с длиной ламелей порядка 1 мкм и шириной ~ 200 нм) и с увеличением размера зерен в исходной структуре микроструктура становится преимущественно ламелярной и существенно неоднородной.

Измельчение структуры для образца в исходном состоянии после УВВ не наблюдается, и размер зерна ~ 200 нм является в некотором смысле критически предельным. Это совпадает с положением о том, что уменьшение размера структурных элементов при деформационных воздействиях выходит на насыщение [4]. Однако, с другой стороны, данные о деформации титана в условиях низкотемпературного кручения и высокого давления (50 К и 6 ГПа, соответственно) [5] и кручения при высоких давлениях [6] при комнатной температуре свидетельствуют о возможности получения двойниковых структур с размером зерен ~ 30 нм, ~ 70 нм и ~ 150 нм, соответственно. В связи с этим вопросы возможного минимального размера зерна и условий подавления двойникового T_i при разнообразных экстремальных воздействиях остаются пока открытыми.

Интересно отметить также, что структура образцов температуре 350 °С в течение 3 и 92 часов после УВВ оказывается практически квазигомогенной, что может свидетельствовать о протекании деформации за счет зернограницного проскальзывания и возможной реализации сверхпластичности, которая наблюдается в наноматериалах [7]

Исследование фазового анализа методами РСА и микродифракции выявило появление рефлексов ω -фазы. Значения параметров ω -фазы удовлетворительно совпадают с результатами из международной базы данных ICDD.

Регистрация полиморфного превращения $\alpha \rightarrow \omega$ обычно отмечается в титане, подвергнутом статической и динамической мегабарной обработке в интервале давлений 4–25 ГПа [8], т.е. в условиях наших УВВ образцы находились в области существования ω -фазы. Для наших опытов стоит лишь отметить, что рефлексы ω -фазы в образцах после УВВ фиксировались, по данным РСА, не всегда, и это может свидетельствовать о неоднородности напряженного состояния и возможности обратного фазового перехода $\omega \rightarrow \alpha$ после УВВ. В связи с отмеченным, проследить отчетливо закономерности изменения фазового состава в зависимости от начального размера зерна оказалось затруднительным.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Колобов Ю.Р. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. С.69–81
- [2] Иванов М.Б., Пенкин А.В., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Нечаенко Д.А., Божко С.А. // Деформация и разрушение материалов. 2010. В. 9. С. 13.
- [3] Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Колобова А.Ю., Кудымова Ю.А., Голышев А.А., Молодец А.М., Бетехтин В.И., Андриевский Р.А. // Письма ЖТФ. 2016.Т. 42. (принято к печати).
- [4] Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия, 1986. – 224 с.
- [5] Shirooyeh M., Xu J., Langdon T.G. // Mater. Sci. Eng. A. 2014. V. 614. P. 223–231
- [6] Бетехтин В.И., Колобов Ю.Р., Sklenicka V., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В., Dvorak J., Голосов Е.В., Кардашев Б.К., Кузьменко И.Н. // ЖТФ. 2015. Т. 85. В. 1. С. 66–72.
- [7] Андриевский Р.А., Глезер А.М. // УФН. 2009. Т. 179. В. 4. С. 337–358.
- [8] Разорёнов С.В., Савиных А.С., Зарецкий Е.Б., Колобов Ю.Р. // Физика твердого тела. 2005. Т. 47. Вып. 4. С. 639.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда № 151230010 (в части анализа особенностей развития деформации в различных условиях нагружения).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ

Колобова А.Ю.^{1,2}, Рыклина Е.П.², Прокошкин С.Д.², Манохин С.С.^{1,3}, Токмачев М.Г.⁴

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

³Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия

⁴Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия
anastasiia.misis@gmail.com

Никелид титана с термоупругими мартенситными превращениями и термомеханической памятью широко используется в России и ведущих зарубежных странах в качестве функционального материала, обладающего уникальным комплексом свойств. В связи с этим существует необходимость в изучении структуры данного материала с целью управления его свойствами за счет воздействия на структуру путем термической и термомеханической обработки (ТМО). При этом важно установить влияние параметров обработки, в том числе изотермического отжига на размер структурных элементов, а именно

величины субзерен и зерен, а также размера и характера распределения частиц фазы Ti_3Ni_4 , выделяющейся при старении, и влияние этих характеристик на температуры фазовых превращений и параметры функциональных характеристик [1–4].

Известно, что для бинарных нестехиометрических сплавов никелида титана, особенно обогащенных никелем, характерны чувствительность критических температур и последовательности мартенситных превращений $B2 \rightarrow R$ и $B2 \rightarrow B19'$, а также эффектов термомеханической памяти к предшествующей термообработке или ТМО, сочетающей пластическую деформацию и отжиг [5]; это связано с процессами выделения избыточных фаз и их упрочняющим, а также стабилизирующим или дестабилизирующим аустенит воздействием по отношению к мартенситным превращениям [6, 7].

В докладе представлены результаты исследования влияния времени выдержки при изотермическом отжиге на температурные интервалы и последовательность мартенситных превращений и структуру стареющего сплава $Ti-50,7 \text{ ат.}\%Ni$, полученного горячей поперечно-винтовой прокаткой при температуре 850 – 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на калориметре марки «Perkin Elmer» были определены характеристические температуры мартенситных превращений для исследуемого сплава после отжигов длительностью 1, 3, 5, 10 часов при температурах 400°C, 430°C и 450°C. В качестве характеристических определяли температуры, отвечающие эндотермическим и экзотермическим пикам на кривых нагрева–охлаждения, отвечающим максимальной скорости развития обратного и прямого мартенситных превращений соответственно. Анализ изменений температур прямого и обратного мартенситных превращений, построенных по полученным данным, показал, что с увеличением времени выдержки расширяется температурный интервал прямого мартенситного превращения. При этом, температура обратного мартенситного превращения плавно возрастает и достигает максимального значения 40 °С в результате отжига при 430°C в течение 10 часов. Кроме того, при увеличении температуры изотермического отжига наблюдается плавный рост значений температуры обратного мартенситного превращения.

Структурные исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе «Technai G2 F20 S-TWIN» при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для определения среднего размера структурных элементов методом случайных секущих использовали программное обеспечение «ImageScope». Построение гистограмм проводили в программе «MathCad». Представленные результаты электронномикроскопических исследований структуры материала в исходном состоянии и после термообработок позволили выявить закономерности изменения структуры, образования и роста выделяющихся при старении частиц вторичной фазы. Установлено, что в исходном состоянии после горячей поперечно-винтовой прокатки структура состоит из смеси рекристаллизованных зерен и субзерен полигонизованной субструктуры. Также в структуре присутствуют наноразмерные выделения фазы Ti_3Ni_4 и частицы микронного размера фазы Ti_2Ni , образующиеся в процессе неравновесной выплавки (Рис. 1а). В результате отжига при температурах 430 – 450 °С в течение 10 ч в структуре происходит заметный рост частиц фазы Ti_3Ni_4 (Рисунок 1б). При этом размер частиц в теле зерна, на границах и субграницах неодинаков. С использованием рентгеновского дифрактометра Ultima Rigaku IV и специальной температурной приставки «R300» осуществляли съемку в монохроматизированном $Cu-K\alpha$ излучении. Углы съемки (2θ) от 32° до 47° и от 71° до 80° с шагом сканирования 0.02°. Выявлено, что сплав никелида титана, как в исходном состоянии, так и после термообработок, состоит преимущественно из $B2$ -аустенита и R - мартенсита.

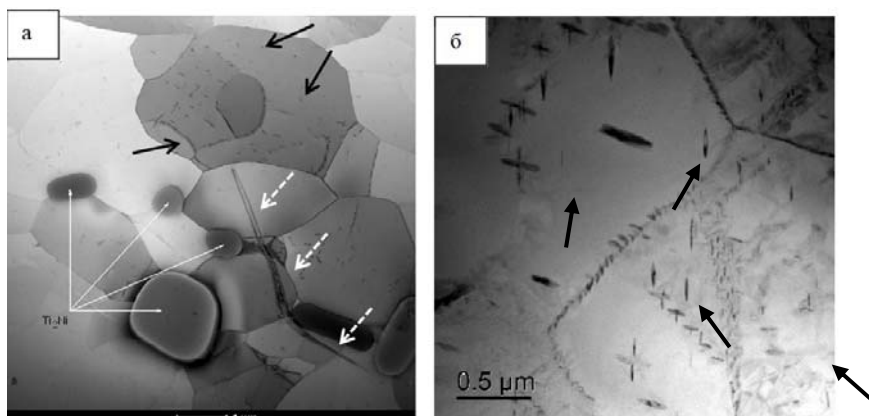


Рис. 1. а) – Микроструктура сплава Ti-50,7 % Ni после горячей поперечно-винтовой прокатки; б) – после отжига при температуре 430 °С в течение 10 часов. Белые стрелки указывают на частицы Ti₂Ni, черные – на частицы фазы Ti₃Ni₄, прерывистая – на кристалл мартенсита

Также в сплаве присутствуют вторичные фазы TiC, Ti₂Ni, Ti₃Ni₄, общее количество которых не превышает 5%. После некоторых режимов регистрируются линии B19'-мартенсита. Результаты рентгенографического анализа прямо показывают, что обратное превращение в исследуемом сплаве после всех обработок протекает непрерывно по схеме B19'→R →B2, в отличие от прямого превращения, четко разделенного на две стадии: B2→R и R→B19'. Указанные особенности мартенситных превращений позволяют использовать наиболее эффективную схему наведения ЭПФ и ОЭПФ – через R-фазу [8, 9].

На основании полученных результатов был определен режим обработки для создания технологии изготовления клипирующего устройства, предназначенного для пережатия кровеносных сосудов во время хирургических операций. На основании экспериментальных данных построены кривые формоизменения устройств с использованием разных термомеханических схем наведения эффектов памяти формы. Выбрана схема, обеспечивающая требуемый температурный интервал восстановления формы клипирующих устройств.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Лихачев В.А., Кузьмин С.Л., Каменцева З.П. Эффект памяти формы. – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1987.
- [2] Пер. с англ. Ред. Займовского В.А. Эффект памяти формы в сплавах. – М., Металлургия, 1979.
- [3] Эффекты памяти формы и их применение в медицине. / Под ред. Монасевича Л.А. - Новосибирск, Наука, Сибирское отд., 1992.
- [4] Shape Memory Materials. Edited by Otsuka K., Wayman C.M. – Cambridge University Press, 1998.
- [5] Пушин В.Г., Кондратьев В.В., Хачин В.Н. Предпереходные явления и мартенситные превращения. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998.
- [6] Журавлев В.Н., Пушин В.Г. Сплавы с термомеханической памятью и их применение в медицине.– Екатеринбург: УрО РАН, 2000.
- [7] Khalil-Allafi J., Eggeler G., Dlouhy A., Schmahl W.W., Somsen Ch. // Materials Science and Engineering. A 378. 2004. P. 148.
- [8] Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Чернавина А.А., Перевощикова Н.Н. // Журнал функциональных материалов. 2008. Т. 2. №2. С. 60.
- [9] Ryklina E.P., Shirokov A.V., Vachiyan K.A. // MTM journal. 2012. V.8. P. 26.

**АКТИВИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ
ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ДМСО**

Кузьмин С.М.¹, Чуловская С.А.¹, Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

E-mail: vip@isc-ras.ru

²Костромской государственной университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

Порфирины и материалы на их основе привлекают значительное внимание исследователей благодаря перспективным химическим свойствам и потенциальным технологическим применениям. Пленочные материалы на основе порфиринов обладают полупроводниковыми свойствами, при этом молекулы порфирина в составе пленок сохраняют способность к специфическому взаимодействию. Такое сочетание свойств позволяет применять материалы на основе порфиринов в качестве эффективных катализаторов [1], активного элемента сенсорных устройств [2], при создании органических транзисторов [3], светоизлучающих диодов [4], нелинейно-оптических преобразователей [5], электрохромных устройств [6]. Применение порфиринов, фталоцианинов и проводящих полимеров на их основе в качестве компонентов фотовольтаических элементов [7] привлекательно для коммерческого использования благодаря простоте технологии изготовления, низкой стоимости, малому весу, высокой работоспособности при малом уровне освещенности, возможности изготовления гибких элементов.

Электрохимические подходы к формированию пленочных материалов просты с технической точки зрения и, в то же время, позволяют:

- управлять процессом нанесения пленки, варьируя потенциал рабочего электрода или режим его изменения с течением времени;
- контролировать процесс нанесения пленки путем мониторинга прошедшего заряда или применения электрохимических методов исследования поверхности;
- формировать на твердой подложке (поверхности рабочего электрода) материалы различных типов.

В настоящей работе разрабатывается метод активированного электрохимического осаждения полипорфириновых пленок из растворов ДМСО. В качестве активирующего воздействия впервые применено насыщение раствора кислородом. Электрохимическое осаждение пленок фенилпорфиринов проводили при циклировании потенциала в диапазоне $-1.6 \div +0.8$ относительно насыщенного каломельного электрода.

При насыщении растворов порфиринов кислородом на циклических вольтамперограммах наблюдается интенсивный необратимый пик одноэлектронного электровосстановления кислорода до супероксид анион-радикала: $(O_2^{\bullet -})$: $O_2 + e \rightarrow O_2^{\bullet -}$. Анион-радикал $O_2^{\bullet -}$ стабилен в исследуемом растворителе, тем не менее, в присутствии порфиринов пик электровосстановления O_2 необратим, что указывает на протекание химической реакции между $O_2^{\bullet -}$ и порфирином. В деаэрированных растворах ДМСО формирование пленки затруднено [8], в то время как циклирование потенциала в насыщенных кислородом растворах приводит к изменению ЦВА кривых с течением времени и формированию на поверхности электрода нерастворимой пленки.

Метод активированного электрохимического осаждения успешно применен для получения пленок:

- | | | |
|-----|--|---|
| (1) | 2H-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина | (H ₂ T(4OHPh)P); |
| (2) | 2H-5,10,15,20-тетракис(4-аминофенил)порфирина | (H ₂ T(4NH ₂ Ph)P); |
| (3) | Zn-5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина | (ZnT(4OHPh)P). |

В процессе осаждения пленки чередовали этапы циклирования потенциала в дегазированном растворе и насыщенном кислородом растворе. При этом происходит постепенное изменение вида ЦВА кривых, связанное с формированием на поверхности рабочего электрода не растворимой в ДМСО полипорфириновой пленки (рис. 1). Пленка имеет золотистый оттенок и не растворима в воде, спирте, дихлорметане.

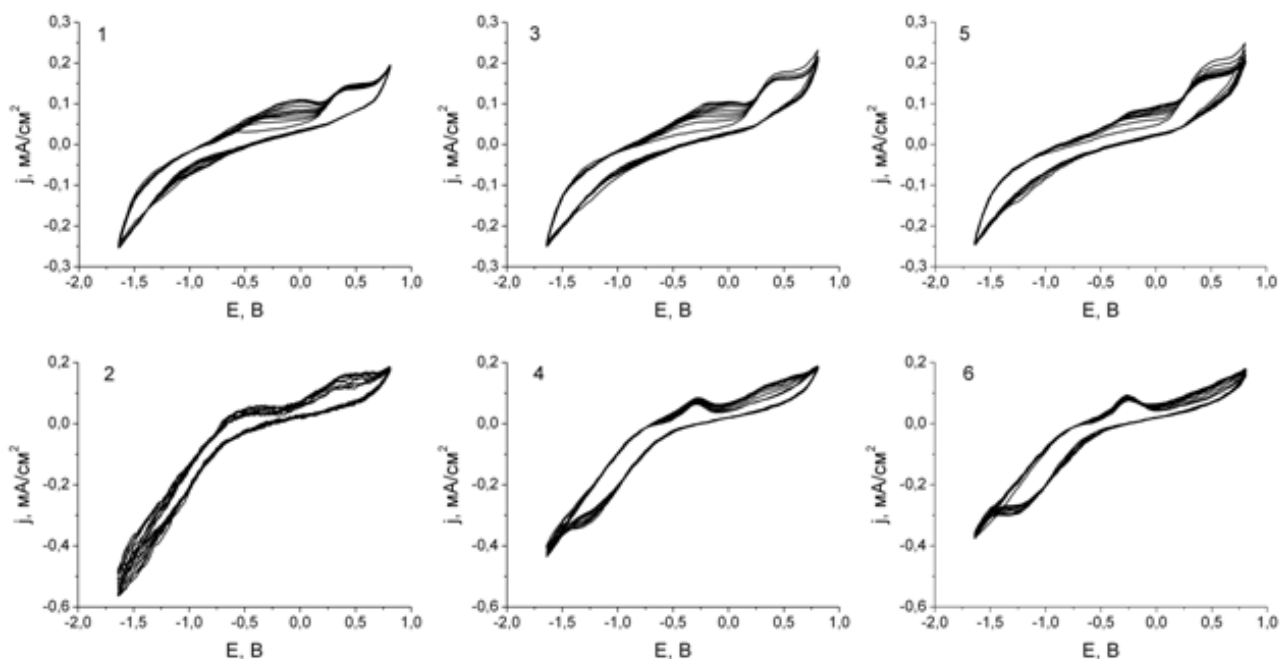


Рис. 1. ЦВА при осаждении пленки из 1,5 мМ раствора ZnT(4OHPh)P в ДМСО.

1, 3, 5 – циклирование в дегазированном растворе ДМСО. 2, 4, 6 - в растворе ДМСО, насыщенном кислородом. Скорость сканирования потенциал 0.02 В/с.

Морфология изученных пленок изучена методами атомно-силовой микроскопии (рис. 2). Пленки, осажденные из ДМСО, имеют низкую шероховатость. Для H₂T(4OHPh)P структуру частиц, из которых сформирована поверхность, не удастся различить при имеющемся уровне разрешения. В случае H₂T(4NH₂Ph)P и ZnT(4OHPh)P поверхности сформированы из округлых глобул. Размер глобул зависит от функционального заместителя. Сопоставление ИК спектров полученных пленок и исходных порфиринов позволяет определить механизм формирования пленки [8] при активированном супероксид анион-радикалом электрохимическом осаждении.

