

**Federal Agency for Scientific Organizations
Russian Academy of Sciences
Academy of Sciences and Arts of the Republika Srpska
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences
Kostroma State University
Ivanovo State University of Chemistry and Technology
A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis
Serbian Royal Academy of Innovation Sciences
University Union “Nikola Tesla”, Faculty of Business and Industrial Management
Russian Academy of Nature Sciences**

«New Functional Materials and High Technology»

6th International Conference

Abstracts

**17-21 September 2018
Tivat, Montenegro**

**Федеральное агентство научных организаций
Российская академия наук
Академия наук и искусств Республики Сербия
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН
Ивановский государственный химико-технологический университет
Костромской государственный университет
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Сербская королевская академия наук и инноваций
Университет Юнион «Никола Тесла», факультет управления Sremski Karlovci
Российская академия естественных наук**

«Новые функциональные материалы и высокие технологии»

VI Международная научная конференция

Тезисы докладов

**17-21 сентября 2018 г.
Тиват, Черногория**

УДК 001.8: 544.6 (043.2)

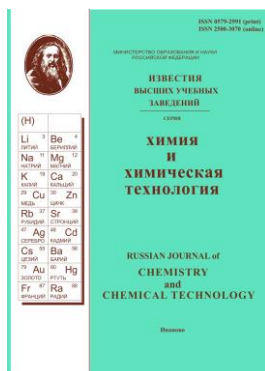
«Новые функциональные материалы и высокие технологии» VI Международная научная конференция, Тиват, Черногория, 17-21 сентября 2018г.: тезисы докладов. – Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2018. - 195 с. **ISBN 978-5-905-364-14-3**

Редактор: Парфенюк В.И.

6th International Conference «New Functional Materials and High Technology», Tivat, Montenegro, 17-21 September 2018: Abstracts. – Ivanovo: Ivanovo State University of Chemistry and Technology, 2018. – 195 p. - **ISBN 978-5-905-364-14-3.**

Editor: Parfenyuk V.I.

**Informational partner
Информационный партнер**



**Sponsors of the conference
Спонсоры конференции**



фирма Bio-Logic SAS (Франция)
ЧП "ИлПа Тех" 220089 РБ,
г. Минск, ул. Уманская, 54 тел. +375 17 328 18 02



Trg Magnolia 2ATivatMNE85320Montenegro
+382-32-673-431
+382-32-672-644
+382-68-551-600

<http://www.hotelmagnoliativat.com/>

ISBN 978-5-905-364-14-3

© «Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН», 2018

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

Проф. Парфенюк В.И., Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Сопредседатель:

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

Ученый секретарь:

к.х.н. Долинина Е.С., Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

Члены оргкомитета:

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

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

Проф. Белкин П.Н., Костромской государственный университет, Кострома, Россия

Проф. Бутман М.Ф., Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

Проф. Винокуров Е.Г., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

Проф. Киселев М.Г., 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. Румянцев Е.В., Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Россия

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

Проф. Черник А.А., Белорусский государственный технический университет, Минск, Белоруссия

Hon.D.Sc. Predrag Dashich, SaTCIP Publisher Ltd., Vrnjaka Banja (Serbia)

Prof. Goran Bojovic, Professional Learning Center, Belgrade Serbia

Prof. Rade Biochanin, University of Novi Pazar, Novi Pazar (Serbia)

Prof. Milka Dukich, University Union "Nikola Tesla", Belgrade (Serbia)

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

Prof. Goran Kvrjic, University Union Nikola Tesla Belgrade, Faculty of management Sremski Karlovci (Serbia)

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

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

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

Prof. Dragoljub Mirjanic, Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska (ANURS), Banja Luka (Republic of Srpska - Bosnia and Hercegovina)

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

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

Prof. Djerald Polak, Washington University, Seattle (Washington - USA)

Prof. Vladimir Stojanovic, University Aperiion Banja Luka (Republic of Srpska - Bosnia and Hercegovina)

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

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

Prof. Igor S. Sazonov, Belarusian-Russian University, Mogilev (Belarus)

ORAL SESSION УСТНАЯ СЕССИЯ

SYNTHESIS OF METHYLSULFIDE DERIVATIVES OF *NIDO*-CARBORANE AND METALLACOMPLEXES THEREOF

Anufriev S.A., Erohina S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Bregadze V.I.
A.N.Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia
trueMan476@mail.ru

The expanding field of carborane chemistry constantly produces new reaction types and application areas. Introduction of substituents which are capable of forming intramolecular non-covalent interactions plays a pivotal role in the design of a new material with specific properties [1]. The important role of intermolecular interactions in formation of solid state structures of carboranes and metallocarboranes is well known [2,3], however intramolecular non-covalent bonds in carboranes are much less studied. In this contribution we describe synthesis of methylsulfide derivatives of *nido*-carborane and metallocarboranes thereof with substituents which are capable of forming intramolecular non-covalent interactions.