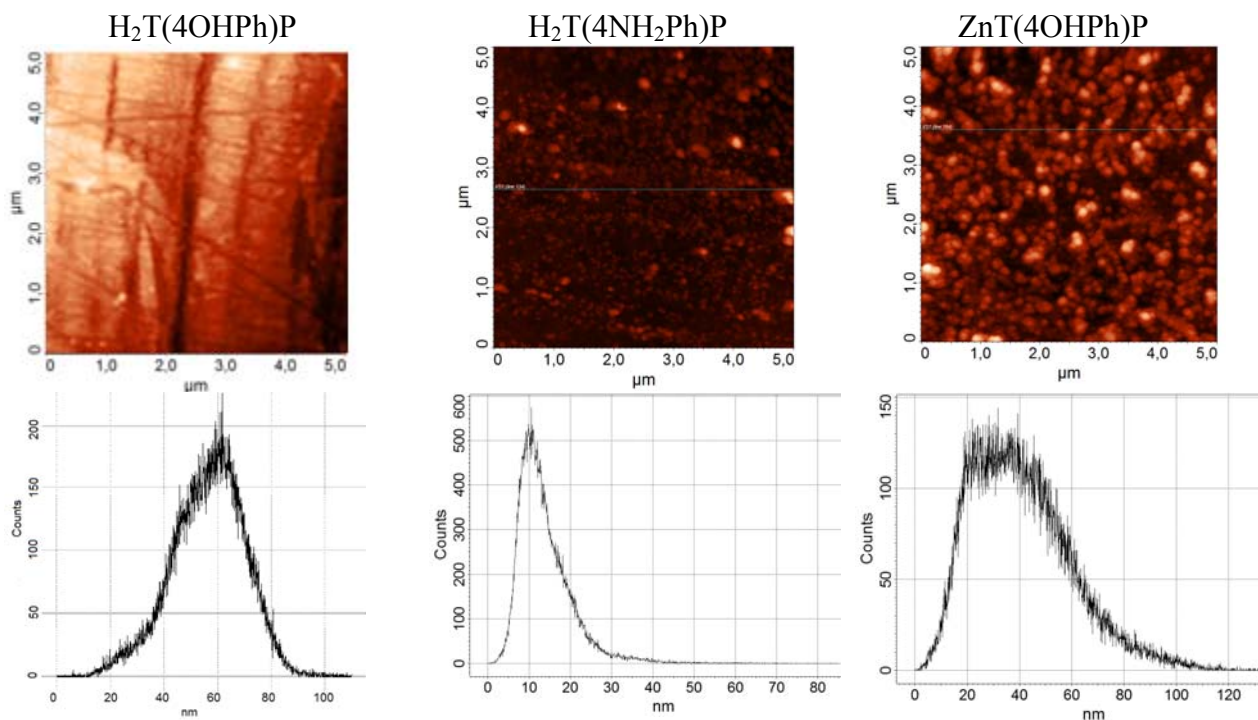


Рис. 2. Морфология и распределение высот поверхности изучаемых пленок.

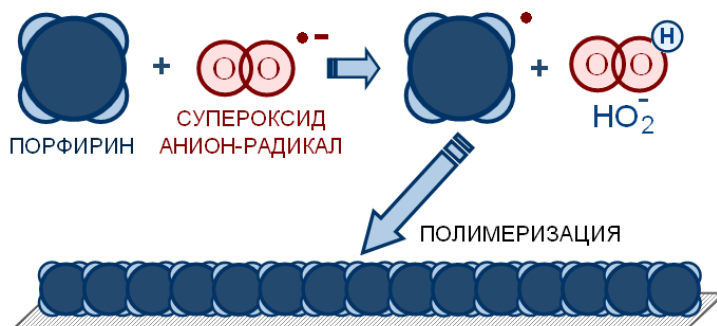


Рис. 3. Схема активированного супероксид анион-радикалом электрохимического осаждения полипорфириновой пленки.

ЛИТЕРАТУРА

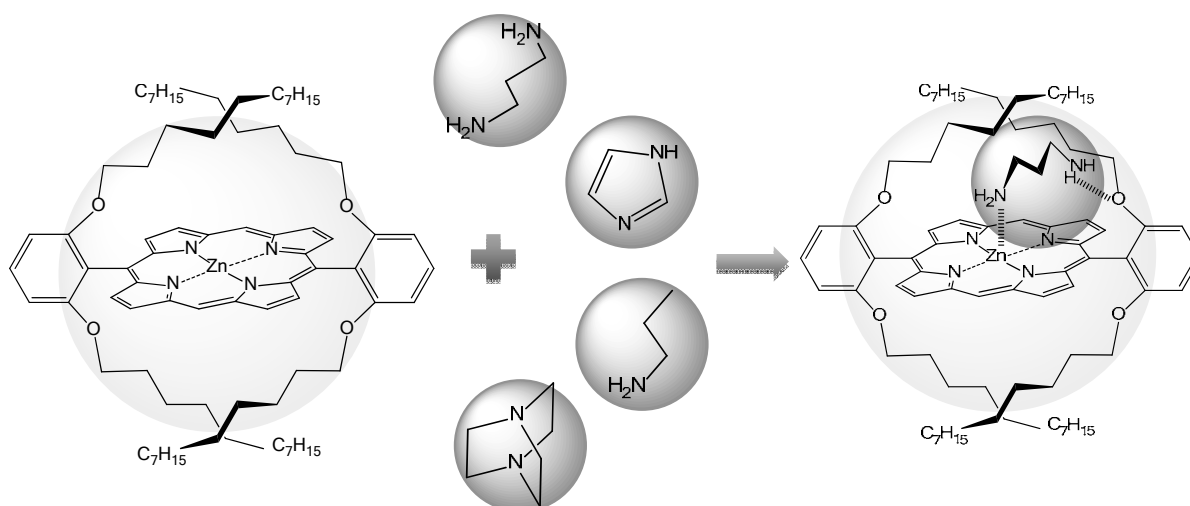
- [1] Chehg N., Kemna C., Goubert-Renaudin S., Wieckowski A. // *Electrocatal.* 2012. V. 3. P. 238.
- [2] Paske A.C., Gunsch M.J., O'Donnell J.L. // *ECS Transactions.* 2011. V. 35. P. 29.
- [3] Hoang M.H., Cho D.H., Lee S.J. // *Synthetic Metals.* 2012. V. 162. P. 419.
- [4] Zhou J., Liu Q., Feng W., Sun Y., Li F. // *Chem. Rev.* 2015. V. 115. P. 395.
- [5] El-Nahass M.M., Farag A.A.M., El-Metwally M., Abu-Samaha F.S.H., Eles E. // *Synthetic Metals.* 2014. V. 195. P. 110.
- [6] Gervaldo M., Funes M., Durantini J., Fernandez L., Fungo F., Otero L. // *Electrochimica Acta.* 2010. V. 55. P. 1948.
- [7] Walter M.G., Rudine A.B., Wamser C.C. // *J. Porphyrins Phthalocyanines.* 2010. V. 14. P. 759.
- [8] Chulovskaya S.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. // *Macroheterocycles.* 2015. V. 8. № 3. P. 259.

ОДНО- И ДВУХТОЧЕЧНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ZN[5,15-(ДИ-2,6-ДОДЕЦИЛОКСИФЕНИЛ)]ПОРФИРИНОМ

**Мальцева О.В., Лазовский Д.А., Ходов И.А., Мамардашвили Г.М.,
Мамардашвили Н.Ж.**

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,
ovt@isc-ras.ru

Целью настоящей работы является исследование распознавательной способности молекулярного лиганда Zn-5,15-ди-(2,6-дидодецилоксифенил)порфирина (ZnP1) по отношению к различным органическим лигандам. Процессы комплексообразования ZnP1 с имидазолом, 1,3-диаминпропаном, 1-аминпропаном и диазабицикло[2,2,2]октаном были изучены методом спектрофотометрического титрования, ЯМР-спектроскопии и квантово-химических расчётов.



Наличие додецилоксизаместителей по обе стороны порфиринового макроцикла в орто-положениях двух диаметральных фенильных колец может, как повышать связывающую способность порфирина Zn(II) по отношению к малым органическим лигандам (аминам, имидазолу), так и препятствовать процессу его взаимодействия с более объемными лигандами, например, такими как 1,4-диазабицикло[2,2,2]октан.

Таблица 1.

Константы устойчивости (K_{ass}) аксиальных комплексов ZnP1 и ZnP2 с органическими лигандами в толуоле.

L	ZnP	ZnP1	ZnP2*
имидазол		14000	8200
пропиламин		17200	3800
пропилдиамин		52200	3600
DABCO		11000	167000

* Zn-5,15-(дифенил)порфирин [1]

Как показали квантово-химические расчёты, проведённые методом DFT, хорошее геометрическое соответствие размера внутримолекулярной полости размеру аксиального лиганда, обеспечивающее наиболее прочное связывание и алкильных аминов, и имидазола, достигается благодаря способности этой полости подстраиваться под размер молекулы, координирующейся на катионе цинка. Наиболее же прочные комплексы Zn-5,15-(ди-2,6-додецилоксифенил)порфирина образует с пропилдиамином, когда лиганд не только встраивается во внутримолекулярную полость, но и образует с её стенками – боковыми заместителями дополнительные водородные связи.

Для подтверждения данного предположения был разработан подход в двумерной ЯМР спектроскопии. Эксперименты псевдодвумерной диффузионно-упорядоченной спектроскопии DOSY подтвердили комплексообразование исследуемых соединений. В дополнении к этому, ZnP1 и его комплексы с лигандами были полностью охарактеризованы при помощи двумерной корреляционной спектроскопии (2D COSY), что позволило определить принадлежность сигналов в одномерном ЯМР эксперименте к характеристическим группам исследуемого соединения.

Результаты анализа данных ЯМР спектроскопии хорошо согласуются с экспериментальными данными спектрофотометрического титрования и структурами, полученными из квантово-химических расчетов.

Исследования процессов аксиальной координации органических оснований различной природы на алкоксифенилзамещённых порфиринах может дать научную основу для достижения более эффективного и долгоживущего разделения зарядов в надмолекулярных донорно-акцепторных комплексах, для выявления перспектив повышения эффективности и производительности DSSCs.

ЛИТЕРАТУРА

[1] О.М. Куликова, Н.Ж. Мамардашвили // Тез. XII Международной конференции «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12,) 2016 г., Иваново, с.58.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда № 14-13-00232.

ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ АКСИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn-ПОРФИРИНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Мамардашвили Г.М.¹, Симонова О.Р.¹, Койфман О.И.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,

Иваново, Россия, E-mail: gmm@isc-ras.ru

²Институт химии макрогетероциклических соединений, Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Аксиальная координация дополнительных лигандов на порфиринах металлов лежит в основе важнейших биологических функций природных порфиринов и обуславливает практически полезные каталитические, электрохимические, сенсорные, рецепторные и т.д. свойства синтетических порфиринов. Порфириновый рецептор в таких молекулярных устройствах может выполнять роль детектора или транспортного средства для обнаружения

и/или направленного переноса обратимо связанного субстрата определенного типа. В свою очередь, исследование процессов селективной доставки лекарственных средств до мест их функционирования требует разработку эффективных способов разрушения рассматриваемых комплексов «рецептор-субстрат» с целью регенерации сохраняющего свою биологическую активность субстрата. Одним из способов достижения данной цели является протолитическая диссоциация аксиальных комплексов порфиринов металлов с субстратами различной природы. В представленной работе нами исследованы процессы образования аксиальных комплексов Zn-(тетрафенил)порфирина (ZnP(1)) и Zn-[5,15-(ди-2,6-додецилоксибензил)]-порфирина (ZnP(2)) с моно- и би-дентатными органическими лигандами L1-L2 с одной (донорно-акцепторной) и двумя (донорно-акцепторной и водородной) связями и процессы протолитической диссоциации этих комплексов под действием трифторуксусной кислоты.

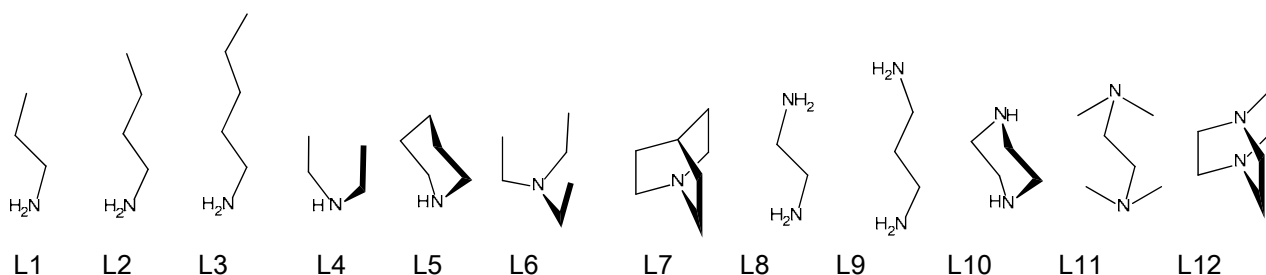
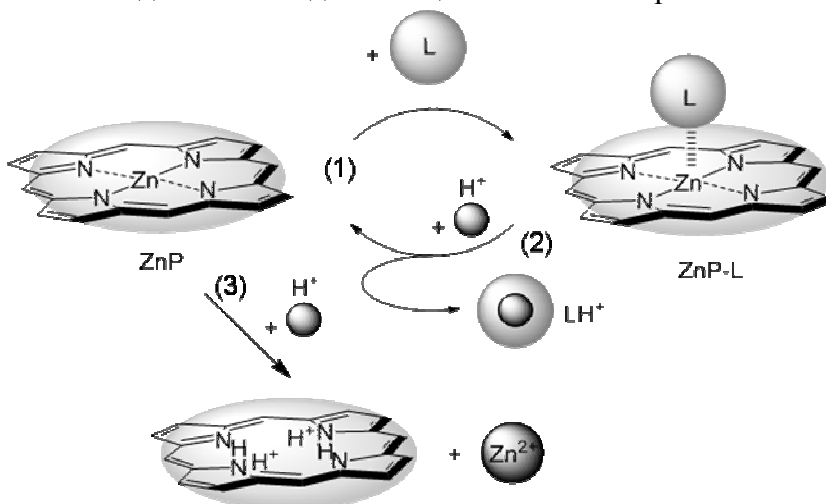


Таблица 1.

Константы образования (K_{ass}) и протолитической диссоциации супрамолекулярных комплексов порфиринов цинка под действием трифторуксусной кислоты при 25°C.

	pK_{HB}^{+a}	K_{ass}	$K_{dis.} = I / K_{ass}$	$K_{dis.}^{H^+}$		pK_{HB}^{+a}	K_{ass}	$K_{dis.} = I / K_{ass}$	$K_{dis.}^{H^+}$
ZnP(1)									
L1	10.7	28800	0.000035	0.000041	L7	11.1	129000	0.0000078	0.0000092
L2	10.6	26400	0.000038	0.000044	L8	10.1;7.0	21000	0.000048	0.000091
L3	10.7	24700	0.000040	0.000049	L9	10,5;7.2	26000	0.000038	0.000079
L4	10.7	68400	0.000015	0.000021	L10	10.1;7.0	2300	0.00044	0.00094
L5	11.2	82000	0.000012	0.000019	L11	9.8; 5.6	80000	0.000013	0.00017
L6	10.9	8400	0.00012	0.00039	L12	8.8, 3.0	190000	0.0000053	0.0000058
ZnP(2) ^o									
L2	10.6	7200	0.00014	0.00033	L9	10,5;7.2	52200	0.000019	0.000024

^a – в воде, ^o – [1]

Процессы аксиальной координации и протолитической диссоциации были исследованы методом спектрофотометрического титрования (рис.1, 2). Рассчитанные и литературные константы образования и распада аксиальных комплексов, а также константы их протолитической диссоциации обобщены в таблице 1.

В докладе обсуждаются возможные причины существенных отличий констант устойчивости аксиальных порфириновых комплексов (K_{ass}) с первичными, вторичными и третичными ациклическими и циклическими алифатическими моно- и диаминами.

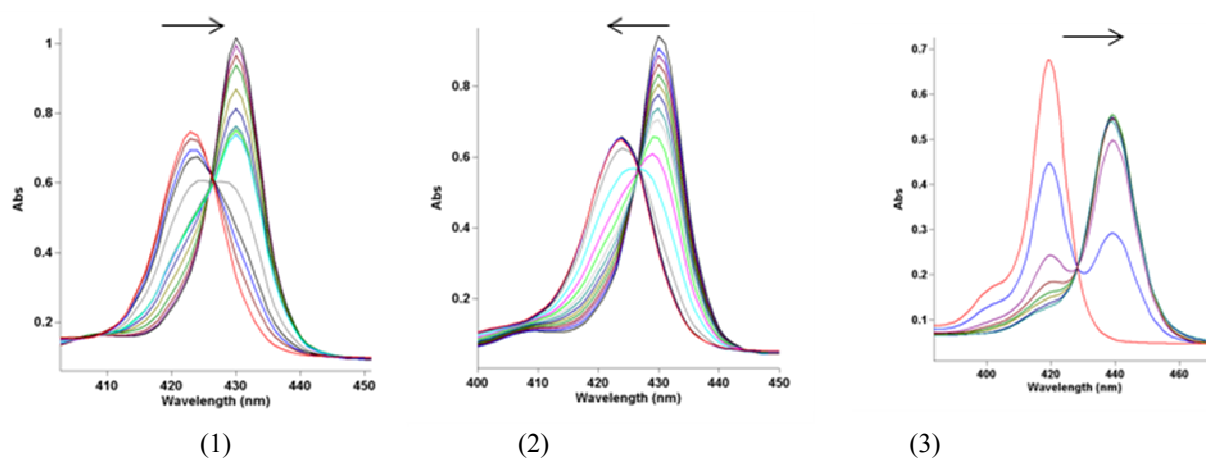


Рис.1. Характерные изменения в UV-vis-спектрах при равновесиях (1), (2) и реакции (3) (ZnP(1)-L12-толуол).

Определены концентрационные интервалы трифторуксусной кислоты, при которых заканчивается стадия обратимой диссоциации комплексов Zn-порфирин – органическое основание и начинается стадия необратимого разрушения самого металлопорфина. Рассмотрены отличительные особенности процессов протолитической диссоциации аксиальных комплексов порфиринов цинка имеющих один или два центра связывания с органическими лигандами различной природы.

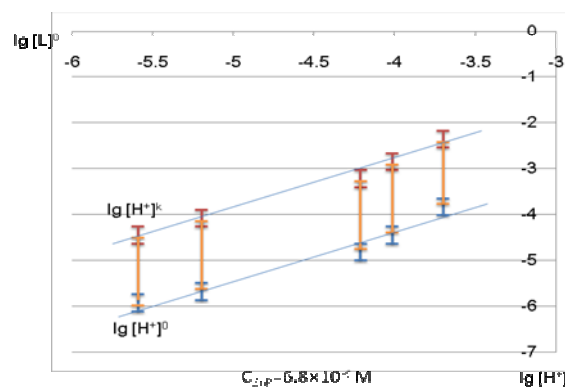


Рис. 2. Зависимость концентрационных интервалов $[H^+]$ диссоциации комплекса ZnP(1)-L12 от общей избыточной концентрации $[L]$.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Лазовский Д.А., Мальцева О.В, Мамардашвили Г.М. // Тез. докл. на XII Межд.конф. «Синтез и применение порфиринов и их аналогов» (ICPC-12), Иваново, 2016, С.136.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №14-13-00232.

**FLIGHT SIMULATOR: DEFINITION, HISTORY, APPLICATIONS, DESIGN,
DYNAMIC MODELING AND CONTROL**

Nataša A. Kablar
Lola Institute, Belgrade, Serbia

Summary: In this paper we present definition of flight simulator, and its possibility of design as serial or parallel robot manipulator. Robot manipulators have forward and inverse kinematics, and we state some differences, and advantages and disadvantages of using serial or parallel mechanism. We state history details, and name applications of Stewart platform. Whether flight simulator is designed as robot arm or stewart platform, we present basic concepts in modelling as Newton Euler approach, Lagrange approach, screw theory, virtual work approach or other. For the physical implementation of flight simulator herein whether it is Stewart platform or robot arm we present approach of using dynamical model on which we apply PID control law, and we present simulation results for the solution as Stewart platform.