We studied reactions of the protonated *nido*-carborane 7,8- $C_2B_9H_{13}$ with dimethyl sulfide and dimethyl sulfoxide. The reaction with dimethyl sulfide gives symmetrically substituted dimethyl sulfonium derivative 10-Me₂S-7,8- $C_2B_9H_{11}$, whereas the reaction with dimethyl sulfoxide produces asymmetrically substituted isomer 9-Me₂S-7,8- $C_2B_9H_{11}$ (Fig. 1). Demethylation reactions of the prepared sulfonium derivatives were studied: the best results were obtained using sodium amide as the demethylating agent. The reaction of the dimethylsulfonium derivatives of *nido*-carborane 9/10-Me₂S-7,8- $C_2B_9H_{11}$ with sodium amide in refluxing toluene gave the requested methyl sulfide derivatives [9/10-MeS-7,8- $C_2B_9H_{11}$]⁻ (Fig. 1) [4,5].

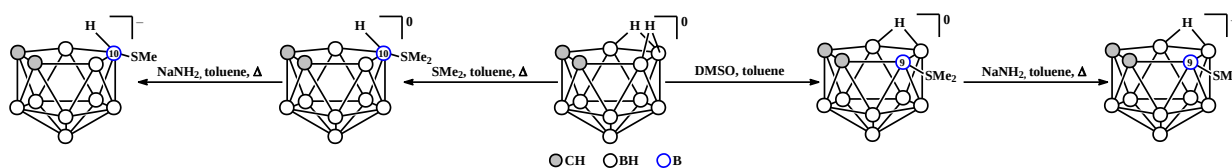


Fig. 1

The reaction of the methyl sulfide derivative of *nido*-carborane [10-MeS-7,8- $C_2B_9H_{11}$]⁻ with $CoCl_2$ gave the corresponding complex [3,3'-Co(8-MeS-1,2- $C_2B_9H_{10}$)₂]⁻. The similar reaction with asymmetrically substituted *nido*-carborane [9-MeS-7,8- $C_2B_9H_{11}$]⁻ results in diastereomeric pair of isomers of [3,3'-Co(4-MeS-1,2- $C_2B_9H_{10}$)₂]⁻ which were separated by column chromatography (Fig. 2) [6].

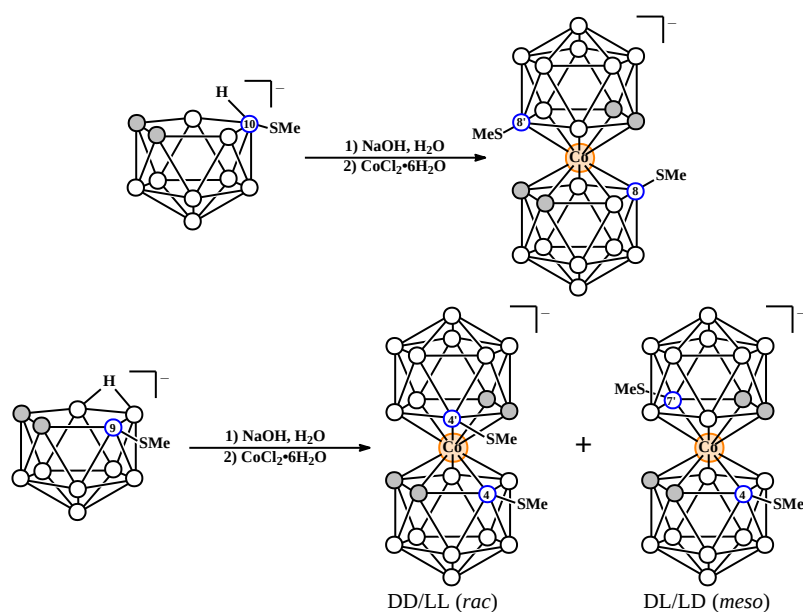


Fig. 2

Similar methyl sulfide derivatives of iron bis(dicarbollide) were obtained by another method: first we synthesized isomeric dimethyl sulfonium derivatives of iron bis(dicarbollide) $3,3'\text{-Fe(4/8-Me}_2\text{S-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2$ as described in the literature [7,8], then these derivatives were treated by strong nucleophile such BuSK resulting in partial sulfur demethylation with formation of the methyl sulfide derivatives $[3,3'\text{-Fe(4/8-MeS-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^{2-}$, which in turn were oxidized by air oxygen to give the corresponding paramagnetic substituted iron bis(dicarbollide) derivatives $[3,3'\text{-Fe(4/8-MeS-1,2-C}_2\text{B}_9\text{H}_{10})_2]^-$ (Fig. 3) [9].

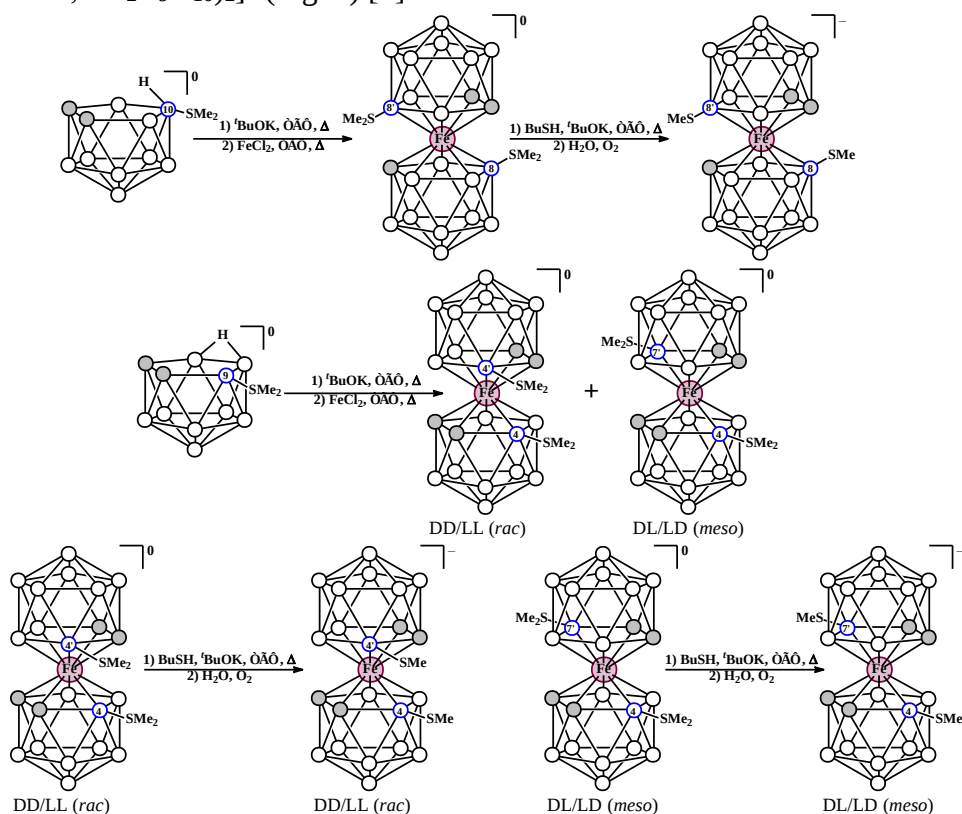


Fig. 3

Methyl sulfide derivatives of nickel bis(dicarbollide) were obtained by reaction of the corresponding methyl sulfide derivatives of *nido*-carborane [9/10-MeS-7,8-C₂B₉H₁₁][−] with Ni₃(acac)₆ (Fig. 4).

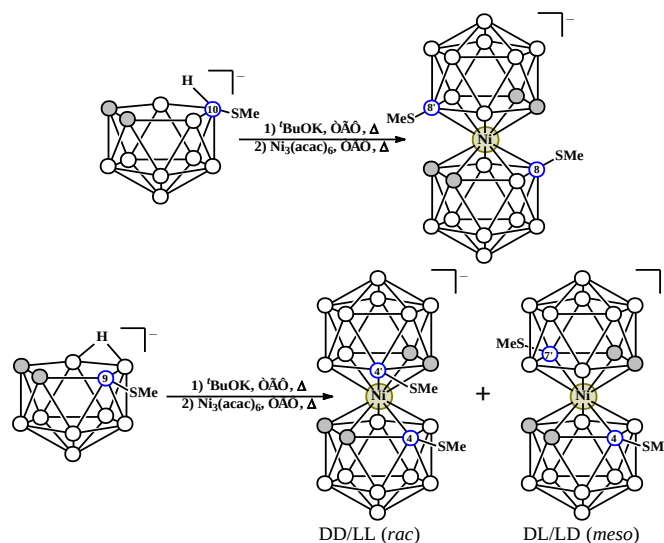


Fig. 4

The role of intramolecular hydrogen bonding between the dicarbollide ligands in transition metals bis(dicarbollide) complexes [3,3'-M(1,2-C₂B₉H₁₁)₂][−] in stabilization of their different rotational isomers (rotamers) was studied by single-crystal X-ray and NMR spectroscopy studies [6, 9].