Keywords: *slight simulator, design, control, robotics.*

REFERENCES

- [1] D.W. Repperger, "A Study of Supermaneuverable Flight Trajectories Through Motion Field Simulation of a Centrifuge Simulator", Report - Armstrong Laboratory, Air Force, Wright-Patterson AFB OH, June 1992.
- [2] N. Kablar, and V. Kvirgic, Mathematical Model and Control of Stewart Platform, International Conference on Production Engineering, Kopaonik, September 2013.
- [3] Foltyn, R. W. et al. 1987, "Development of Innovative Air Combat Measures of Merit for Supermaneuverable Fighters," AFWAL-TR-87.3073. October.
- [4] Stewart, D. (1965). A Platform with Six Degrees of Freedom, *Proceedings of the Institute of Mechanical Engineering*, Vol. 180, Part 1, No. 5, pp. (371-386)
- [5] Merlet, J.P. (1999). *Parallel Robots*, Kluwer Academic Publishers.
- [6] Hunt, K.H. (1983). Structural kinematics of in-parallel-actuated robot-arms, *ASME J. Mech., Trans. Automat. Des.*, Vol. 105, No. 4, (December 1983), pp. (705-712), ISSN 0738-0666
- [7] Niesing, B. (2001). Medical Engineering, *Fraunhofer Magazine*, Vol. 2
- [8] Merlet, J.P. (Ed(s).). (2006). *Parallel Robots*, Springer, ISBN-10 1-4020-4133-0, Netherlands.
- [9] Bonev, I. A., & Ryu, J. A. (2000). New method for solving the direct kinematics of general 6-6 Stewart platforms using three linear extra sensors. *Mechanism and Machine Theory*, 35, pp. (423-436)
- [10] Merlet, J. P. (2004). Solving the forward kinematics of a Gough-type parallel manipulator with internal analysis. *International Journal of Robotics Research*, 23(3), pp. (221- 235)
- [11] Harib , K.; Srinivasan, K. (2003). Kinematic and dynamic analysis of Stewart platform-based machine tool structures, *Robotica*, 21(5), pp. (541-554)
- [12] Dasgupta, B. & Mruthyunjaya, T. S. (1998). Closed-Form Dynamic Equations Of The General Stewart Platform Through The Newton-Euler. *Mechanism and Machine Theory*, 33 (7), pp. (993-1012)
- [13] Khalil W, Ibrahim O. (2007). General solution for the dynamic modelling of parallel robots. *Journal Intell Robot Systems*, 49, pp. (19-37).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА

Мамедова Г.А.

Нахчыванское Отделение Национальной Академии Наук Азербайджана Институт Природных Ресурсов, г. Нахчыван, Азербайджан, chinashka89@yahoo.com

Характерной особенностью всех цеолитов является присутствие воды во внутрикристаллических каналах как в виде обособленных молекул, занимающих фиксированное положение в решетке, так и в виде ассоциатов. В одних цеолитах внутрикристаллическая или цеолитная вода может быть постепенно и обратимо удалена при нагревании без разрушения структуры их кремнеалюмоокислородного каркаса, а в других (как в природных, так и синтетических цеолитах) дегидратация сопровождается структурными изменениями решетки. Значительная подвижность молекул воды обеспечивает возможность ионного обмена и обратимой дегидратации.

Актуальность исследования определяется тем, что на его основе возможно более глубокое понимание физико-химических механизмов процессов взаимодействия цеолитов с водой [1-4]. Кроме важности такого исследования для развития фундаментальной науки о взаимодействиях в гетерогенных системах "твердое тело - флюид", актуальность работы обусловлена также огромным значением процессов, связанных с применением цеолитов в народном хозяйстве. При этом для большинства таких процессов обязательной стадией является дегидратация цеолитов.

Исходный природный минерал и продукты после дегидратации анализировали рентгенофазовым (2D PHASER «Bruker» (Cu, K_{α} , 2θ , 20-80 град)), дериватографическим (пирометре НТР-75), элементным (Oxford Science) и ИК-спектроскопическими («Nicolette IS-10») методами анализа.

Термогравиметрический метод анализа природного цеолита устанавливает область дегидратации, количество воды и термостабильность. На рисунке 1 и 2 представлены кривые ДТА (дифференциально-термический анализ) и ТГ (термогравиметрический анализ) соответственно.

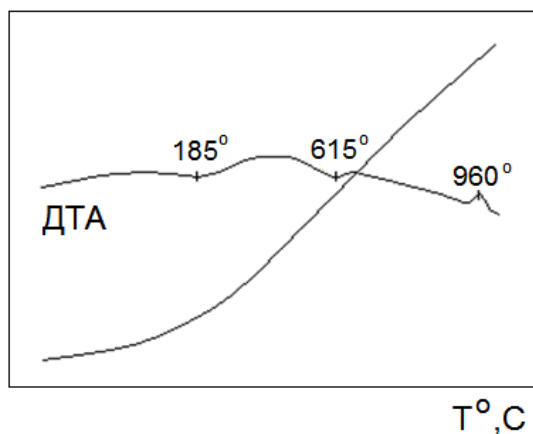


Рис. 1. Кривая ДТА природного образца цеолита

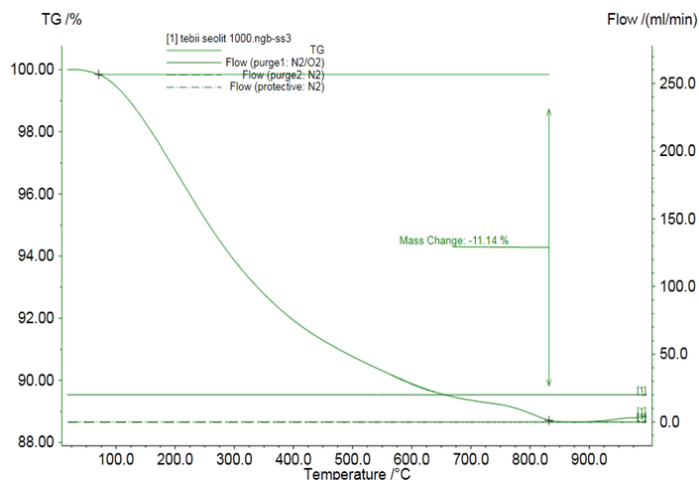


Рис. 2. Кривая ТГ природного образца цеолита

Как видно из рисунка 1 кривая ДТА природного цеолита характеризуется двумя эндотермическими эффектами. Дегидратация морденита происходит в двух стадиях и в интервале 120 -650⁰С. При этих стадиях потеря в массе составляет 11,14 %. Первый эндотермический эффект с максимумом 185⁰С соответствует уходу молекул воды, которые находятся в пустотах структуры, а второй эндотермический эффект с максимумом 615⁰С относится к дегидратации кристаллизационной воды, находящейся в структуре морденита.

Полная дегидратация природного цеолита морденита заканчивается при 615⁰С. Как видно из рентгенографического анализа структура природного цеолита стабильна до 960⁰С, то есть природный цеолит Нахчывана стабилен при высоких температурах. При поднятии температуры выше 960⁰С, как показал рентгенографический анализ, структура природного цеолита разрушается. В результате термической обработки в продукте реакции присутствуют кварц и в небольшом количестве анортит. Цеолит Нахчывана относится к стабильным минералам, так как после дегидратации структура каркаса не меняется, согласно рентгенофазовому и ИК-спектроскопическому анализам.

Точный расчет равновесия воды в цеолите невозможен из-за большого числа неизвестных параметров взаимодействия вода – цеолит. Расчет становится возможным после принятия упрощений в модели дегидратации: все позиции молекул воды эквивалентны.

На основе результатов термогравиметрического анализа (по кривой TG) были рассчитаны термодинамические параметры потери кристаллизационной воды при различных температурах (таблица 1).

Таблица 1.

Термодинамические параметры потери кристаллизационной воды при различных температурах.

Потеря массы, мг	T, К	ΔG , кДж/моль	ΔH , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К
12,51	423	- 400,47	- 205,89	460
21,53	473	- 472,54	- 244,48	517
50,54	573	- 472,54	- 735,87	1280
25,42	673	- 1645,14	- 824,08	1220
48,38	773	- 1696,28	- 848,14	1097

При дегидратации в температурном диапазоне от 300 до 500⁰С полностью исчезают мостиковые гидроксильные группы О-Н.

Из проделанной работы по изучению природного цеолита Нахчывана методом термического анализа, можно сделать следующий вывод: при дегидратации цеолита Нахчывана уход молекул воды сопровождается плавным изменением его структуры. В этом случае можно говорить о регулярной дегидратации. Регулярная зависимость содержания воды, в цеолите Нахчывана, от температуры дает возможность на новой основе исследовать дегидратацию цеолитов методами термического анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kiseleva I. A., Ogorodova L. P. and other. International conference «Patterns of evolution of the Earth's crust». 1996. St. Petersburg. P. 204.
- [2] Jhonson M., Oconnor D., Barnes P. // Journal Phys. Chem. 2003. V. 107. P. 942–951.
- [3] Bandiera J., Naccashe C. // Apple Catal. 1991. V. 69. P. 139-148.
- [4] Юрков В.В., Ланкин С.В., Мельникова М.А. // Вестн. Амур НЦ ДВО РАН. 2002. № 3. С. 29-32.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С АКРИЛАМИДОМ НА ЖЕЛЕЗНОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ

Маргарян К.С.¹, Саркисян А.С.¹, Саргисян С.А.²

¹Ереванский государственный медицинский университет им. Мхитара Гераци, Ереван, Армения

²Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения
artsar86@mail.ru

Поиск и разработка материалов предназначенных для медицины, особенно для контакта с живыми тканями и биологическими средами организма, весьма актуально. Первостепенное значение при этом имеет структура и поверхность материала, а также биосовместимость и антимикробная активность [1, 2].

Проблема создания и исследования новых физиологически активных, особенно биodeградируемых синтетических полимеров остается актуальной. С целью создания новых полимеров и полимерных покрытий нами электрохимическим методом на чистом железном и медном электродах синтезированы и исследованы полимерные покрытия на основе 1-винилимидазола (ВИМ) и акриламида (АА).

Выбор исходных мономеров обусловлен, с одной стороны, биологической активностью соединений, содержащих 1-винилимидазол [3], а с другой стороны полимерные продукты на основе АА обладающими коагулянтными свойствами [4].

Для получения качественных покрытий важное значение имеет природа и состояние покрываемой поверхности и выбор иницирующей системы. Электрохимическое восстановление солей арилдиазония оказалось весьма удобным методом генерирования свободных радикалов, обладающих высокой реакционной способностью.

Нами в настоящей работе изучены возможности электросинтеза полимерных покрытий на основе выше указанных мономеров в водных и водно-этанольных растворах на чисто железном и медном электродах, в присутствии солей арилдиазония общей формулы $p - RC_6H_4N_2^+BF_4^- (R = H, CH_3)$. Электрополимеризация проводилась в неразделенной стеклянной ячейке в гальваностатическом ($j=1-15 \text{ mA/cm}^2$) и потенциостатическом режимах электролиза.

Акту иницирования и роста полимерных цепей предшествует адсорбция нейтральных молекул мономеров и электроактивного вещества, на что указывают поляризационные и адсорбционные измерения [5, 6].

Вслед за образованием на электроде адсорбированного активного аддукта в зависимости от природы мономера и других факторов, возможны различные пути продолжения реакции. В одних случаях рост цепи происходит на поверхности электрода, т.е. процесс, скорее всего гетерогенный. Если энергия связи с электродом не очень велика, происходит срыв цепи в раствор, где продолжается ее рост. В этом случае пленка образуется при осаждении из раствора.

При увеличении плотности тока до $10-12 \text{ mA/cm}^2$ удельная масса покрытий возрастают (рис. 1), а при дальнейшем увеличении ($j>10-12 \text{ mA/cm}^2$) она почти не меняется, при этом ухудшается качества покрытий из-за наплывов. При увеличении плотности тока на катоде усиливается процесс выделения водорода при частичном электролизе воды, который опять ухудшает качество покрытий.

Высокая степень конверсии мономеров наблюдается на медном электроде (рис., кр. 2), который наблюдали и авторы [7], при изучении электровосстановления солей арилдиазония на различных металлах.

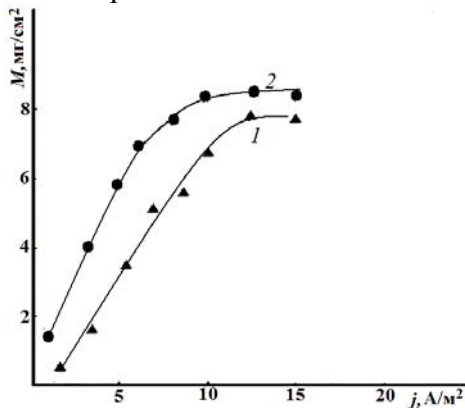
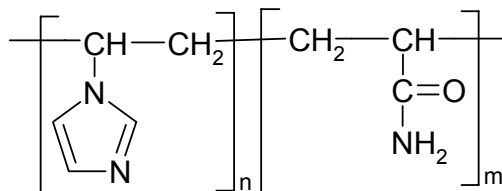


Рис. 1. Зависимость удельной массы полимерного покрытия на основе ВИМ и АА от плотности тока на железном (1) и медном электроде (2).

колебания имидазольного кольца 1070, 1275, 1410, 1540 cm^{-1} – скелетное колебания гетерокольца [8, 9], а также $-CO-NH_2$ (1668 cm^{-1}) АА. Исчезновение полосы поглощения винильной группы при 1650 cm^{-1} свидетельствует о протекании сополимеризации за счет раскрытия двойных связей. По всей вероятности на поверхности электродов образуются полимерный продукт имеющий следующее строение:



Специально проведенные опыты показывают, что чисто железные электроды покрытые сополимером на основе ВИМ и АА в опытах *in vitro* начинается растворяться на 22-е сутки (помутнение раствора в коричневый цвет иона железа). По сравнению с другими сополимерами АА, биодеструкция синтезированного нами сополимера происходит более медленно, что предпочтительно.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Roman J. S. // Mat 5th Eur. Polym. Federation Symp. of Polymeric Materials. Basel, Switzerland. October 9-12, 1994. P. 171-173.
- [2] Hooker H. // Mat 5th Eur. Polym. Federation Symp. of Polymeric Materials. Basel, Switzerland, October 9-12, 1994. P. 149-152
- [3] Саргисян С.А., Маргарян К.С., Саркисян А.С. // Хим. ж. Арм. 2012. V. 65. Is. 1. С. 126-131.
- [4] Мячина Т.Ф., Конькова Т.В., Коржов С.А. и др. // ДАН. 2010. Т. 431. № 1. С. 50-51.
- [5] Саргисян С.А., Маргарян К.С., Манукян Ш.М. // Ученые записки ЕГУ. 2006. № 3. С. 62-66.
- [6] Саргисян С.А., Смбатян А.Г., Маргарян К.С. // Электрохимия. 1997. Т. 33. № 1. С. 108-110
- [7] Ковальчук Е.П., Ганущак И.И., Копылец В.И., Крупак И.Н., Обущак Н.Д. // ЖОХ. 1982. Т. 52. № 11. С. 2540-2543.
- [8] Cordes M.M., Walter J.L. // Spectrochim. Acta. 1968. V. 24 A. № 9. P. 1421-1435
- [9] Домнина Е.С., Скворцова Т.Т., Глазкова Н.П., Чипонина Н.Н. и др. // ЖОХ. 1974. Т. 46. Вып. 1. С. 168-171.

**КРЕМНЕЗЁМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УНИТИОЛОМ И
МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ As(III)**

Оробьёва А.С., Дидух С.Л., Лосев В.Н., Метелица С.И.
Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия
orobyeva@mail.ru

В настоящее время одной из серьёзных экологических проблем является антропогенное загрязнение окружающей среды соединениями металлов и металлоидов, многие из которых являются токсичными. Соединения мышьяка входят в группу особо опасных загрязнителей, которые токсичны для живых организмов [1]. Они негативно влияют на продуцирование биомассы растений, здоровье животных и человека, вызывая отравление организма [2].

Соединения мышьяка могут поступать в окружающую среду при переработке золотоносных и полиметаллических руд, при сжигании растительного топлива, использовании мышьяксодержащих пестицидов. Дальнейшая миграция мышьяка в окружающей среде определяется свойствами почв, природных вод, а также климатическими и геологическими особенностями территории загрязнения. Мышьяк может присутствовать в окружающей среде в виде соединений в различных степенях окисления и активно вовлекаться в окислительно-восстановительные взаимодействия [3]. Соединения As(III) в 25–60 раз токсичнее, чем As(V), т.к. они способны связываться с тиольными (сульфгидрильными) группами – SH цистеина и метионина в составе белков-ферментов, блокируя их работу [4]. Точное определение токсичности природных объектов по мышьяку в связи с этим затрудняется ввиду того, что формы мышьяка достаточно легко могут переходить одна в другую; это происходит вследствие микробиологической активности и действия других живых организмов, изменения окислительно-восстановительного потенциала и pH среды [5].

Задача определения содержания мышьяка в связи с его высокой токсичностью и разнообразием его форм в окружающей среде в настоящее время является актуальной и непростой. Определения валового содержания в применении ко многим объектам оказывается недостаточно; необходима разработка методов анализа мышьяка по отдельным формам. Это может быть достигнуто с применением селективных сорбентов, например, ионообменных смол [4], неорганических соединений [6], модифицированного активированного угля [7] и других соединений, на которых возможно избирательная сорбция мышьяка(III).

Среди современных сорбционных материалов особое место занимают нековалентно модифицированные неорганические оксиды, имеющие ряд преимуществ перед другими – это простота получения, высокая химическая и механическая устойчивость, возможность получения сорбентов с самыми разными функциональными группами. Известно, что некоторые органические соединения способны избирательно вступать в реакции с мышьяком (III) – это свойство позволяет применять их как антидоты при отравлениях тяжёлыми металлами. Среди них можно отметить меркаптобензимидазол сульфокислоту (МБИ) и унитиол. Данные реагенты имеют в своем составе отрицательно заряженную сульфогруппу, способную под действием электростатических сил закрепляться на положительно заряженной поверхности кремнезема, предварительно модифицированного полиамином - полигексаметиленгуанидином (ПГМГ). При этом SH-группы реагентов остаются

свободными и могут взаимодействовать с ионом мышьяка(III) по такому же механизму, как в растворах. Целью данной работы явилась разработка сорбционно-масс-спектрометрического определения As(III) в виде комплексов с унитиолом и МБИ с использованием кремнезема, модифицированного ПГМГ (SiO₂-ПГМГ).