REFERENCES

- [1]. Non-covalent Interactions in the Synthesis and Design of New Compounds (Maharramov A.M., Mahmudov K.T., Kopylovich M.N., Pombeiro A.J.L., Eds.). John Wiley & Sons. Hoboken. 2016.
- [2]. Fox M.A., Hughes A.K. // Coord. Chem. Rev. 2004. V. 248. P. 457.
- [3]. Sedlak R., Fanfrik J., Pecina A., Hnyk D., Hobza P., Lepšik M. Noncovalent interactions of heteroboranes. In: Boron: The Fifth Element (D.Hnyk & M.L.McKee, Eds.). Springer. Heidelberg. 2015.
- [4]. Anufriev S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Bregadze V.I. // J. Organomet. Chem. 2017. V. 849-850. P. 315.
- [5]. Anufriev S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Bregadze V.I. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 4436.
- [6]. Anufriev S.A., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Filippov O.A., Fabrizi de Biani F., Corsini M., Chizhov A.O., Sivaev I.B. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. P. 4444.
- [7]. Yan Y-K., Mingos D.M.P., Muller T.E., Williamsa D.J., Kurmoob M. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1994. P. 1735.
- [8]. Janousek Z., Plešek J., Hermanek S. // Acta Cryst. 1998. P. 36.
- [9]. Anufriev S.A., Erokhina S.A., Suponitsky K.Yu., Anisimov A.A., Laskova J.N., Godovikov I.A., Fabrizi de Biani F., Corsini M., Sivaev I.B., Bregadze V.I. // J. Organomet. Chem. 2018. V. 865. P. 239.

This work was supported by the Russian Science Foundation (16-13-10331).

KORIŠĆENJE SANITARNO-OTPADNIH VODA KAO DOPUNSKI ENERGETSKI IZVOR U JAVNIM OBJEKTIMA

Dražen Sarjanović¹, Vinko Perić², Rade Biočanin¹, Mirsada Badić²

¹Internacionalni univerzitet Travnik, Travnik, Bosna i Hercegovina

²Internacionalni univerzitet u Brčkom, Brčko Distrikt, BiH

Uvod

Prirodna ili kondicionirana voda, pošto je jednom iskorištena za određenu namenu postaje ponovo upotrebljena ili sanitarno-otpadna voda. Tom prilikom u njen sastav ulazi manja ili veća količina različitih primesa – zagađivača, odnosno fizičke, hemijske i biološke karakteristike se u toku upotrebe toliko menjaju, da ona postaje nepodobna za onu upotrebu radi koje je i nastala.

Kućna sanitarno-otpadna voda predstavlja vodovodnu vodu ili prirodnu vodu približnog kvaliteta koja je upotrijebljena za kuvanje, pranje, ili sanitarne potrebe u domaćinstvu. Pored mineralnih i organskih materija koje su već bile prisutne u vodi čijom je upotrebom ova otpadna voda i nastala, ona još sadrži i značajne količine humanih ekskrementa, papira, sapuna i drugih sredstava za pranje, otpadaka od hrane, mineralnih otpadaka i velikog broja drugih otpadnih materijala. Najveći deo zagađivača domaće otpadne vode ipak je organskog porekla i, zbog svoje visoke energetske vrijednosti, podložan je delovanju saprofitnih mikroorganizama, odnosno mikroorganizmima koji se hrane mrtvim organskim materijalom. Zato je ova otpadna voda podložna mikrobiološkoj razgradnji, odnosno truljenju. Otuda ona može imati vrlo neprijatan miris, na primjer na sumporovodonik.

Za domaće otpadne vode iz čitavog jednog naselja ili grada, sa malim ili nikakvim udjelom industrijskih otpadnih voda, i koje sadrže i značajan udio otpadnih voda iz različitih ustanova i javnih institucija, često se koristi naziv sanitarne otpadne vode.

Ako je za to naselje ili grad karakteristična i razvijena industrijska proizvodnja i ako se i industrijske otpadne vode (uz određeni stepen obrade) ispuštaju u gradsku kanalizacionu mrežu i miješaju sa domaćim, odnosno sanitarnim otpadnim vodama, onda se tako nastala smješa naziva komunalna ili gradska otpadna voda.

Otpadne vode u čijem sastavu dominiraju humani ili životinjski ekskrementi, a koje uglavnom potiču iz nužnika, pisoara, štala i slično, nazivaju se fekalne otpadne vode.

Industrijske otpadne vode obuhvataju sve one otpadne vode koje ne vode neposredno i isključivo poreklo iz domaćinstva. Industrijske otpadne vode nastaju u fabrikama i industrijskim pogonima nakon upotrebe vode u procesu proizvodnje. Osnovna karakteristika ove grupe otpadnih voda je veoma velika raznovrsnost sastava¹.

Nacionalna asocijacija lokalnih vlasti Srbije, stalna konferencija gradova i opština je kao preporuku lokalnim samoupravama objavila vodič za izradu lokalnih strategija održivog razvoja sa prilogom - lista indikatora. Svi oni su tradicionalni indikatori ekosocijalnog sistema.

Rast turističkih aktivnosti određuje turizam kao veoma bitan ekonomski društveni fenomen. Rast predstavlja povećanje potrošnje energenata koji se koriste u svim operacijama bitnim za efikasno funkcionisanje hotela kao jedinstvenog sistema (priprema sanitarne vode, priprema hrane, zagrevanje-hlađenje soba itd.), gde se povećava emitovanje CO₂ u atmosferu. Kada bi turizam i hotelijerstvo kao njegov osnovni subjekat nastavili da se razvijaju kao do sada, emisija štetnih gasova prouzrokovana ovim aktivnostima bi se u narednih petnaest godina povećala dva i po puta. Ovakav razvoj je jednostavno neprihvatljiv i neodrživ.

Danas kompanije/preduzeća moraju da rešavaju ogroman broj problema u vezi sa ekološkim posledicama svog poslovanja. Uporedo sa investicionim programima tehničko-tehnološke modernizacije, ekološki programi su u poslovnim planovima krupnog biznisa. Kao jedan od najvažnijih pokazatelja strateškog upravljanja savremenih korporacija javlja se ekološki pokazatelj.

¹ Brutlandova komisija je 1987. godine objavila izveštaj pod nazivom „naša zajednička budućnost“ („our common future“), koji je obuhvatio široki niz tema o zaštiti životne sredine. Brutlandov izveštaj je naveo, da se ekonomski razvoj ne može zaustaviti ali da ga je neophodno uklopiti u ekološke limite planete. U izveštaju je upotrebljen termin održivi razvoj koji je definisan kao „razvoj u pravcu zadovoljavanja potreba sadašnjih generacija ne ugrožavajući mogućnost budućim generacijama da zadovolje njihove potrebe“.

1. Pojam i karakteristike energetske efikasnosti

Pod pojmom energetska efikasnost uglavnom se sreću dva značenja od kojih se jedno odnosi na poboljšanje mera za uvođenje energetske efikasnosti uređaja i opreme a drugo na same mere i ponašanje sistema. Osnovne mere koje se odnose na uvođenje energetske efikasnosti uređaja i opreme su: mere poboljšanja karakteristika samog objekta (izolacija fasadni zidova, stolarija i dr.), mere unapređenja tehničkih sistema (toplotne pumpe, korišćenje obnovljivih izvora energije i dr.), mere optimizacije eksploatacije tehničkih sistema.

Pod merama i ponašanjima podrazumevamo pre svega međunarodni standard ISO 50001 koji predstavlja osnov za uspostavljanje sistema energetske efikasnosti i uvođenja energetskog menadžmenta. Standardi ustanovljeni klasifikacijom i kategorizacijom su najčešće presudan faktor konkurentnosti hotelskih objekata i njihove ukupne ponude. Standardom se definišu zahtevi za uspostavljanje, primenu, održavanje i unapređenje sistema upravljanja energijom, sa ciljem da se organizacijama koje ga uvode omogući da slede sistemski pristup u postizanju stalnog poboljšanja energetske performansi. Pod energetskim performansama podrazumevamo korišćenje i potrošnju energije, merenje, izveštavanje i dokumentovanje, projektovanje i nabavku opreme, osoblje koje doprinosi energetske efikasnosti i dr.

Energetski menadžment predstavlja deo celokupnog sistema „environmentalno“ (životne sredine) menadžmenta. Njegov prvi i osnovni cilj jeste kontinuirana težnja ka funkcionisanju kompanije na principima optimalne i efikasne upotrebe energije. Ovo znači da postoji potreba stalnog posmatranja i unapređenja svih delova sistema kako bi se, kada god je to finansijski izvodljivo primenile mere koje bi doprinele povećanju efikasnosti upotrebe energije u samoj kompaniji.

Za turističke kompanije dobar energetski menadžment znači i dobar poslovni rezultat zahvaljujući uštedama na računu za utrošenu energiju. Benefiti koji se ostvaruju povećanjem energetske efikasnosti su višestruki. U osnovi poslovanja svakog privrednog subjekta je povećanje profita. Povećanje energetske efikasnosti direktno doprinosi smanjenju troškova vezanih za energiju, što implicira profit.

Povećanje energetske efikasnosti doprinosi smanjenju emisije CO₂, smanjuje se takozvani „ugljenični“ otisak kompanije, (sve je veći broj hotelskih lanaca koji dokumentuju podatke vezane za upotrebu energije u svojim objektima), a samim tim i negativan uticaj kompanije na životnu sredinu, ovo je sigurno i najbitniji doprinos povećanja energetske efikasnosti.