Реактивы и материалы. Исходный раствор, содержащий As(III) с концентрацией 5 мг/дм³ готовили из ГСО № 7344-96 (ЭАА «Экоаналитика») растворением в 1 М соляной кислоте. Для создания pH в диапазоне 1-3 использовали разбавленные растворы HCl, в диапазоне 4-9 – разбавленный раствор NaOH. Все реактивы имели квалификацию «ос.ч.». Исходный раствор унитиола концентрации 5,219 мг/см³ был приготовлен из коммерческого раствора для внутримышечного и подкожного введения (ОАО «Мосхимфармпрепараты им. Н.А. Семашко») растворением в дистиллированной воде. Исходный раствор МБИ готовили растворением точной навески коммерческого препарата производства Sigma-Aldrich (США) в дистиллированной воде. В качестве основы для получения модифицированных сорбентов использовали кремнезем Силохром С-120 фирмы Люминофор (Ставрополь, Россия). Раствор с концентрацией 10 % полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) готовили растворением точной навески коммерческого препарата БИОПАГ-Д производства Института эколого-технологических проблем (г. Москва) в дистиллированной воде.

pH растворов контролировали при помощи иономера SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария).

Методика эксперимента. Модифицирование поверхности оксида кремния ПГМГ осуществляли по методике [8]. Сорбцию комплексов As(III) с унитиолом и МБИ изучали в статическом и динамическом режимах. При изучении сорбции в статическом режиме в ряд пробирок с притертыми пробками помещали 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ, приливали 10 мл раствора с необходимым значением pH, содержащего As(III) и 8-кратные избытки унитиола или МБИ. Закрывали пробирки пробкой и перемешивали в течение 5-40 минут. Для изучения сорбции в динамическом режиме через миниколонку, заполненную 0,1 г сорбентом SiO₂-ПГМГ, прокачивали от 10 до 50 мл раствора, содержащего As(III) и 8-кратные избытки унитиола в 1М HCl или с pH 6,0.

Концентрацию металла в растворах определяли масс-спектроскопическим методом с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе XSERIES 2 ICP-MS (Thermo Scientific, США). Определение As проводили по 75 изотопу с добавлением внутреннего стандарта – индия с концентрацией в образце 10 мкг/л индия.

Результаты и обсуждение. На кремнеземе, модифицированном ПГМГ, As(III) не извлекается в диапазоне pH 3,0-8,0 (рис.1, кривая 1). Незначительное извлечение As(III) наблюдается при pH 1,0-2,0 и не превышает 7%. Отсутствие извлечения As(III) в широком диапазоне pH на SiO₂-ПГМГ подтверждает предположение о его возможном концентрировании на сорбенте за счет комплексообразования с органическими реагентами.

Изучено влияние природы кислоты и pH растворов на степень извлечения комплексов As(III) с унитиолом и МБИ в присутствии NaOH и буферных растворов (уксусно-ацетатный pH 4,5-6,5, ацетатно-аммиачный pH 7,0). Кремнезем, модифицированный ПГМГ, количественно (> 98%) извлекает комплекс As(III) с унитиолом из водных растворов в диапазоне pH 4,5-7,0 в присутствии NaOH (рис.1, кривая 2). В среде уксусно-ацетатного буфера при pH 4,5-6,5 степень извлечения комплекса As(III) с унитиолом снижается до 45%, в присутствии ацетатно-аммиачного буферного раствора степень извлечения не превышает 86%. В среде азотной кислоты степень извлечения комплекса As(III) с унитиолом значительно ниже, чем в хлороводородной. Это может быть связано с частичным окислением As(III) до As(V) азотной кислотой.

Максимальная степень извлечения комплекса As(III) с МБИ сорбентом SiO₂-ПГМГ не превышает 60 % и достигается в узком диапазоне рН 6,0-7,0 (рис.1, кривая 3). Снижение степени извлечения As(III) с унитиолом и МБИ при рН>7,0 связано с увеличением ионной силы раствора.

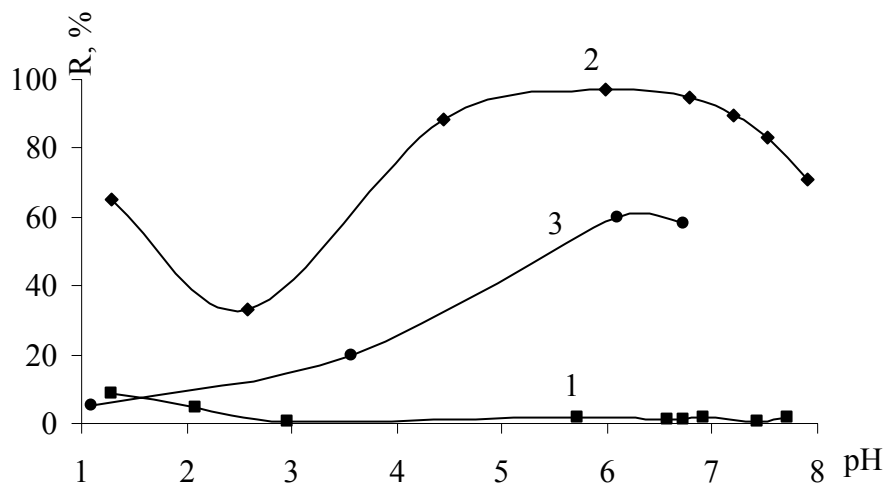


Рис. 1. Зависимость степени извлечения As(III) (1) и комплексов As(III) с унитиолом (2) и МБИ (3) на сорбенте SiO₂-ПГМГ от pH.

Применение динамического режима позволяет проводить сорбцию As(III) из больших объемов раствора. В динамическом режиме степень извлечения комплекса As(III) с унитиолом из растворов с рН 6,0 составляет 99% и не изменяется при пропускании изученного объема раствора от 10 до 50 мл. Оптимальная скорость потока составляет 1,0 мл/мин. Использование динамического режима не позволило увеличить степень извлечения комплекса As(III) с МБИ.

При десорбции As(III) с поверхности SiO₂-ПГМГ 5 мл растворов коэффициент концентрирования равен 10.

Концентрированию комплекса As(III) с унитиолом не мешают Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Ba(II), Fe(II), Al(III), Cu(II).

Таким образом, сорбент SiO₂-ПГМГ можно применять для концентрирования As(III) в виде комплекса с унитиолом с последующим МС-ИСП определением в природных водах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабошкина С.В., Пузанов А.В. // Мир науки, культуры, образования. 2008. №1(8). С. 13.
- [2] Hartley W, Lepp N.W. // Science of the Total Environment. 2008. V. 390. P. 35.
- [3] Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов: Справочник. В 6 кн. // М.: Недра, 1996.
- [4] Issa N.B., Rajaković-Ognjanović V.N., Jovanović B.M., Rajaković L.V. // Analytica Chimica Acta. 2010. V. 673. P. 185.
- [5] Monitoring arsenic in the environment: A review of Science and Technologies for Field Measurements and Sensors. Washington: U.S. Environmental Protection Agency. 2004.
- [6] Grafe M., Eick M.J., Grossl P.R. // Soil Sci. Soc. Am. J. 2001. P. 1680.
- [7] Jiang Y., Wu Y., Liu J., Xia X., Wang D. // Microchim Acta. 2008. V. 161. P. 137.
- [8] Лосев В.Н., Мухина А.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. // Журнал аналитической химии. 2015. – Т. 70, № 6 – С. 594.

**ВЛИЯНИЕ ТРЕГАЛОЗЫ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ БЫЧЬЕГО
СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА, ИНКАПСУЛИРОВАННОГО В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ
МАТРИЦУ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, И ВЫСВОБОЖДЕНИЕ БЕЛКА
ИЗ КОМПОЗИТОВ**

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

E-mail: evp@isc-ras.ru

Синтез и исследование функциональных свойств композитов лекарственных веществ белкового происхождения с диоксидами кремния представляют особый интерес для разработки инновационных форм лекарственных препаратов, обладающих повышенной эффективностью и улучшенными потребительскими свойствами. Во-первых, аморфный диоксид кремния, который является общепризнанной безопасной пищевой добавкой, может защитить белковые препараты (тромболитики, терапевтические антигены, гормоны и пр.) в составе композита от химической деградации и деградации под действием энзимов, что создает реальную и многообещающую основу для разработки белковых препаратов, которые могут вводиться перорально. Во-вторых, пористая матрица диоксида кремния может обеспечить длительное контролируемое высвобождение инкапсулированного белка. Контролируемое высвобождение способствует поступление белка в биологическую среду с постоянной скоростью и поддержание терапевтической концентрации белка в течение длительного периода времени.

Важнейшей проблемой при разработке композитов белок - диоксид кремния является максимальное сохранение нативной структуры белков, особенно таких «мягких» белков, к которым относятся альбумины. Один из путей минимизации структурных изменений белка при синтезе композитов заключается в использовании полигидроксильных соединений в качестве стабилизирующих агентов. Многочисленные исследования показывают, что наиболее эффективным стабилизатором структуры белков при действии температуры, денатурирующих агентов является дисахарид трегалоза.

Цель данной работы состояла в изучении эффекта дисахарида трегалозы (Т) на

- структурное состояние бычьего сывороточного альбумина (БСА), как модельного соединения лекарственного вещества белковой природы, в составе композита с диоксидом кремния;

- на кинетику высвобождения БСА из указанных композитов в среду, имитирующую плазму крови (рН 7.4).

Композиты БСА с диоксидом кремния, содержащие различное количество трегалозы (массовое соотношение БСА : Т = 1 : 0, 1 : 4, 1 : 10), были синтезированы золь-гель методом. Структурные изменения инкапсулированного белка изучены методами ИК-Фурье и флуоресцентной спектроскопии. Кинетика высвобождения БСА из композитов исследовалась при температуре 310К в среде с рН 7.4

с применением метода УФ-спектроскопии.

Установлено, что трегалоза способна частично стабилизировать структурные изменения такого «мягкого» белка, как БСА, инкапсулированного в золь-гель матрицу диоксида кремния. Стабилизирующий эффект трегалозы увеличивается с ростом ее содержания в композите и осуществляется за счет образования водородных связей с молекулами БСА. Результаты исследования также показали, что трегалоза оказывает влияние на кинетику процесса высвобождения белка из композитов.

**APPLICATION OF RADIO NAVIGATION ASSET VOR IN
OPERATIONAL FLIGHT**

Živko Mihajlović, Mitar Lutovac, Ivan Jovanović, Dušan Lutovac
University Union "Nikola Tesla", Faculty of Business and Industrial Management,
Belgrade, Serbia

Abstract: The question of which man throughout history every day asking, and that it is not always aware of were; where currently, which way to move, or where one location you requested. To say nothing of those professions that require precise knowledge of the location (coordinates) specific locations (military, police, firefighters, pilots, cosmonauts, sailors and others). Means and methods for solving these tasks depended on the level of development of science and technology, the development of navigation is closely associated with many achievements of astronomy, mathematics, hydrography and the techniques. So the answer to all questions in the field of orientation in space by means of navigation, the man received only after long-term (many centuries) the development of science and technology, ranging from the simplest skills and navigation systems up to complex GPS system (which required a certain level of development of the electronics) that enabled him to identify the position of an object located anywhere on the globe with an accuracy of 1 cm. Time is saying "looking for a needle in a haystack" has lost its meaning. But such results, it was necessary to pass a long historical path of hundreds of centuries. A revolutionary breakthrough in the development of navigation is achieved using electronics for navigation. The first application of electronic navigation achieved in 1903 by giving time signals via radio waves. Seven years later, in 1910, people began broadcasting via radio waves notification of all important parameters and navigation changes. By placing the beacon on land and equipping the ships radio-goniometer after the First World War, enabled navigation and in low visibility conditions. In the Second World War navigation on the high seas is greatly facilitated by the development of new electronic navigation system as they were Deka, Gee, Konsol, Lorak, Loran and Sofar. Radar is complete the safety of navigation, especially in low visibility and in narrow passages and allow the determination of the exact position of the ship. And, finally, the development of electronics sixties enabled the launch of the first artificial Earth satellite. The Soviet Union launched the first satellite into Earth orbit in 1957, followed by the United States, which launched its first satellite in 1958. After the launch of the first satellites in Earth's orbit, they are now studying the possibility of their use for determining the position of ships and aircraft.

Key word: *navigation, aviation, technical systems.*

REFERENCES

- [1] Jat flight academy SOP
- [2] Radio navigation&instrument flying – Peter D.Goldvin
- [3] CPL IFR Rating Manual – Yugoslav Airlines
- [4] Vazduhoplovna navigacija – Silvije Vučak / Svetozar Žigurski497.

О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ, ЦИРКОНИИ И ВАНАДИИ, ПОЛУЧЕННЫХ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Попова А.А.

Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия
ang.popova@gmail.com

Использование в различных отраслях промышленности конструкционных материалов, в том числе, титана, циркония и ванадия, неразрывно связано с образующимися на их поверхности оксидными пленками.

Оксиды данных металлов находят применение в системах очистки воды, сенсорных устройствах, аккумуляторах, светофильтрах, в производстве специальных антиотражающих поверхностей и микросхем, в атомной, ракетной и авиационной промышленности. Исследование свойств титана, циркония и ванадия с образующимися на их поверхности оксидными пленками, обладающими комплексом разнообразных свойств при хороших прочностных и антикоррозионных характеристиках, полезно в области создания биосовместимых объектов.

По сравнению с осажденными химически или из газовой фазы слоями электрохимические оксиды титана, циркония и ванадия отличаются повышенными сенсорной активностью, адгезией, обладают ценными механическими, электрическими, полупроводниковыми, оптическими и защитными свойствами [1].

В водных средах и на воздухе оксидные пленки на титане, цирконии и ванадии формируются с большой скоростью, что затрудняет их детальное исследование, в особенности, методами *in situ*, и делает невозможным управление процессом наращивания оксидных слоев с заданными свойствами [2].

В органических безводных средах, где скорости формирования поверхностных слоев значительно ниже, при анодной поляризации удается получить равномерные оксидные слои заданных толщины, фазового состава, морфологии и стехиометричности. Свойства анодно сформированных пленок определяются режимом поляризации, составом электролита и зависят от структуры и толщины образованных пленок [3].

Анодные поляризационные кривые, полученные на титане, цирконии и ванадии в безводных растворах ряда протонодонорных и апротонных растворителей, содержащих LiClO_4 , имеют вид, характерный для пассивирующихся металлов. На кривых наблюдается выраженная область пассивации.

Анализ хроноамперограмм (ХАГ) титана в безводных растворах электролитов показал, что формирование анодной оксидной пленки в изученных системах определяется двумя кинетическими законами. При $E < E_{\text{кр}}$ линейные $\lg i$, $\lg \tau$ -зависимости $\left(\frac{d \lg i}{d \lg \tau} \rightarrow 1\right)$ при линейности i , τ^{-1} - зависимостей и отсутствии линейности в координатах i , $\tau^{-1/2}$ соответствуют логарифмическому закону роста пленки, характеризующему ведущую роль электронного переноса в пленке на ранних стадиях оксидообразования при активном формировании адсорбционных электрохимических комплексов на поверхности электрода [4-6]. При $E < E_{\text{кр}}$ имеет место линейная связь между $\lg i$ и обратной диэлектрической проницаемостью $1/\epsilon$ вследствие усиления дипольных взаимодействий при интенсивном изменении поляризованности поверхности и приэлектродного пространства.

Изменение диэлектрической проницаемости и реорганизация микроструктуры растворителя, в том числе микроокружения иона металла, приводит к снижению энергии взаимодействия поверхностного комплекса с внешними слоями окружения за счет их разрыхления, что облегчает доступ новых молекул растворителя в ближнее окружение металла и повышает реакционную способность металла по отношению к другим лигандам. Результаты расчетов энергий связи лигандов с комплексообразователем-металлом в поверхностном электрохимически-адсорбционном октаэдрическом комплексе показывают, что прочность связи закономерно возрастает с увеличением атомного номера металла, при этом межъядерные расстояния металл - лиганд уменьшаются.

Линейность хроноамперограмм в координатах i , τ^{-1} нарушается, но проявляется в координатах i^{-1} , $\tau^{1/2}$ в широком диапазоне потенциалов анодной области. При этом фиксируется независимость значений величины $i\tau^{1/2}$ от i , отсутствовавшая при более низких потенциалах, и частичная линейность $i\tau$, $\tau^{1/2}$ – зависимостей. Линейные участки i , $\tau^{-1/2}$ – зависимостей, соответствующие параболическому закону роста пленки, экстраполируются в области начала координат, что при отсутствии зависимостей хроноамперограмм от частоты вращения ВДЭ и проявившихся особенностях $i\tau$, i – зависимостей свидетельствуют о нарастании диффузионных ограничений процесса [6, 7].

Установлено наличие корреляции между величинами разности потенциалов плоских зон (ΔE_{fb}) исследованных переходных металлов M_1 и M_2 , разности потенциалов их нулевых полных зарядов и разности критических потенциалов $\Delta E_{кр}$. Наличие такой корреляции обусловлено компенсацией специфических взаимодействий металлов с растворителем, формированием схожих оксидных структур и общим, для разных металлов, механизмом роста барьерного слоя на границе Me/L [8].

Дифференциальная емкость межфазной границы зависит от потенциала поляризации электрода, природы растворителя и металла. Для всех систем зависимости C от E имеют минимум, соответствующий потенциалу максимальной адсорбции, совпадающему с потенциалом $E_{кр}$ перехода в устойчивое пассивное состояние. С ростом константы Гаммета-Тафта и порядкового номера металла в подгруппе минимум C, E -зависимости смещается в область более отрицательных потенциалов. Оптимизация расчетных кривых дифференциальной емкости с использованием кривой Гаусса, учет зависимости параметра межмолекулярного взаимодействия от поляризации, природы растворителя и металла иллюстрирует хорошую сходимость с результатами импедансных измерений [9, 10].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Попова А.А. Методы защиты от коррозии - С-Пб.: Изд. «Лань», 2014.-272 с.
- [2] Григорьев В.П., Попова А.А., Попова Ал.А. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2004. № 12. С. 33-37.
- [3] Попова А.А., Попова Ал.А. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2001. № 1. С. 66-68.
- [4] Попова А.А. // Электрохимическая энергетика. 2009. Т. 9. № 1. С. 30-36.
- [5] Григорьев В.П., Попова А.А., Попова Ал.А. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2004. № 1. С. 51-55.
- [6] Попова А.А. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 6. С. 41-44.
- [7] Попова А.А., Попова Ал.А. // В сборнике: Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах «ФАГРАН-2004». Материалы II Всероссийской конференции. 2004. С.146.
- [8] Григорьев В.П., Попова А.А. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 6-11.
- [9] Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 2. С. 41-46.
- [10] Попова А.А., Паланджянц Л.Ж. // Вестник ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2009. № 1. С. 32-37.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Попова А.А.

Майкопский государственный технологический университет, Майкоп, Россия
ang.popova@gmail.com

Органические и смешанные среды, широко применяющиеся в производстве и при эксплуатации аккумуляторов, конденсаторов, микросхем, деталей машиностроения, в гальванотехнике и размерной обработке металлов, позволяют повышать эффективность технологических процессов при введении в их состав поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1-3].

Влияние природы поверхностно-активного вещества на анодное поведение титана, ванадия, ниобия, циркония, никеля в спиртовых растворах 0,1 М перхлоратов изучали в сериях синтетических ПАВ:

- поли- и олигомерные производные аминов с ненасыщенной связью;
- производные анилина;
- производные ацетилацетона;
- ряд алкилбензолсульфонатов.

В качестве растворителей использовали свежеперегнанные и осушенные по методикам [4] метанол, этанол, н-пропанол, н-бутанол, н-пентанол, н-гексанол. Исследования проводили с помощью комплекса электрохимических и коррозионных методов.

Поляризационные измерения, проведенные на исследуемых металлах в спиртовых перхлоратных растворах в отсутствии ПАВ и с добавками указанных серий, свидетельствуют о том, что в данных средах титан, ванадий, ниобий, цирконий, никель пассивируются. Увеличение концентрации добавки выше 1-10 % (мольн.) способствует реализации активного анодного растворения металлов [5].

Анализ хроноамперограмм, полученных на титане, ванадии, ниобии, цирконии, никеле в системе



где X = добавка из ряда указанных серий, Me = Ti, V, Nb, Zr, Ni, показал, что полярные свойства заместителей оказывают решающее влияние на кинетические характеристики анодного процесса в исследуемых системах.

Зависимость времени смены кинетического закона и его обратной логарифмической функции от природы заместителя в алкильных сериях оценивали с привлечением констант Гаммета и принципа линейного соотношения свободных энергий [6]. Усиление нуклеофильных свойств заместителей приводит к увеличению переходного времени τ_n и снижению его обратной логарифмической функции, характеризующей скорость распространения пленки по поверхности электрода. Найдено, что связь между обратной логарифмической функцией τ_n и константой Гаммета в реакционных сериях ПАВ описывается линейными уравнениями. Указанное влияние природы добавок на взаимодействие с поверхностью поляризуемого металла связывали с усилением их адсорбционной способности с повышением электронодонорных свойств заместителя. С увеличением степени заполнения поверхности наблюдали снижение скорости анодного процесса.

Емкостные измерения позволили соотнести потенциалы максимальной адсорбции ПАВ с потенциалами нулевого заряда металлов, наблюдаемыми в области критических потенциалов перехода электрода в устойчивое пассивное состояние [7, 8]

Частотный спектр импеданса (диаграмма Найквиста) для всех исследованных систем представляла собой две дуги, пересекающиеся в емкостной полуплоскости. Анализ характеристик эквивалентной схемы, соответствующей экспериментальным данным в исследуемых системах показывает, что добавление ПАОВ увеличивает сопротивление переносу заряда в анодной реакции, по-видимому, вследствие усиления адсорбционного взаимодействия молекул ПАОВ с активными центрами на поверхности металла с ростом длины УВ радикала. Об этом же свидетельствует нечувствительность сопротивления, не связанного с адсорбцией, к смене добавки [9-11].

Сопротивление электролита незначительно увеличивается при введении ПАОВ. Этот факт, как и рост сопротивления массопереноса, характеризует наличие в системе транспортных ограничений как в жидкой, так и в твердой фазе, влияние которых на механизм процесса формирования поверхностной пленки усиливается при усилении поляризации до закритических потенциалов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Попова А.А. Анодное поведение переходных металлов в водных и органических средах.- Ростов-на-Дону: Изд. СКНЦ ВШ, 2006.-184 с.
- [2] Попова А.А. Методы защиты от коррозии: курс лекций.- С-Пб.: Изд. «Лань», 2014.-272 с.
- [3] Попова А.А. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Естественные науки. 2007. № 6. С.41-44.
- [4] Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. 541 с.
- [5] Попова А.А. // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции «Образование-наука-технологии». Майкоп, 2009. С, 127-128.
- [6] Гаммет Л. Основы физической органической химии. М.: Мир, 1972. 534 с.
- [7] Grigor'ev V.P., Popova A.A. // Protection of Metal and Physical chemistry of Surfaces. 2011. V. 47. № 7. P. 850-855.
- [8] Григорьев В.П., Попова А.А. // Коррозия: материалы, защита. 2010. № 5. С. 6-11.
- [9] Попова А.А. // Материалы VII Международной конференции «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». Саратов, 2008. С. 189-190.
- [10] Попова А.А. // Объединенная научная конференция: V конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» и IV конференция «Электрохимические и электролитно-плазменные методы модификации металлических поверхностей». Плес. 2013. Тезисы докладов. С. 156.
- [11] Попова А.А. // В сборнике: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах «ФАГРАН-2015». Материалы VII Всероссийской конференции. Воронеж, 2015. С.120-121.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПУЧКА ИОНОВ C₆₀ НА ПОВЕРХНОСТИ Ti И Si

Пуха В.Е.¹, Дремова Н.Н.¹, Попова Ю.С.², Карасёв П.А.³, Малеев М.В.⁴

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Политехнический университет Петра Великого, С.-Петербург, Россия

⁴Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт» (НТУ «ХПИ»), Харьков, Украина pve@icp.ac.ru

При осаждении покрытий из ускоренных ионов фуллерена C₆₀ с энергией в единицы кэВ получен новый сверхтвердый низко модульный углеродный материал – наноккомпозит состоящий из нанокристаллов графита заключенных в алмазоподобную матрицу [1]. Авторами [2], этот наноккомпозит был использован для защиты токосъемных поверхностей биполярных плат, изготовленных из нержавеющей стали 316L для топливных элементов. Биполярные платы с наноккомпозитным углеродным покрытием наряду с высокой механической прочностью обладали высокой коррозионной стойкостью и низким контактным сопротивлением, близким к контактному сопротивлению графитовых электродов. Еще больший интерес для разработчиков топливных элементов могут представлять биполярные платы, изготовленные из Ti и его сплавов с наноккомпозитным углеродным покрытием. Однако, закономерности формирования покрытий при осаждении ускоренных ионов C₆₀ на поверхность Ti не изучены.

Наноккомпозитные покрытия наносились на Ti (BT1-0) и Si (шайба с ориентацией (100) и содержанием кремния не менее 99,999 весовых %) подложки из пучка ионов C₆₀ со средними энергиями 5 и 8 кэВ. Температура подложек (T_s) при нанесении поддерживалась 100, 200, 300 и 400°C. Полученные покрытия исследовались методами комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопией. Массовая толщина углеродных пленок определялась по интенсивности характеристического рентгеновского излучения атомов углерода в сравнении с массивным эталоном при использовании рентгеновского микроанализа.

Анализ спектров комбинационного рассеяния показал, что структура покрытий, как на Si, так и на Ti при средней энергии ионов 5 кэВ с повышением температуры подложки претерпевает изменения от аморфной (содержащей углеродные кластеры с характерным размером менее нанометра), до наноккомпозитной (содержащей нанокристаллы графита с характерным размером до 1,6-1,7 нм). Переход к наноккомпозитной структуре происходит между 300 и 400°C. Увеличение средней энергии пучка до 8 кэВ приводит к существенному распылению подложек и отсутствию роста пленок при T_s равных 100 и 200°C. При T_s более 260°C при этой энергии вместо распыления наблюдается рост углеродной пленки. Спектры комбинационного рассеяния показали, что пленки уже при T_s=260°C имеют наноккомпозитную структуру.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Pukha V. E. et al. // J. Physics D: Applied Physics. 2012. V. 45. №33. P. 335302.

[2] Lee S. H. et al. // International Journal of Hydrogen Energy. 2013. V. 38. №33. P. 14284.

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
ГИДРОКСИАПАТИТА СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СВЕРХЗВУКОВОЙ
СТРУИ В ВАКУУМЕ**

Пуха В.Е.¹, Колобова А.Ю.¹, Овсянников Н.А.², Манохин С.С.¹

¹Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

В работе [1] показана возможность формирования пленок гидроксиапатита (ГАП) и композитов на его основе методом холодного аэрозольного осаждения в вакууме (АОВ) для улучшения приживаемости костных Ti имплантатов. Метод АОВ формирует покрытия, при использовании частиц порошка с размерами менее 2 мкм аэродинамически ускоренных до скоростей 200 м/сек и выше. При формировании покрытия частицы фрагментируются, и их размер уменьшается на порядок [2]. Резорбция ГАП в значительной мере зависит от размера кристаллитов и чем меньше кристаллиты, тем быстрее происходит их резорбция. Существует необходимость, чтобы этот процесс соответствовал скорости регенерации костной ткани. В настоящей работе методом АОВ получены ГАП наноструктурные покрытия с внедрением крупных кристаллитов и нанокompозитные покрытия ГАП - ZrO₂.

Для нанесения покрытий была использована вакуумная камера объемом 0,3 м³ откачиваемая высокопроизводительным вакуумным агрегатом АД 150/25. Рабочее давление в камере во время нанесения покрытий поддерживалось 13 Па, при скорости откачки 150 л/сек. Аэрозоль порошков ZrO₂ и ГАП формировался в отдельных аэрозольных камерах и последовательно подавался в камеру смешения, а затем в ускорительное сопло. В качестве прекурсоров для получения покрытий использовались порошок ZrO₂ чистотой 99.9% с размером частиц <1 мкм и порошок гидроксиапатита с фракциями 50-100 мкм и 2-5 мкм. Покрытия наносились на подложки из титана BT1-0 и Grade-4. Ускорения частиц порошка производилось в струе воздуха формируемой сужающимся соплом с диаметром на выходе в вакуумную камеру 500 мкм. Покрытия исследовались методами растровой электронной микроскопии с рентгеновским микроанализом (микроскоп FEI Aspec Express).

Покрытия выращивались толщиной до 20 мкм. При использовании мелких фракций порошка ГАП формировалось плотное покрытие со структурными элементами менее 1 мкм. При добавке крупной фракции (50-100 мкм) формировалось компактное ГАП покрытие, которое легко отделялось от подложки. На электронно микроскопических изображениях были обнаружены крупные зерна ГАП размерами до 50 мкм, замурованные в матрицу со структурными элементами менее микрона. Для улучшения адгезии был использован «якорный» слой на основе ZrO₂. «Якорный» слой ZrO₂ толщиной менее 1 мкм предотвращает отделение ГАП пленки от подложки.

Состав композитных покрытий из мелкой фракции ГАП и оксида циркония, полученных из аэрозольной смеси порошков, варьировался от чистого ГАП до чистого ZrO₂ за счет изменения подачи воздуха в аэрозольные камеры. При этом формировалось плотное покрытие со структурными элементами менее 1 мкм. Использование крупной фракции ГАП позволило сформировать компактное покрытие с вмурованными крупными зернами ГАП при использовании смеси порошков с весовым соотношении менее 5% гидроксиапатита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kim S. G. et al. // Journal of Oral and Maxillofacial Surgery. 2011. V. 69. №.11. P. 354.
[2] Hanft D. et al. // J. Ceram. Sci. Technol. 2015. V. 6. P. 147.

ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ТРУБЧАТЫХ И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГЛИН В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ

Столярова Д.Ю.^{1,3}, Белоусов С.И.^{2,3}, Чвалун С.Н.^{1,3}

¹Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,
Москва, Россия

²Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
e-mail: stolyarova.d@gmail.com

Электрореологические (ЭР) жидкости – коллоидные системы, состоящие из диэлектрической дисперсной среды и твердой дисперсной фазы с высокой диэлектрической проницаемостью. ЭР жидкости имеют большое практическое значение, в связи со способностью мгновенно переходить из вязкого в пластическое состояние под воздействием электрического поля (ЭП), и применяются в различных устройствах в качестве рабочих тел.

Предметом исследования служили образцы суспензий слоистых – монтмориллонит, и трубчатых – галлуазит, алюмосиликатных наноглин в полидиметилсилоксановом масле. Используемые частицы обладают высокой анизотропичностью и различным форм-фактором. Монтмориллонит (ММТ) представляет собой агломераты пачек пластин и обладают высокоразвитой поверхностью, которая может быть легко модифицирована (посредством адсорбции, ионного обмена или химической прививки). Исследованы образцы суспензий натриевой формы (Cloisite Na⁺) и органомодифицированных (Cloisite 30B, Nanofil SE 3010) монтмориллонитовых глин в полидиметилсилоксановом масле (марка ПМС-100). Используемые марки ММТ различаются межплоскостным расстоянием: Cloisite 30B – 1,85 нм, Nanofil SE3010 – 3,15 нм и Cloisite Na⁺ – 1,17 нм. Галлуазит – многостенные нанотрубки, с диапазоном характеристических отношений L/D=14-100 и межплоскостным расстоянием в 1 нм. Варьируя концентрацию, описанных выше алюмосиликатных наноглин и вид модификации поверхности ММТ (посредством четвертичных аммониевых солей), были получены системы с различными электрореологическими и диэлектрическими характеристиками.

Используемые методы исследования: ротационная вискозиметрия в условиях приложенного внешнего ЭП, диэлектрическая спектрометрия и рентгеноструктурный анализ в больших и малых углах. Полученные результаты позволили охарактеризовать изучаемые суспензии как ЭР жидкости. Также проведен анализ механизма проявления ЭР эффекта. Как показали исследования, большинство образцов суспензий без воздействия внешнего ЭП ведет себя как ньютоновские жидкости, под действием ЭП у всех исследованных систем резко увеличиваются пределы текучести, при этом, у некоторых суспензий наблюдается незначительное увеличение Бингамовской вязкости. Произведен оценочный расчет степени эксфолиации дисперсной фазы в суспензиях с помощью источника синхротронного излучения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01121 А.

CORPORATE SOCIAL RESPONSIBILITY OF EPS AND ENVIRONMENTAL PROTECTION

Tamara Mohači¹, Bojana Lutovac¹, Dragan Radoman², Mitar Lutovac¹

¹ University Union "Nikola Tesla", Faculty of Business and Industrial Management,
Belgrade, Serbia

² Bogoslovija "Sveti Petar Cetinjski", Cetinje, Montenegro

Summary: In conjunction with the Environmental EPS has taken a leading role in the country. On the basis of investment and results, as well as future planned investments, EPS is the largest polluter in the country, has become a leader in environmental protection. We note that during the project worth about a hundred and twelve million, and the end of 2015., EPS will be in environmental projects to invest one billion two hundred million. This, however, should not stop: Even though the law requires, and EPS invests and makes socially responsible business means that you can always make a step further. Cooperation with local organizations that fight for the protection of the environment, their involvement in various events, conferences, roundtables, forums, as well as funding for their projects that are not directly related to what the company does for the environment, but contribute to the promotion of the local organization ... activities in which to exhibit socially responsible practices. That means an honest and open relationship with the local community, the desire to perceive problems with eyes wide open, and, as far as possible, approaches to solving them. An example of a socially responsible business practice would be to all the facilities of EPS, instead of normal bulbs, use energy saving light bulbs. To do what you advise others - personal example. Another aspect of socially responsible practices is respect for and protection of consumer rights. The Electric Power Industry of Serbia, ie. distribution companies, customer satisfaction should be given considerable attention. In addition to activities aimed at improving relations with customers (information on planned outages, publishing brochures and flyers about the dangers of improper use of electrical energy saving tips, quality and continuous communication, media coverage). EPS and distribution companies have realized this action: EPS donated one hundred twenty thousand energy-saving light bulbs neat payers; on the occasion of the jubilee fifty years of "Elektrovojvodina" awarded seventy customers who regularly pay their bills for electricity (rewarded obtained money we use to cover the expenses for electricity); "Electro" conducted an anonymous electronic survey about whether customers are satisfied with the services of the company; at the beginning of the school year, "center" is the first graders payed timetables, notepads and notebooks in which they are written tips on saving electricity; "EDB" continually helps schools, educational and other institutions in that it suggests donations to improve lighting; "Southeast" has increased communication with customers regarding the release of information on the right of the TV tax, and regularly informs consumers about the problems that may arise and possibilities of their elimination when it comes to traffic apartments. In order to improve relationships with customers, distribution companies could provide adequate access to the counter-rooms for people with special needs, to improve conditions for queuing for collection, to put the visitors' book, to organize a "counseling" for consumers.

Keywords: *environment, social responsibility, EPS, energy, projecting, development programs, sustainable development.*

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Тесакова М.В.¹, Клетиков С.С.², Парфенюк В.И.^{1,3}

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия,

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

³Костромской государственный университет им. Н.А. Некрасова, Кострома, Россия

mvt@isc-ras.ru

Активное исследование в области порфиринов позволяет ежегодно синтезировать и расширять архивы все более сложными производными порфина, обновлять и расширять библиотеку экспериментальных и расчётных данных по их физико-химическим свойствам и поискам путей их практической реализации.

Уникальные электрохимические свойства порфиринов, наличие сопряженной π -системы макрокольца и возможность широкого варьирования свойств этих соединений путем введения различных по природе заместителей в макрогетероциклы, делают их привлекательными с точки зрения потенциального использования в качестве антиоксидантов.

В представленной работе методом ЦВА определены электрохимические свойства гидрокси-замещенных тетрафенилпорфинов: 5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина (I), 5,10,15,20-тетракис(2,4-дигидроксифенил)порфина (II), и Zn(II)5,10,15,20-тетракис(2,4-дигидроксифенил)порфина (III), и исследована реакция их взаимодействия со свободным радикалом DPPH. На рис. 1 приведены структурные формулы исследованных соединений. По результатам проведенных исследований установлено, что все изученные порфирины обладают антиоксидантными свойствами, наибольшей антиоксидантной активностью обладает 5,10,15,20-тетракис(2,4-дигидроксифенил)порфин, имеющий восемь OH-групп в орто- и пара-положениях фенильных колец. Определен ряд активности порфиринов, который, в соответствии с увеличением антиоксидантной активности по отношению к DPPH имеет следующий вид: (I) < (III) < (II).

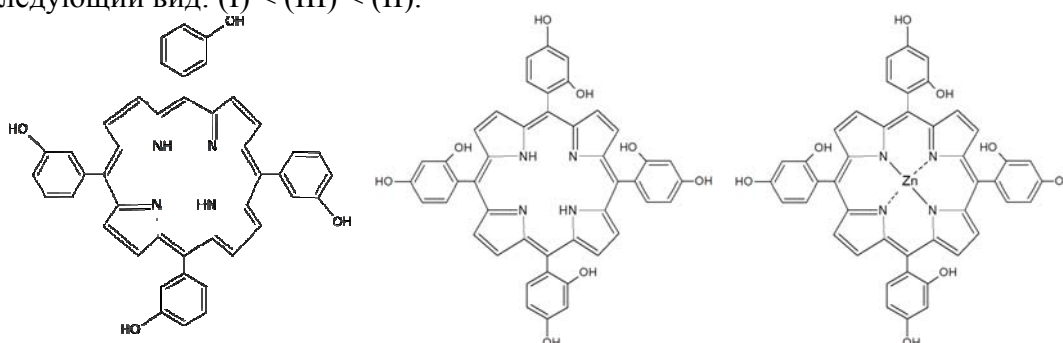


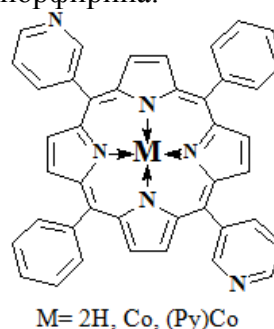
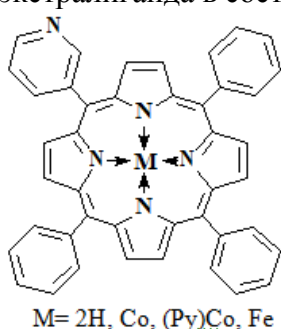
Рис. 1. Структурные формулы исследуемых порфиринов.