Kompanije koje svoju poslovnu delatnost u oblasti turizma obavljaju u nacionalnom parku „Kopaonik“, koji je ujedno i naš najveći skijaški centar i najpoznatija turistička destinacija kako domaćih tako i stranih gostiju, u obavezi su da se prema takvom okruženju odnose sa posebnom pažnjom. Oni su dužni da ne potroše nasleđe naših predaka i ne ostave veliki dug našim budućim pokolenjima.

2. Analiza izdašnosti sanitarne otpadne vode

Toplotna pumpa je termodinamički proces kojim je moguće da se uložnim radom u kružnom procesu oduzme energija jednog medijuma obično nižeg temperaturnog nivoa da bi se zatim na višem temperaturnom nivou predajom drugom medijumu ta energija iskoristila za grejanje. Toplotne pumpe predstavljaju mašine koje obezbeđuju prenos toplote od tela niže na telo više temperature. Za razliku od rashladnih uređaja (hladnjaka i zamrzivača), toplotne pumpe služe za grejanje nekog prostora ili materije (vazduha ili vode) na račun hlađenja neke okoline. Pri tome je količina toplote koja se dobila radom toplotne pumpe i koja se može iskoristiti za zagrevanje prostora, mnogostruko veća od toplotnog ekvivalenta utrošenog rada.

Savremene toplotne pumpe imaju stepen iskorišćenja šest puta veći od energije uložene u njen rad, što znači da možemo da dobijemo 6 kW odnosno 21600 kJ toplotne energije za 1 kWh utrošene električne energije. Opšte je poznato da pri direktnom otpornom grejanju za utrošeni 1 kWh električne energije može da se dobije najviše 1kW toplotne energije odnosno 3600 kJ [5].

Ukupna raspoloživa energija sastavljena je od toplote niske temperature koja dolazi od medijuma koji je u ovom slučaju sanitarna otpadna voda (gray- water), čija se energija koristi da se

pomoću toplotne pumpe podigne na višu temperaturu i toplotnog ekvivalenta uloženog za kružni proces rada toplotne pumpe.

Dostupnost najekonomičnijeg i u svakom smislu nejefikasnijeg izvora energije je svakako osnov za visok stepen iskorišćenja toplotne pumpe. Budući da se ovde radi o sistemu VODA-VODA, koji koristi otpadnu sanitarnu vodu, potrebno je dodatno pojasniti prednosti korišćenja otpadne sanitarne vode kao izvora toplote u odnosu na geotermalne vode koje se crpe iz bušenih bunara.

Toplotna pumpa VODA-VODA koristi energiju dobijenu iz pozemnih voda čija je temperatura konstantna i kreće se između 8°C i 10°C , što je veoma dobro i omogućava maksimalni mogući stepen iskorišćenja toplotne pumpe bez obzira na temperaturu spoljnog vazduha koji ne može da ima nikakav uticaj na temperaturu geotermalnih voda. Postoje određeni ograničavajući faktori prilikom eksploatacije geotermalnih voda, za jedan funkcionalni sistem koji koristi energiju geotermalnih voda potrebna su dva bunara. Jedan bunar služi kao napojni iz kojeg se uzima voda koja protiče preko izmenjivača toplote i pri tom procesu joj se oduzima toplota. Drugi bunar služi kao ponorni odnosno upojni u koji se ohlađena voda vraća.

Bunari podrazumevaju veliki trošak, pre svega potrebna je bušotina, dozvola za korišćenje parcele budući da napojni i upojni bunari moraju da budu na međusobnoj razdaljini od 15 metara do 20 metara, takođe, za korišćenje podzemne i površinske vode potrebna je dozvola nadležnog zavoda za vodoprivredu koji izdaje „vodnu dozvolu“.

Za korišćenje otpadne sanitarne vode koja se prikuplja u vlastitom prostoru nema troškove bušenja bunara, nema zauzeće tuđe ili vlastite parcele i nisu potrebne dozvole nadležnih državnih organa.

Sanitarna otpadna voda koju možemo nazvati sivom vodom (gray water), podrazumevamo otpadnu vodu koja nastaje korišćenjem vode u objektu (stambena zgrada, poslovni objekti, hoteli, itd) i koja ne sadrži čvrste rastvorljive i nerastvorljive materije i urin.

Osnova za mogućnost iskorišćenja toplote iz otpadne sanitarne vode je razdvajanje fekalnih sanitarnih voda (black water) od ostalih sanitarnih voda (gray water).

U ostale sanitarne vode spadaju: voda iz tuševa, umivaonika, kada, šanaka odnosno sve otpadne vode koje nisu kontaminirane rastvorenim ili nerastvorenim čvrstim materijama.