Введение металла в макрогетероцикл существенно не влияет на антиоксидантные свойства порфиринов. Установлен наиболее вероятный механизм антиоксидантного действия порфиринов, аналогичный механизму для фенольных антиоксидантов, как веществ с подвижным атомом водорода, по отношению к свободному радикалу DPPH, который заключается в гомолитическом отрыве водорода, входящего в состав гидроксильной группы функциональных заместителей.

ВЛИЯНИЕ ПИРИДИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ И ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА В ПИРИДИЛПОРФИРИНАХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ O₂

Туманова Н.Н, Тихонова Ю.И, Березина Н.М, Базанов М.И, Семейкин А.С.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
sky_berezina@rambler.ru

Возможность применения металлокомплексов порфиринов в качестве катализаторов редокс-процессов, обуславливает необходимость поиска соединений, обладающих оптимальным набором физико-химических свойств. Поэтому в настоящее время проводятся многочисленные исследования, направленные на поиск порфириновых соединений, активных в реакциях электровосстановления молекулярного кислорода (РЭВК). Поскольку пиридилпорфирины являются перспективными соединениями, проявляющими хорошую активность в РЭВК, по сравнению с ближайшими структурными аналогами, то в качестве объектов исследования были выбраны 5-(пирид-3-ил)-10,15,20-трифенилпорфин (H₂(Py-3)triPhP) и 5,15-(пирид-3-ил)-10,20-дифенилпорфин (H₂(Py-3)₂diPhP) и их металлокомплексы. Методом циклической вольтамперометрии проведено сравнительное исследование электрохимического и электрокаталитического поведения пиридилпорфиринов в водно-щелочном растворе в зависимости от количества пиридилных фрагментов, природы *d*-металла и наличия экстралиганда в составе молекулы порфирина.



Установлено, что пиридил-замещенные свободные порфирины и металлокомплексы являются электроактивными, для них наблюдаются три стадии их электровосстановления по макроциклу и процесс окисления(восстановления) по металлу $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$ для $Co(Py-3)triPhP$ и $(Py)Co(Py-3)triPhP$; $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ для $Fe(Py-3)triPhP$. Также показано, что экстраординация молекулярного лиганда (Py) на металле оказывает влияние на электрохимическое поведение исследованных соединений и приводит к небольшому смещению потенциала окисления(восстановления) кобальта в область положительных значений.

Изучение электрокаталитической активности порфириновых соединений показало, что замена фенильных заместителей в молекуле порфина на пиридилные, приводит к значительному росту электрокаталитической активности металлокомплексов. Это свидетельствует о том, что активность изученных соединений зависит от природы и изомерии мезо- заместителя и возрастает, согласно росту величины потенциала полувольны электровосстановления O₂ E_{1/2}(O₂) (В): 2H₂P < FeP < CoP < (Py)CoP. Полученные результаты обсуждаются в докладе.

Работа выполнена в рамках НИИ МГЦС и НИИ ТуК при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках государственного задания.

HYDROGRAPHIC NETWORK OF GORNJE POLIMLJE

Milorad Mojašević, Mitar Lutovac

University Union "Nikola Tesla", Faculty of Business and Industrial Management,
Belgrade, Serbia

Abstract: Hydrographic network of the Gornje Polimlje is varied and rich. It is a real treasure and security, all the more important as its resources are based on environmentally still, at least in large part, a healthy and renewable resources, a very important segment for consideration and planning of the benefits of economic development and its maintenance within the limits of economic justification, not to exceed into its opposite.

Uncertainties today indicate when development planning should, however, be alert to the seriousness of our attitude towards future projects, not for a moment losing sight of the fact that a real vision of the future and the present limitations in time can meet the expected requirements.

Conception of this work covered by the main hydrographic objects Gornje Polimlje the catchment area of Plav lake and upper stream Lima to Berane and development perspectives in this field. Certainly, there are a number of hydrographic objects that were only indicated, without the intention to reduce their economic and ecological value. On the contrary, they are, and will remain a challenge for further study.

Key words: *Polimlje, ecology, sustainable development, hydrographic network.*

REFERENCES

- [1] Bakić R. (2005): Gornje Polimlje – priroda, stanovništvo i naselja, Geografski institut Filozofskog fakulteta, Nikšić
- [2] Kićović M. D. (1995): Turizam i zaštita prirode Gornjeg Polimlja, ITP „UNIREKS“, Nikšić
- [3] Kićović M. D. (1998): Turizmološko-ekološki mozaik, PMF – Priština, SKC – Priština i EKOLOGIKA – Beograd, Priština
- [4] Kićović M. D. (2000): Prirodne odlike i zaštita Komova, Zbornik radova „Zaštita prirode“, Zavod za zaštitu prirode Srbije, Beograd
- [5] Kićović M. D, Vujanović L. D, Jakšić N. P. (2008): Osnove zaštite i unapređenja životne sredine, Univerzitet u Prištini sa sedištem u Kosovskoj Mitrovici i Visoka turistička škola strukovnih studija u Beogradu, Kosovska Mitrovica i Beograd
- [6] Knežević M. (1979): Plavsko-gusinjski region, uslovi za razvoj turizma, Srpsko geografsko društvo, Posebna izdanja, knjiga 50, Beograd
- [7] Knežević M. (1995): Turistički resursi i potencijali Prokletija, ID „Grigorije Božović“, Priština
- [8] Dragović R. (2004): Polimlje – priroda, turizam, održivi razvoj, SGD, Beograd
- [9] Vujović J. (1985): Šume u funkciji zaštite životne sredine, Prokletije, Zaštita i unapređenje plavskog dijela Prokletija, Republički zavod za zaštitu prirode, Titograd
- [10] Miljan Radović i koautori (1994): Program integralnog razvoja područja Bjelasice i Komova, Institut ekonomskih nauka, Beograd
- [11] Kasalica S. (1988): Turističko geografska studija Sjeverne Crne Gore, NIO „Univerzitetska riječ“, Nikšić

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ $S_2O_8^{2-}$ НА МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОМ СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

Чоба М.А., Сафонов В.А., Алешин Ю.К.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия

machoba@mail.ru

В литературе представлено большое число работ, в которых реакция электровосстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ использована как тестовая для экспериментальной проверки теории замедленного разряда и изучения влияния строения заряженных межфазных границ на механизм переноса заряда от металла к аниону. Основное уравнение теории, в основу которой, как известно, положено допущение, что элементарный акт реакции протекает с конечной скоростью, может быть представлено в следующем виде:

$$\bar{i} = nFkc_o \exp\left(\frac{(\alpha n - z_o)F\psi_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\alpha nFE}{RT}\right),$$

где \bar{i} – плотность тока катодного процесса, E – потенциал электрода, c_o и z_o – концентрация и заряд реагирующих частиц, n – число электронов, участвующих в элементарной стадии, α – коэффициент переноса заряда, ψ_1 – потенциал в двойном электрическом слое на расстоянии от электрода, отвечающем центру заряда реагирующей частицы в переходном состоянии. Следует отметить, что реакция электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ является необратимой и протекает по весьма сложному механизму, связанному с разрывом О-О связи. Вместе с тем, известно, и это подтверждается результатами квантово-химических расчетов, что в определенном диапазоне концентраций электролита фоновая скорость реакции 2-х электронного восстановления аниона $S_2O_8^{2-}$ определяется скоростью стадии, на которой происходит передача первого электрона:



Экспериментальная проверка теории замедленного разряда и оценка границ ее применимости для реакции электровосстановления $S_2O_8^{2-}$ была выполнена на примере электродов из разных металлов, как жидких капаящих электродах (ртутный и из сплавов на основе галлия), так и твердых поликристаллических и монокристаллических электродов из ряда *sp*-металлов. Экспериментальные зависимости плотности тока от потенциала для указанных электродов анализировались путем построения так называемых исправленных тафельских зависимостей (ИТЗ), т.е., в виде зависимостей $(\ln \bar{i} + z_o F \psi_1 / RT)$ от $(E - \psi_1)$. Было установлено, что при достаточно больших отрицательных зарядах поверхности (именно в этих условиях величины энергии адсорбции реагентов $S_2O_8^{2-}$, продуктов реакции SO_4^{2-} и интермедиата – анион-радикала $SO_4^{\bullet -}$ близки к нулю) ИТЗ для разных металлов можно удовлетворительно аппроксимировать единой прямой линией с коэффициентом $\alpha \sim 0.3$. При этом при постоянной концентрации анионов $S_2O_8^{2-}$ линейная зависимость в пределах точности измерений объединяла точки, относящиеся к разным концентрациям данного фонового электролита. Другими словами, было показано, что влияние природы металла на кинетику реакции проявляется только через ψ_1 -эффект.

Что касается электрохимического восстановления $S_2O_8^{2-}$ анионов на серебряном электроде, то таких данных в литературе представлено мало и вопрос об особенностях механизма реакции восстановления $S_2O_8^{2-}$ на серебряном электроде к настоящему времени остается не вполне ясным. В настоящей работе показано, что определенного прогресса в

этом вопросе удалось достичь с помощью используемой в ряде наших работ (см., например, [1, 2]) методики электрохимических измерений на электродах с механически обновляемой *in situ* поверхностью. Такой экспериментальный подход во многом решает очень серьезную для твердых электродов проблему получения надежных и хорошо воспроизводимых экспериментальных результатов, поскольку позволяет получить поверхность, свободную от неконтролируемых примесей. В представленной работе с использованием вольтамперометрии и импедансного метода исследована кинетика электровосстановления пероксодисульфат анионов на механически обновляемом серебряном электроде.

На рис. 1 представлены результаты измерений спектров импеданса, измеренные в растворе 0.05 М NaF (рис. 1а) и в растворе, содержащем электроактивную добавку $S_2O_8^{2-}$ анионов (рис. 1б), при разных фиксированных потенциалах в интервале от -1.6 до -1.2 В в диапазоне частот переменного тока от 0.1 до 1000 Гц (точки – экспериментальные результаты, сплошные линии – результаты расчета). Для анализа экспериментальных спектров импеданса использована программа "ZVIEW2". Как следует из рис. 1, экспериментальные спектры могут быть с хорошим приближением описаны эквивалентной схемой, состоящей из сопротивления электролита R_s и параллельно соединенных сопротивления реакции R_{ct} и элемента постоянного сдвига фазы (CPE).

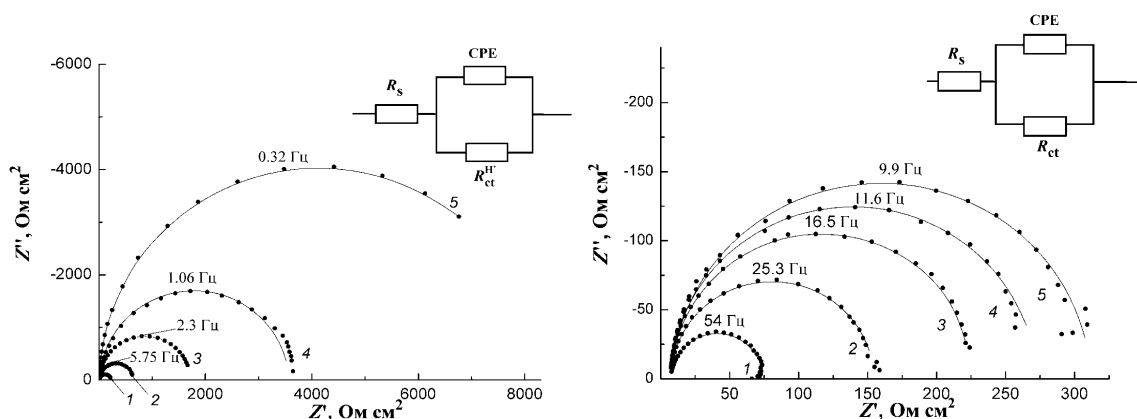


Рис. 1. Результаты измерений спектров импеданса.

Проведенный в рамках рассмотренной эквивалентной схемы анализ экспериментальных данных и их сопоставление с литературными данными позволил заключить, что кинетика реакции восстановления анионов $S_2O_8^{2-}$ на исследованном электроде удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории замедленного разряда. Высказано и обосновано предположение о причинах отклонения опубликованных в литературе результатов по исследованию кинетики данной реакции на поликристаллическом Ag электроде от закономерностей, вытекающих из теории замедленного разряда.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Safonov V. A., Krivenko A.G., Choba M.A. // *Electrochim. Acta*. 2008. V. 53. P. 4859.
 [2] Safonov V.A., Choba M.A., Krivenko A.G. // *Electrochim. Acta*. 2009. V. 54. P. 6499.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант № 15-03-05243) за финансовую поддержку данной работы.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВЕРХПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ДЛЯ СКРИНИНГ-АНАЛИЗА КОНЬЮГИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Чуловская А.Л.^{1,2}, Дикунец М.А.²

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Россия, Москва

²Федеральное государственное бюджетное учреждение «Антидопинговый центр»,
Россия, Москва, E-mail: chulovskaya@dopingtest.ru

Определение органических соединений и большой объем проб в ежедневной практике лабораторий антидопингового контроля требует разработки и внедрения новых подходов, позволяющих обнаружить большое число соединений разных классов в одной процедуре [1]. В основе предложенного подхода лежит методология обнаружения широкого круга веществ с применением метода сверхпроизводительной высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией (СВЭЖХ/МС-МС). Такая комбинация современных физико-химических методов позволяет:

- существенно сократить время анализа;
- проводить селективное детектирование ионов;
- использовать программное обеспечение для обработки результатов;
- идентифицировать соединения в сложных смесях.

В настоящей работе метод СВЭЖХ/МС-МС применен для скрининг-анализа конъюгированных соединений в биологической жидкости.

Анализ биопроб проводился в Федеральном государственном бюджетном учреждении «Антидопинговый центр». Пробоподготовка образцов перед анализом включала следующие основные стадии: гидролиз для разрушения конъюгатов, жидкость-жидкостную экстракцию, упаривание досуха и перерастворение сухого остатка в смеси метанол : вода (1 : 1). На рис. 1 приведена схема пробоподготовки для данного метода.

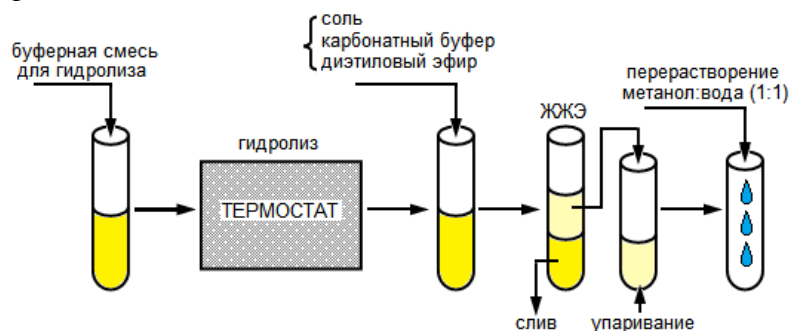


Рис. 1. Схема пробоподготовки для скрининг-анализа конъюгированных соединений.

В результате скрининг-анализа определены такие конъюгированные соединения, как анаболические стероиды, бета-2-адренорецепторы, глюкокортикостероиды, модуляторы метаболизма и др. Пределы обнаружения для большинства соединений 0.5 – 1 нг/мл.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Вирус Э., Дикунец М., Соболевский Т., Родченков Г. // Аналитика. 2012. Т. 2. С. 28.

ОКСАЛАТНО-СУЛЬФАТНЫЕ И ФТОРИД-ХЛОРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-НИКЕЛЬ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

Исследованы процессы электролитического осаждения олова, никеля и их сплавов из сульфатно-оксалатных и фторид-хлоридного электролитов. Разработаны составы комплексных электролитов для нанесения гальванических сплавов олово-никель и режимы электроосаждения для получения постоянного химического состава покрытий.

Поляризационные кривые снимали с помощью потенциостата IPC-Pro при скорости развертки потенциала 5 мВ/с. Рассеивающую способность электролитов определяли с использованием щелевой ячейки. Внутренние напряжения покрытий оценивали методом гибкого катода. Суммарный коррозионный ток исследуемых двухэлектродных систем определяли по методу Розенфельда. Микрорельеф поверхности исследовали с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 Pro. Атомно-абсорбционным методом установлен химический состав сплавов олово-никель. При осаждении из оксалатно-сульфатных электролитов содержание никеля составило 23%, а из фторид-хлоридного 30%.

Оксалатно-сульфатные электролиты для получения сплавов олово-никель характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока, которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков сплава олово-никель. Максимальный наклон поляризационных кривых, полученных в оксалатных электролитах соответствует интервалу катодной плотности тока 0.12-1.0 А/дм². Исследование рассеивающей способности показало, что у фторид-хлоридного электролита она достаточно низкая и составляет 9.9%, тогда как для оксалатных электролитов осаждения сплавов олово-никель эта величина возрастает почти в четыре раза и достигает 37.2%. Высокая рассеивающая способность сульфатно-оксалатных электролитов дает возможность нанесения покрытий олово-никель на сложнопрофильные изделия. Кроме того, при использовании фторид-хлоридного электролита наблюдалось растрескивание покрытия в процессе электролиза с увеличением его толщины, свидетельствующее о высоких внутренних напряжениях. С ростом толщины покрытия внутренние напряжения в осадках, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов, увеличиваются незначительно по сравнению с покрытиями, осажденными из фторид-хлоридного электролита.

Измеренные в 3% растворе NaCl потенциалы стального электрода, покрытого сплавом олово-никель толщиной 5, 10, 15 мкм, имеют значения соответственно -277 мВ, -314 мВ, -355 мВ, а потенциал стали 0,8кп -440 мВ относительно стандартного водородного электрода. При толщине 15 мкм и указанном потенциале плотность тока коррозии системы сталь - покрытие олово-никель из оксалатного электролита составляет 2.3 мкА/см², а для покрытия из фторид-хлоридного электролита 7.5 мкА/см². Поэтому защитная способность олово-никелевых покрытий, полученных из оксалатно-сульфатных электролитов в 3 раза выше аналогичных покрытий из фторид-хлоридного электролита. Повышение поляризации при электроосаждении сплавов из оксалатных электролитов обеспечивает увеличение микротвердости и коррозионной устойчивости покрытий.

Работа выполнена в рамках НИИ ТуК ИГХТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России.

APPLICATION OF M2M TECHNOLOGY IN THE DIAGNOSIS OF WELDS

Radovan Radovanović¹, Jovanov Goran², Živoslav Adamović³

¹Kriminalističko policijska akademija, Beograd, Srbija, E-mail: radovan.radovanovic@kpa.edu.rs

²Kriminalističko policijska akademija, Beograd, Srbija, E-mail: goran.jovanov@kpa.edu.rs ³
Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Zrenjanin, Srbija, E-mail: zikaadamovic@gmail.com

Summary: The development of computer networks, software, hardware and new technologies give us a challenge in the telecommunications sector to integrate, and process the necessary information that are related to production processes in one place and their availability in real time.

Keywords: *M2M technology, Cloud technology, manufacture.*

REFERENCES

- [1] Milanović D.D, Mirjana Misita, "Informacioni sistemi podrške upravljanju i odlučivanju", Mašinski fakultet Univerziteta u Beogradu, 2008.
- [2] Ristić Lj., D.D Milanović, M. Jovanović, D. Randić, Web orjentisan informacioni sistem za podršku procesa servisiranja u malim preduzećima, IX Međunarodna konferencija E-trgovina 2009., Palić, 2009.
- [3] Jamie Epstein - TMCnet Web Editor
- [4] Spasić D., Adamović Ž., Jevtić N., Stevanović N., Metode dijagnostike bez razaranja“, Welspad, 2013
- [5] Tony Paine, president and co-owner of Kepware Technologies
- [6] Omron – Smart Platform

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Шилов А.Н., Тесакова М.В., Парфенюк В.И.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия
Alexsandr.schilov@mail.ru

Порфирины и их тетрапиррольные производные широко применяются в различных системах, как природных, так и искусственных. В частности, за счет своей универсальности, с точки зрения поглощения, окислительно-восстановительных свойств, электронной проводимости, высокой реакционной способности, они широко используются в оптоэлектронных устройствах для преобразования энергии света в электрохимический потенциал, в области искусственного фотосинтеза, медицинской визуализации и лечения, а так же в смежных областях [1,2]. Кроме того, свойства порфиринов легко регулируются путем включения различных металлов в порфириновое кольцо и заместителей по его периферии [3].

Один из способов получения новых полимерных материалов на основе порфиринов – это электрополимеризация. Одним из главных преимуществ электрополимеризации порфиринов является получение полимеров с хорошей воспроизводимостью и контролируемой толщиной. Она является легким способом функционализации проводящей поверхности полимера и, кроме того, позволяет получить плотно упакованные слои полимера, что облегчает перенос электронов между макроциклами порфиринов [4].

В представленной работе исследованы окислительно-восстановительные свойства и проведена электрополимеризация производных тетрафенилпорфина методом циклической вольтамперометрии (ЦВА): 5,10,15,20-тетраakis(4-гидрокси-3,5-ди-*т*-третбутилфенил)порфина ($H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$) и 5,10,15,20-тетраakis(3-гидроксифенил)порфина ($H_2T(3-OHPh)P$).

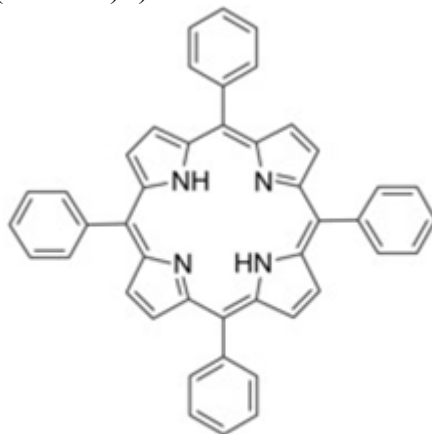


Рис. 1. Тетрафенилпорфирин

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке с помощью потенциостата P-30SM, фирмы Elins (г. Черногоровка). Вольтамперометрические кривые снимали скорости развертки потенциала 10, 20, 50...500 мВ/с. В начальный момент развертка потенциалов проводилась в сторону отрицательных значений. В качестве рабочих электродов использовались стержень из стеклоуглерода (Glassy Carbon, Siggardur) и плановая пластинка. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод, который отделяли от основного объема раствора капилляром Луггина. Противозатродом служила платиновая проволока. Исследования электрохимических свойств порфиринов проводили в свежеприготовленных растворах дихлорметана и этанола с добавлением фонового электролита (0.02 М тетрабутиламмония перхлората (ТВАР)). Концентрация исследуемого порфирина составляла 10^{-3} моль/л. Перед измерением редокс-потенциалов для удаления кислорода через раствор пропускали аргон в течение 40 минут, во время измерений аргон пропускали над раствором. Все электрохимические измерения проводили при комнатной температуре.

ИК-спектры исследуемых соединений были получены на спектрометре Bruker Vertex 80 в области $4500-350\text{ см}^{-1}$ с разрешением 0.1 см^{-1} в таблетках спектрально чистого КВг. В ходе ИК исследования анализу подвергались образцы, представляющие собой соскобы полимеризованного вещества с поверхности электрода. Исследуемые образцы тщательно измельчались в агатовой ступке и смешивались с порошком КВг, после чего из смеси прессованием были сформированы таблетки.

Для изучаемых соединений порфиринового ряда определены потенциалы окислительно-восстановительных процессов. Изучено влияние скорости изменения потенциала на смещение положения катодных и анодных пиков окислительно-восстановительных процессов. На ЦВА растворов порфиринов наблюдаются пики, соответствующие обратимым и необратимым окислительно-восстановительным процессам в интервале потенциалов от -2 до 2 В.

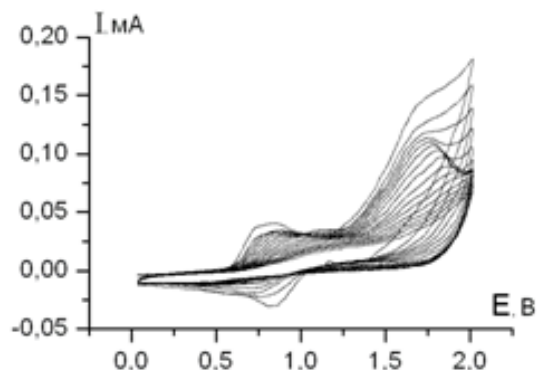


Рис. 2. ЦВА раствора $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ в дихлорметане при скорости развертки потенциала 50 мВ/с.

Электрохимические свойства ($H_2T(3-OHPh)P$) изучались в дихлорметане. Показано, что в данном растворителе не происходит электрополимеризации данного порфирина.

Электрохимические свойства $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ изучались в дихлорметане и этаноле. Показано, что при циклировании порфирина в этаноле в положительной области потенциалов наблюдается один необратимый пик окисления на анодной ветви, при этом осаждения пленки на электроде не происходило. При циклировании $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ в дихлорметане в положительной области наблюдалось два необратимых пика окисления на анодной ветви и один необратимый пик восстановления на катодной ветви, при этом в процессе циклирования происходит уменьшение предельных диффузионных токов катодных и анодных пиков, что является следствием образования электрохимически неактивной полипорфириновой пленки.

В потенциодинамическом режиме на платиновом электроде осаждена полипорфириновая пленка из раствора $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ в дихлорметане. Сравнительный анализ ИК-спектров осажденного полимера и исходного мономера показал качественные изменения в структуре порфирина.

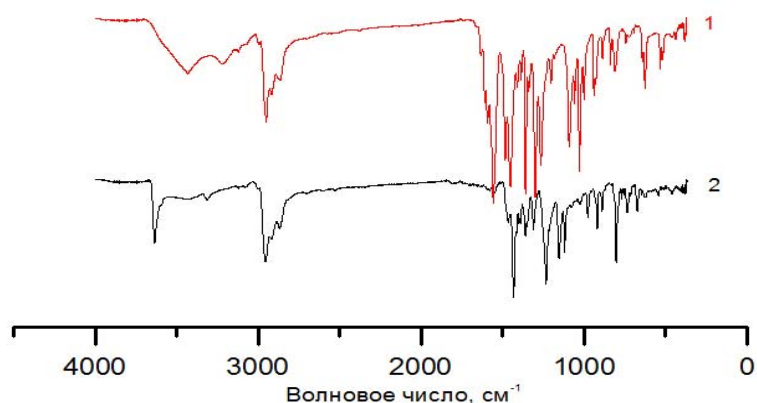


Рис. 3. ИК-спектры исходного $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$ - 1 и поли- $H_2T(4-OH-3,5-di-t-BuPh)P$, электроосажденного на электроде из раствора дихлорметана - 2.

В настоящее время проводится исследования по изучению химического состава полученной полипорфириновой пленки.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. // J. phys. chem. 2015. 119. 17378-17388 pg.
[2] Schmitz R.A., Liddell P.A., Kodis G. et al // J. phys. chem. 2014. www.rsc.org/pccp.
[3] Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. // Polymer International. 2015. <https://www.researchgate.net/publication/273792692>.
[4] Schab-Balcerzak E. // Electropolymerization. 2011. 54 pg.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №15-43-03006 p_центр_a).

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ, СФОРМИРОВАННОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Щитовская Е.В.^{1,2}, Колзунова Л.Г.^{1,2}, Карпенко А.А.³

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

³Институт биологии моря, Владивосток, Россия

schitovskaya.ev@dvfu.ru

Относительно недавно были открыты технологии по усовершенствованию технологии формирования, свойств, номенклатуры и областей практического использования полимеров с импрегнированными в их структуру наночастицами металлов. Такие нанокompозитные материалы широко используются в различных сферах и могут применяться, как катализаторы, биологически активные кристаллы, химические и биологические сенсоры, различные оптические материалы, настраиваемые структуры плазмонов, биоцидные покрытия, светофильтры и др. [1]. В последнее время разрабатываются так называемые «умные» полимеры, которые реагируют на различные изменения в среде (рН, температура, ионная сила, присутствие определённых веществ, электрическое поле и др.), нашедшие себе широкое применение в биотехнологии и медицине, в частности, из таких материалов можно создать детекторы или датчики, измеряющие концентрации отдельных веществ [2].

Методом одностадийного электролиза из водного раствора, содержащего мономеры и соли благородных металлов, нами были получены на катоде из нержавеющей стали нерастворимые в воде композиты пленочного типа на основе сополимера акриламида, N,N'-метилден-бис-акриламида, формальдегида с включением наноразмерных частиц Au. Визуально, а также поданным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии установлено наличие кристаллических частиц золота в композите. Установлено, что добавление хитозана в электролит приводит к возрастанию содержания золота к полимерной матрице. При этом изменяется как радиус частиц, так и их распределение по размерам.

Распределения частиц золота в полимере было исследовано нами методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) (рис. 1) на дифрактометре HECUS S-3 Micro-Pix.

Анализ полученных данных (рис. 1, таблица 1) показал, что при увеличении в водной мономерной композиции концентрации золотохлористоводородной кислоты, размер выделяющихся в пленке частиц золота возрастает. Из таблицы 1 видно, что при концентрации 1 ммоль/л HAuCl_4 наибольшее количество частиц Au имеет радиус около 50 Å, тогда как при концентрации 3 ммоль/л этот показатель достигает уже примерно 70 Å).

Кроме того, присутствие хитозана в электролите для электрополимеризации приводит к формированию частиц золота, размеры которых почти в 10 раз отличаются от размеров частиц в плёнках без хитозана. По распределению частиц по размерам от концентрации золотохлористоводородной кислоты в электролите (рис. 1) заметно возрастание частиц с радиусом около 150 Å за счет образования комплекса золота с хитозаном. Формирование таких крупных металлических кластеров приводит к улучшению электропроводности полимерной пленки, как показано ранее [3].

Таблица 1.

Влияние концентрации золотохлористоводородной кислоты и добавки хитозана на величину радиуса частиц золота

$C_{(\text{HAuCl}_4)}$, ммоль/л	Без хитозана			С хитозаном
	1	2	3	1
Радиус, Å	$51,2 \pm 2,9$	$57,8 \pm 1,4$	$69,0 \pm 4,6$	~150

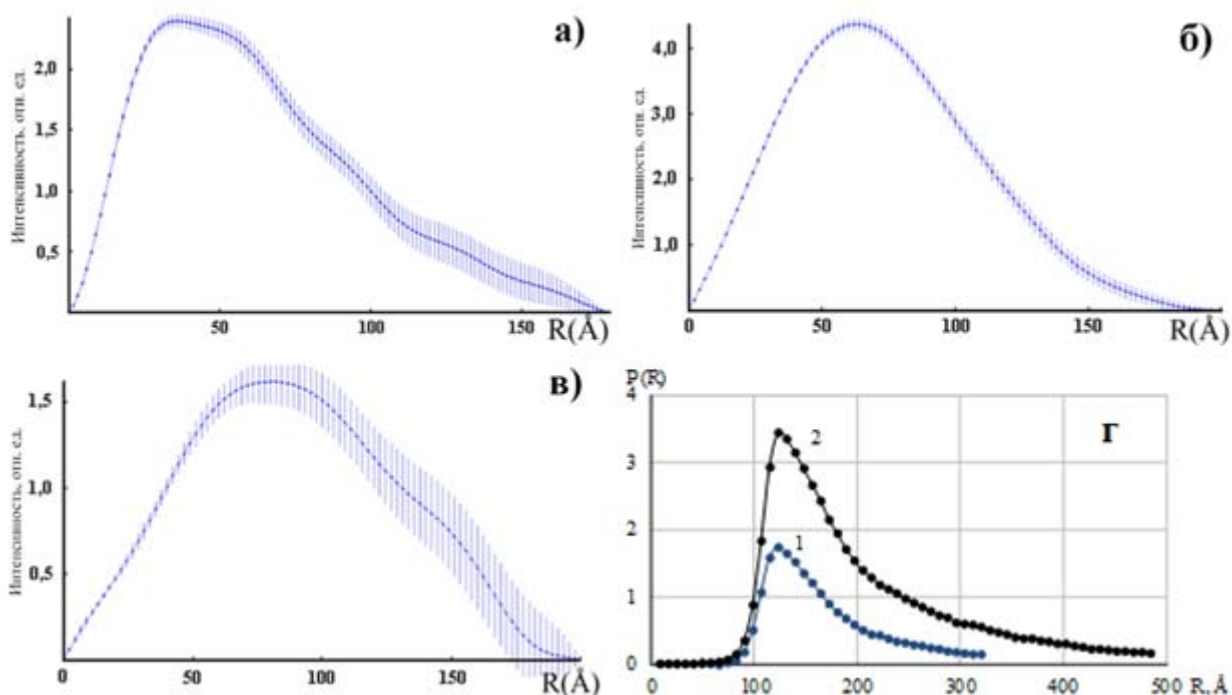


Рис. 1. Распределение Au частиц по радиусам в плёнках без хитозана (а, б, в) – концентрация HAuCl_4 в электролите (ммоль/л):

1 – (а), 2 – (б), 3 – (в) и с хитозаном (г) – концентрация 1 и 2 ммоль/л.

Установлено, что в присутствии хитозана частицы золота в процессе электрополимеризации агрегируют в более крупные по размеру частицы. Причем изменяется форма этих частиц. Она перестает быть сферической, вытягиваясь в подобие трубок или палочек.

С помощью оптической просвечивающей микроскопии определены размеры и форма частиц золота в композите, а также подтверждено и визуализировано явление агрегирования восстановленных в полимерной пленке частиц металла (рис. 2).

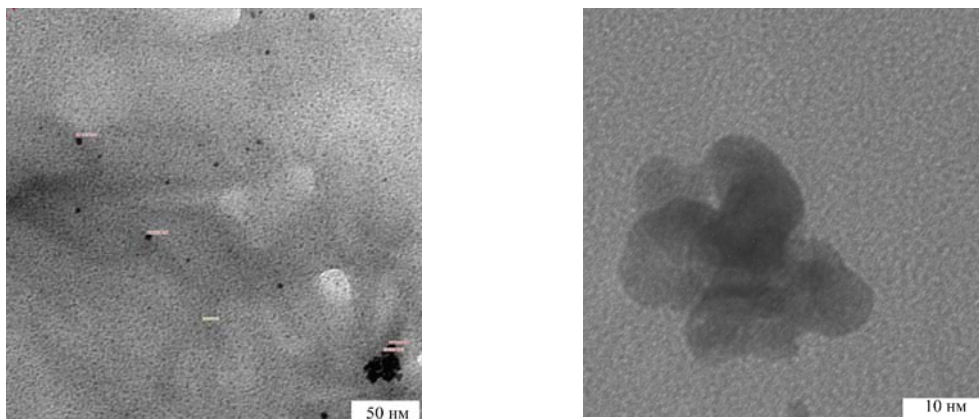


Рис. 2. Микрофотографии полиметилоакриламидных плёнки без хитозана с включением частиц золота. Оптический микроскоп Axioplan 2, Carl Zeiss (Германия).

В Au/полимерном композите обнаружены кристаллические частицы золота сферической формы размером от 4,48 до 6,55 нм (а), которые, объединены в более крупные агрегаты размером до 45-50 нм (б) (рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mahouche-Cherguia S., Guerrouachea M., Carbonniera B., Chehimib M.M. // Coll. and Surf. A: Physicochem. and Eng. Aspects. 2013. V. 439. P. 43–68.
- [2] Галаев И. Ю. // Успехи химии. 1995. Т. 64, Вып. 5. С. 505-524.
- [3] Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В. // Матер. VII Междунар. научн. конф. "Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии", 2015. С.79.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИ-3,3-БИС-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНОВ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ

Юров М.Ю., Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю., Почивалов К.В.

Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

pkv@isc-ras.ru

Методом гидростатического взвешивания получены температурные зависимости плотности (рис.1) двух образцов поли-3,3-бис-(азидометил)оксетана (ПБАМО-1 и ПБАМО-2) с различной молекулярной массой (26000 и 125000 соответственно). Видно, что они состоят из двух участков: нелинейного, отражающего термическое расширение твердого полимера и его постепенную аморфизацию за счет термомеханического разрушения кристаллитов, и линейного, отвечающего изменению плотности расплавленного полимера только в результате его термического расширения.

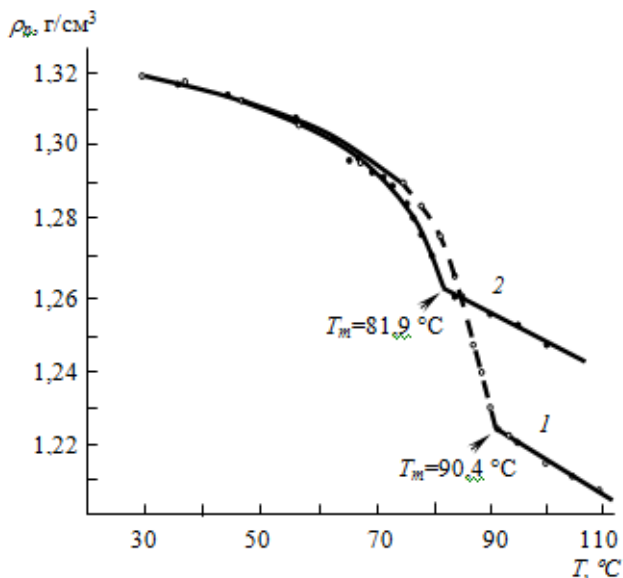


Рис. 1. Температурные зависимости плотности образцов ПБАМО-1 (1) и ПБАМО-2 (2).

В результате математической обработки этих зависимостей были определены температуры плавления (T_m) ПБАМО-1 и ПБАМО-2, которые равны 90.4 °C и 81.9 °C, соответственно.