Ovakva voda ima veliki energetska potencijal i može da dostigne temperaturu i do 30°C u kolektorima.

Izdašnost sanitarne vode zavisi od veličine objekta. Grand Hotel & Spa se nalazi u turističkom centru Kopaonika, neposredno ispred Doline sportova (centar), odakle se priključuje sistemu ski-staza, sa predivnim panoramskim pogledom na šumovite padine ove velelepne planine Srbije.

Svoju istoriju započeo je kao Hotel Karavan koji je izgrađen 1981. godine a kasnije je iz godine u godinu dobijao noviji i savremeniji izgled i mnogo kvalitetniju ponudu. Pri kraju 2012. godine ovaj superluksuzni hotel pa je potpuno renoviran i opremljen u skladu sa najvišim hotelskim standardima Balkana, Evrope i Sveta. Sigurno da je izgradnja spoljnog bazena sa đakuzijem, koji ima toplu vezu sa zatvorenim bazenom, poput modernih evropskih spa-centara, najveća novina u Spa ponudi ovog hotela.

U ovom koautorskom radu, posmatrani primer je blok A hotela „Grand“ Kopaonik, gde je objekat sa šest etaža, 19 apartmana i 60 soba. Uzmemo li u obzir da možemo smestiti barem dve osobe u jednu smeštajnu jedinicu, onda dolazimo do zaključka da je smeštajni kapacitet ovog objekta barem 158 osoba. Prema nekim studijama prosečna potrošnja vode u hotelima kreće se u proseku do 160 l/dnevno po osobi, od toga na sivu sanitarnu vodu otpada oko 70 l/dnevno. U svojoj sanitarnoj vodi leži veliki energetska potencijal, budući da je temperatura vode za tuširanje iznad 38°C .

Voda se prikuplja tako što ide gravitaciono kroz sistem cevi u kolektore veličine 30 m^3 , zatim prolazi kroz sistem grubih filtera koji služe da ostrate eventualne mehaničke materije, posle toga odlazi na izmenjivač toplote koji ima sposobnost oduzimanja toplote koja se dalje predaje toplotnoj pumpi.



Slika 1. Hotel „GRAND“ Kopaonik-višestruke mogućosti iskorišćenja kapaciteta

Iz tako ohlađene otpadne sanitarne vode je „skinuta“ energija koja je preko toplotne pumpe vraćena u sistem grejanja objekta „fan-coil“ uređajima. Pothlađena voda se izliva u kanalizacionu mrežu zajedno sa fekalnom sanitarnom vodom (black water). Postoji i mogućnost da se ta voda dalje koristi za ispiranje WC šolja, ali to nije predmet ovog rada.

Tabela 1. Proračun količina otpadnih voda od sanitarnih uređaja

Sanitarni objekat	Broj objekata N (kom)	Koeficijent popunjenosti K	NK	P	qn l/s	Q l/s
Tuš	79	0,70	55,30	70,00	0,22	12,17

Za jedno tuširanje dnevno potrebno je 12,17 l/sobi, pri kapacitetu 70% popunjenosti soba. Ako uzmemo u obzir da su sobe dvokrevetne onda imamo barem dva tuširanja dnevno u jedno sobi i to je onda 24,34 l/sobi. Ako jedno tuširanje u proseku traje 7 minuta odnosno 420 sekundi, onda dolazimo do proračuna da je prosečna dnevna proizvodnja sive sanitarne vode 10.222,8 l/dan [6].

Tabela 2 . Količina sive sanitarne vode u bloku A hotela „Grand“ Kopaonik

Mesec	Dana	Proizvodnja sive san. Vode u punom kapacitetu hotela		Zauzetost hotela	Proizvodnja sive vode l/mesec
		Dnevno l/dan	mesečno l/mesec		
Januar	31	10.222	316.882	95%	301.038
Februar	28		286.216	95%	271.905
Mart	31		316.882	83%	263.012
Oktobar	31		316.882	78%	247.168
Novembar	30		306.660	86%	263.727
decembar	31		316.882	92%	291.531

3. Uporedna analiza sistema za grejanje sa emisijom dimnih gasova

U narednom delu je izvršena uporedna analiza sistema za grejanje sa emisijom dimnih gasova:

I sistem.

U hotelskom kompleks „Grand“ postoji centralna kotlarnica koja kao energent koristi mazut i koja zagreva ceo kompleks kao i pomenuti novoizgrađeni blok A.

II sistem.

Takođe, prilikom izgradnje novog bloka A, implementiran je i sistem za prikupljanje sanitarne otpadne (sive) vode sa toplotnom pumpom.

III sistem.