Данные рентгеноструктурного анализа показали, что картина рассеяния рентгеновских лучей и угловое положение дифракционных максимумов для этих образцов идентичны. Это означает, что изменение средней ММ в высокомолекулярном ПБАМО не сопровождается изменением типа кристаллической решётки в нем и само по себе не может быть причиной, приводящей к различным значениям T_m .

Методом гелепроникающей хроматографии (Agilent 1200) обнаружено, что снижение этой температуры у образца, имеющего большую молекулярную массу,

обусловлено наличием в нем олигомерной фракции, фиксируемой на хроматограмме в виде отдельного пика. Методом ДСК установлено, что аморфизация данного полимера протекает в основном за счет термомеханического разрушения кристаллитов и лишь крайне незначительная их часть плавится чисто термически при T_m .

Показано, что при оценке T_m методом дифференциальной сканирующей калориметрии следует ориентироваться не на температуру максимума, а конца эндотермического пика.

Таким образом, гидростатическое взвешивание частично кристаллических полимеров в инертных по отношению к ним жидкостях является надёжным, в отличие от ДСК, методом определения температуры плавления и, в целом, изучения структурных превращений, протекающих в полимере при изменении температуры.

CONTENTS

PLENARY SESSION

P-1	Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	1
P-2	Кусманов С.А., Комиссарова М.Р., Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Парфенюк В.И. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ6 С ПОМОЩЬЮ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ЦЕМЕНТАЦИИ	5
P-3	Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г. ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КАК ОДНОСТАДИЙНЫЙ МЕТОД ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛИМЕР/МЕТАЛЛ	8
P-4	Почивалов К.В., Лебедева Т.Н., Антипа Л.А. ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДСК КАК МЕТОДА ПОСТРОЕНИЯ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ	11
P-5	Nataša A. Kablar, Mitar V. Lutovac RENEWABLE ENERGY: WIND TURBINES, SOLAR CELLS, SMALL HYDROELECTRIC PLANTS, BIOMASS, AND GEOTHERMAL SOURCES OF ENERGY	14
P-6	Подвальный С.Л., Васильев Е.М. КОНЦЕПЦИЯ МНОГОАЛЬТЕРНАТИВНОСТИ В ЭВОЛЮЦИИ ПРИРОДЫ	15
P-7	Подвальный С.Л., Васильев Е.М. ПРИНЦИП МНОГООБРАЗИЯ В ЗАДАЧАХ УПРАВЛЕНИЯ И ПРИНЯТИЯ РЕШЕНИЙ В УСЛОВИЯХ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ	18

ORAL SESSION

O-1	Choba M.A., Safonov V.A., Aleshin Yu.K. ELECTROCHEMICAL CHARACTERISTICS OF MECHANICALLY RENEWABLE ELECTRODES OF MODEL BINARY ALLOYS	21
O-2	Алешин Ю.К., Сивков М.А., Чоба М.А., Платонов В.Н. АСПЕКТЫ ВЛИЯНИЯ ВНЕШНЕЙ СРЕДЫ НА ПЬЕЗОКВАРЦЕВЫЙ СЕНСОР	23
O-3	Бабкин В.Ф., Дроздов Е.В., Завалина Е.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБКИХ БЕТОННЫХ МАТОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОДВОДНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ	26
O-4	Белкин П.Н., Смирнов А.А., Силкин С.А., Колесникова И.А., Дьяков И.Г., Кусманов С.А. АНОДНОЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЕ АЗОТИРОВАНИЕ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ 40Х В НИТРАТНО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ	29
O-5	Бурашникова М.М., Сапишева А.А., Шалаева В.С., Захаревич А.М. ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛОКНИСТОЙ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ БЕСКАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ДЛЯ ГЕРМЕТИЗИРОВАННОГО СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА	33

О-6	Ворох А.С., Кожевникова Н.С. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СУЛЬФИДЫ МЕТАЛЛОВ СО СЛУЧАЙНОЙ ПЛОТНЕЙШЕЙ УПАКОВКОЙ	35
О-7	Гамаюнова И.М., Чуриков А.В., Иванищев А.В., Ушаков А.В., Иванищева И.А. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЛИТИЙ- ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	37
О-8	Tomislav M. Pavlović, Dragana D. Milosavljević, Dragoljub Lj. Mirjanić, Galina Sazhko MATERIALS FOR PASSIVE SOLAR ARCHITECTURE	38
О-9	Дериков Я.И., Ежов А.А., Черникова Е.В., Шандрюк Г.А., Мерекалов А.С., Абрамчук С.С., Тальрозе Р.В. КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ- МОНОХЕЛИКОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ	39
О-10	Дроздов В.И. РОЛЬ «ПРОВАЛА» ВАЛЕНТНОГО ЭЛЕКТРОНА В ФОРМИРОВАНИИ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ	40
О-11	Дьяков И.Г., Белкин П.Н., Севостьянова В.С., Кусманов С.А. ПОВЫШЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ СТАЛИ 35 МЕТОДОМ АНОДНОЙ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ НИТРОЦЕМЕНТАЦИИ	41
О-12	Ермаков А.С. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ФОРМИРОВАНИЯ КОММУНИКАЦИОННО-УПРАВЛЕНЧЕСКИХ НАВЫКОВ В ИННОВАЦИОННОЙ И ПРЕДПРИНИМАТЕЛЬСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ	44
О-13	Ермакова Н.А. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛИГАНДОВ НА ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ, СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	46
О-14	Колодяжный С.А., Лутовац М., Шалимов Ю.Н., Бабкин В.Ф., Кудряш В.И., Евсеев Е.П., Захаров П.Д., Руссу А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ ПРИНЦИПОВ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ ТЕХНОЛОГИЙ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ	48
О-15	Колодяжный С.А., Шалимов Ю.Н. ИСТОРИЯ СОЗДАНИЯ НАУЧНОЙ БАЗЫ ВПИ	51
О-16	Колодяжный С.А., Шалимов Ю.Н. НОВЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ В ОРГАНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ ПОДГОТОВКИ СТУДЕНТОВ В ОПОРНОМ ТЕХНИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ	54
О-17	Rade Biočanin, Sonja Stefanov, Mitar Lutovac, Bojana Lutovac MANAGEMENT IN TRANSPORT AND STORAGE OF HAZARDOUS WASTE	56
О-18	Кудряш В.И., Шалимов Ю.Н., Руссу А.В. ПОЛУЧЕНИЕ ВКЛАДЫШЕЙ ДЛЯ ДВС НА ОСНОВЕ КОМПОНЕНТОВ С ОГРАНИЧЕННОЙ СТЕПЕНЬЮ РАСТВОРИМОСТИ (СВИНЦОВИСТЫЕ БРОНЗЫ) И ВОССТАНОВЛЕНИЕ СТАЛЬНЫХ КОЛЕНЧАТЫХ ВАЛОВ НА ОСНОВЕ СПЛАВА NiV	57
О-19	Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Комиссарова М.Р., Парфенюк В.И. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ 1-0 ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОДНОГО ИМПЕДАНСА	60
О-20	Петрушина М.Ю., Дедова Е.С. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМ ТЕПЛОВОМ РАСШИРЕНИЕМ	63

О-21	Плюснин П.Е., Семитут Е.Ю., Шубин Ю.В., Коренев С.В., Филатов Е.Ю. ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ ЗОЛОТА(III) КАК ПРЕКУРСОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОСПЛАВОВ	66
О-22	Семитут Е.Ю., Потапов А.С., Комаров В.Ю., Сухих Т.С., Филатов Е.Ю. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ С АЗОЛСОДЕРЖАЩИМИ БИТОПНЫМИ ЛИГАНДАМИ	68
О-23	Шалимов Ю.Н., Лутовац М., Кудряш В.И., Юрьев Л.С., Чугунов В.В., Шалимов Д.Л., Руссу А.В. ЭНЕРГЕТИКА, ЭКОЛОГИЯ И ЭКОНОМИКА ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ	70

POSTER SESSION

P-1	Galitskaya E.A., Efimov V.B., Mezhov-Deglin L.P., Sinitsyn V.V. NANOCLUSTER COMPOUNDS WITH HYDROGEN BONDS PRODUCED BY DEPOSITION ON LIQUID HELIUM SURFACE	73
P-2	Galitskaya E.A., Kolesnikov N.N., Redkin B.S., Orlov V.I., Sinitsyn V.V. CONVERTERS ULTRAVIOLET RADIATION INTO VISIBLE LIGHT	74
P-3	Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ SI-СОДЕРЖАЩИЕ НАНОПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ	75
P-4	Абрашов А.А., Григорян Н.С., Назарова А.А., Ваграмян Т.А. ЗАЩИТНЫЕ ОКСИДНО-ЦЕРИЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ НА СТАЛИ	78
P-5	Антина Л.А., Ильясова А.Н., Лебедева Т.Н., Почивалов К.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ ПОЛИЭТИЛЕН НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ – ПАРА-КСИЛОЛ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ	81
P-6	Rade Biočanin, Mirsada Vadić, Miroslav Mirković NHW POWERFUL WEAPON OF TODAY	82
P-7	Барбин Н.М., Пашенко О.В., Вискова Е.Г. ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОКСИДА СВИНЦА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ В ЩЕЛОЧНОМ РАСПЛАВЕ	83
P-8	Баско А.В., Антина Л.А., Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю., Юров М.Ю., Ильясова А.Н., Почивалов К.В О МЕХАНИЗМЕ РАСТВОРЕНИЯ 1,2,4,5-ТЕТРАХЛОРБЕНЗОЛА В ПОЛИЭТИЛЕНЕ НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ	85
P-9	Беспалова Ж.И., Паненко И.Н., Большенко А.В. КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ОКСИДНЫЕ СЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА	86
P-10	Бецофен С.Я., Божко С.А., Колобов Ю.Р. НОВЫЕ МЕТОДЫ ФОРМИРОВАНИЯ В МАГНИЕВЫХ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВАХ ВЫСОКОПРОЧНОГО СОСТОЯНИЯ С НИЗКИМ УРОВНЕМ АНИЗОТРОПИИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	89
P-11	Гордова А.Ф., Кулешова В.В., Лаврова Л.Ю., Пономарь Д.С., Севостьянова А.А. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АЛКИЛЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ И ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЭМУЛЬСИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НЕФТЕПРОДУКТЫ И ЩЕЛОЧНЫЕ РАСТВОРЫ	92
P-12	Simeun Ćuturić, Luka Ilić, Milan Đuričić, Mitar Lutovac STRATEGY FOR PROTECTION OF DATABASES	95

P-13	Долинина Е.С., Власенкова М.И., Романова Н.С., Парфенюк Е.В. РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТОВ АНТИКОАГУЛЯНТА ВАРФАРИН С ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ: ЭФФЕКТ СПОСОБА СИНТЕЗА КОМПОЗИТОВ НА КИНЕТИКУ ВЫСВОБОЖДЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА	96
P-14	Елсуфьев Е.В., Кашкевич А.И., Лосев В.Н. СЕЛЕКТИВНОСТЬ ОКИСЛЕННОЙ И ВОССТАНОВЛЕННОЙ ФОРМЫ СЕРОСОДЕРЖАЩЕЙ ГРУППЫ, ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛАМ	97
P-15	Ермакова Н.А. ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД ТЮМЕНСКОГО РЕГИОНА	98
P-16	Жданова Д.Ю., Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж. ВЛИЯНИЕ АМИНОКИСЛОТ НА РЕАКЦИЮ ОБРАЗОВАНИЯ Cu(II)- ТЕТРА(4-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИРИНА	100
P-17	Звягинцева А.В. СТРУКТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДОМ	102
P-18	Звягинцева А.В., Артемьева А.О. ФОРМИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР ОПТИМАЛЬНОЙ СТЕПЕНЬЮ ДЕФЕКТНОСТИ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ ГИБРИДНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА	105
P-19	Звягинцева А.В., Лутовац М. ВОДОРОДНАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	109
P-20	Dragoslava R. Đerić, Nenad L. Ignjatović, Dragan P. Uskoković APPLICATION OF HYDROXYAPATITE GRANULES IN MASTOID OBLITERATION	112
P-21	Ильясова А.Н., Лебедева Т.Н., Антина Л.А., Почивалов К.В. ОСОБЕННОСТИ АМОРФИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ	113
P-22	Карпинец А. П. ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫМИ АНИОН-РАДИКАЛАМИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И 9,10 - АНТРАХИНОНА	114
P-23	Карпинец А.П. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКУ КАТОДНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА	115
P-24	Колесников А.В., Ачкасов М.Г., Савельев Д.С., Колесников В.А. ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТРУДНОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО- АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	117
P-25	Колесников А.В., Исаев М.К., Колесников В.А., Алексеева Т.В., Новиков В.Т. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ БЛОГОРОДНЫХ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ	121
P-26	Goran Jovanov, Radovan Radovanović, Živoslav Adamović, Željko Đurić METHOD OF ANALYSIS OF SPECTRUM SIGNAL IN DIAGNOSIS ROLLER BEARINGS	124

P-27	Колобов Ю.Р., Вейко В.П., Манохин С.С., Одинцова Г.В., Кудряшов С.И. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА	125
P-28	Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Колобова А.Ю., Кудимова Ю.Е., Бетехтин В.И., Голышев А.А., Молодец А.М., Андриевский Р.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КРУПНО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА В РЕЗУЛЬТАТЕ СТУПЕНЧАТОГО УДАРНО-ВОЛНОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ	127
P-29	Колобова А.Ю., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Манохин С.С., Токмачев М.Г. ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НИКЕЛИДА ТИТАНА ПРИ ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ ОТЖИГЕ	129
P-30	Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. АКТИВИРОВАННОЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК ИЗ РАСТВОРОВ ДМСО	132
P-31	Мальцева О.В., Лазовский Д.А., Ходов И.А., Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж. ОДНО- И ДВУХТОЧЕЧНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ ОСНОВАНИЙ ZN[5,15-(ДИ-2,6-ДОДЕЦИЛОКСИФЕНИЛ)]ПОРФИРИНОМ	135
P-32	Мамардашвили Г.М., Симонова О.Р., Койфман О.И. ПРОТОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ АКСИАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ Zn-ПОРФИРИНОВ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ	136
P-33	Nataša A. Kablar FLIGHT SIMULATOR: DEFINITION, HISTORY, APPLICATIONS, DESIGN, DYNAMIC MODELING AND CONTROL	139
P-34	Мамедова Г.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА НАХЧЫВАНА	140
P-35	Маргарян К.С., Саркисян А.С., Саргисян С.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 1-ВИНИЛИМИДАЗОЛА С АКРИЛАМИДОМ НА ЖЕЛЕЗНОМ И МЕДНОМ ЭЛЕКТРОДАХ	142
P-36	Оробьёва А.С., Дидух С.Л., Лосев В.Н., Метелица С.И. КРЕМНЕЗЁМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УНИТИОЛОМ И МЕРКАПТОБЕНЗИМИДАЗОЛОМ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ As(III)	144
P-37	Парфенюк Е.В., Долинина Е.С. ВЛИЯНИЕ ТРЕГАЛОЗЫ НА СТРУКТУРНОЕ СОСТОЯНИЕ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА, ИНКАПСУЛИРОВАННОГО В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МАТРИЦУ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, И ВЫСВОБОЖДЕНИЕ БЕЛКА ИЗ КОМПОЗИТОВ	147
P-38	Živko Mihajlović, Mitar Lutovac, Ivan Jovanović, Dušan Lutovac APPLICATION OF RADIO NAVIGATION ASSET VOR IN OPERATIONAL FLIGHT	148
P-39	Попова А.А. О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ АНОДНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ТИТАНЕ, ЦИРКОНИИ И ВАНАДИИ, ПОЛУЧЕННЫХ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ	149

P-40	Попова А.А. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ ПЕРХЛОРАТОВ В ПРИСУТСТВИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ	151
P-41	Пуха В.Е., Дремова Н.Н., Попова Ю.С., Карасёв П.А., Малеев М.В. ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ПУЧКА ИОНОВ C ₆₀ НА ПОВЕРХНОСТИ Ti И Si	153
P-42	Пуха В.Е., Колобова А.Ю., Овсянников Н.А., Манохин С.С. НАНОСТРУКТУРНЫЕ И НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА СФОРМИРОВАННЫЕ ПРИ ПОМОЩИ СВЕРХЗВУКОВОЙ СТРУИ В ВАКУУМЕ	154
P-43	Столярова Д.Ю., Белоусов С.И., Чвалун С.Н. ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУСПЕНЗИЙ ТРУБЧАТЫХ И СЛОИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ ГЛИН В ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНЕ	155
P-44	Tamara Mohaći, Vojana Lutovac, Dragan Radoman, Mitar Lutovac CORPORATE SOCIAL RESPONSIBILITY OF EPS AND ENVIRONMENTAL PROTECTION	156
P-45	Тесакова М.В., Клетиков С.С., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И АНТИОКСИДАНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	157
P-46	Туманова Н.Н, Тихонова Ю.И, Березина Н.М, Базанов М.И, Семейкин А.С. ВЛИЯНИЕ ПИРИДИЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ И ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА В ПИРИДИЛПОРФИРИНАХ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ O ₂	158
P-47	Milorad Mojašević, Mitar Lutovac HYDROGRAPHIC NETWORK OF GORNJE POLIMLJE	159
P-48	Чоба М.А., Сафонов В.А., Алешин Ю.К. КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ АНИОНОВ S ₂ O ₈ ²⁻ НА МЕХАНИЧЕСКИ ОБНОВЛЯЕМОМ СЕРЕБРЯНОМ ЭЛЕКТРОДЕ	160
P-49	Чуловская А.Л., Дикунец М.А. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА СВЕРХПРОИЗВОДИТЕЛЬНОЙ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С ТАНДЕМНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЕЙ ДЛЯ СКРИНИНГ-АНАЛИЗА КОНЬЮГИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ	162
P-50	Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В. ОКСАЛАТНО-СУЛЬФАТНЫЕ И ФТОРИД-ХЛОРИДНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ ОЛОВО-НИКЕЛЬ	163
P-51	Radovan Radovanović, Jovanov Goran, Živoslav Adamović APPLICATION OF M2M TECHNOLOGY IN THE DIAGNOSIS OF WELDS	164
P-52	Шилов А.Н., Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	164
P-53	Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г, Карпенко А.А. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ ЗОЛОТА В ПОЛИМЕРНОМ КОМПОЗИТЕ, СФОРМИРОВАННОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ	167
P-54	Юров М.Ю., Лебедева Т.Н., Голованов Р.Ю., Почивалов К.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ПОЛИ-3,3-БИС-(АЗИДОМЕТИЛ)ОКСЕТАНОВ МЕТОДОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ВЗВЕШИВАНИЯ	170

**«Новые функциональные материалы и высокие
технологии»**

IV Международная научная конференция

**4-9 июля 2016 г.
Тиват, Черногория**

Тезисы докладов

4th International Conference

**«New Functional Materials
and High Technology»**

**4-9 July 2016
Tivat, Montenegro**

Abstracts