Kao treći, teorijski je prikazan sistem sa direktnim prenosom električne energije u toplotnu putem elektro-kotlova. U Srbiji je ovakav vid korišćenja električne energije za zagrevane prostora

veoma zastupljen kod investitora jer ga u startu karakteriše niska cena opreme i izvođenja radova, zanemarujući u potpunosti negativan ekološki aspekt takvog načina korišćena električne energije.

Tabela 3 . Predviđeno vreme rada sistema u posmatranom periodu

Vreme rada sistema	Meseci godišnje	Dana mesečno	Sati dnevno	Ukpno radnih sati godišnje
	6	30	18	3240

Obzirom da u objektu postoje dva pralelna sistema za zagrevanje prostora, u tabeli smo posmatrali potrošnju energenata sistema koji koristi mazut i sistema sa toplotnom pumpom koji koristi električnu energiju za rad pumpe. Da bi uporedili potrošnju kiseonika i emisiju dimnih gasova koja nastaje usled sagorevanja fosilnih goriva, električnu energiju za pokretanje pumpe konvertovali smo u lignit. Istaknimo da je strukutra proizvodnje električne energije u Srbiji sledeća: 71% dolazi iz termo elektrana, 28% iz hidro elektrana i 1% ostali obnovljivi izvori.

Tabela 4. I sistem

Energent	Potrošnja	Snaga	L min.	Vaf.	Potrošnja O ₂	Emisija CO ₂
Mazut	4,6 kg/h	52,44 kWh	10,8 m ³ /kg	11,7 m ³ /kg	14,90 kg/h	16,70 kg/h
			49,68 m ³ /h	53,82 m ³ /h	48.303 kg/god.	54.108 kg/god.
			160.963 m ³ /god.	174.377 m ³ /god.	54.613 kg	64.443 kg
Električna energija*	2,4 kWh		2,73 m ³ /kg	3,48 m ³ /kg	1,94 kg/h	3,19 kg/h
	2,38 kg/lig.*		6,49 m ³ /h	8,28 m ³ /h	6.310 kg/god.	10.335 kg/god.
			21.027 m ³ /god.	26.827 m ³ /god.		

*Električna energija potrebna za zagrevanje mazuta, pumpe za transport mazuta i rad gorionika.

Tabela 5. II Sistem

Energent	Potrošnja	Snaga	L min.	Vaf.	Potrošnja O ₂	Emisija CO ₂
Električna energija za T.P.	9 kWh	52,2 kWh	2,73 m ³ /kg	3,48 m ³ /kg	7,32 kg/h	12 kg/h
	8,94 kg/lig.**		24,4 m ³ /h	31,11 m ³ /h	23.729 kg/god.	38.880 kg/god.
			79.056 m ³ /god.	100.796 m ³ /god.		

**Struktura proizvodnje električne energije u Srbiji: 71% termo-elektane, 28% hidro-elektane i 1% ostali obnovljivi izvori. Za proizvodnju 1kWh u „TENT Obrenovac“ potrebno je 1,4 kg lignita iz Kolubare ili 10.800 kJ, jer je energetska vrednost lignita „Kolubara“ oko 7.500 kJ.

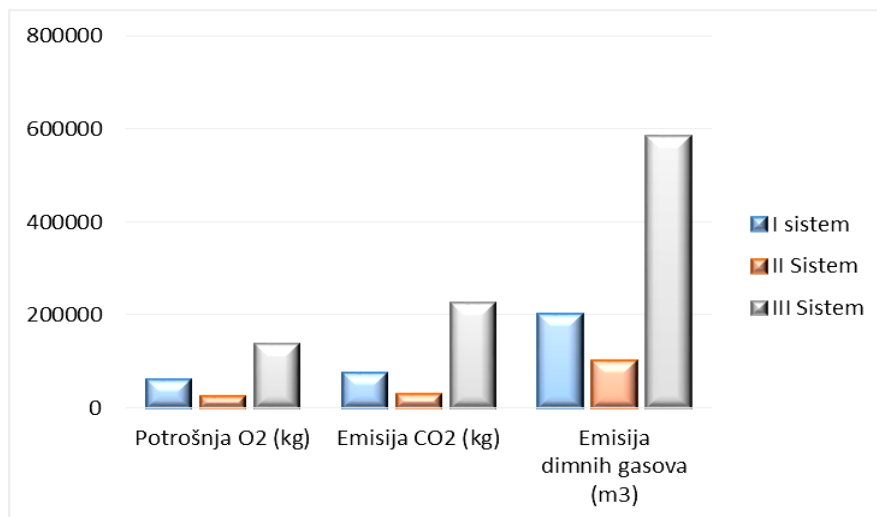
Tabela 6. III Sistem

Potrošnja enegenata	Električna energija	Lignit	L min.	Vaf.	O ₂ /kg	CO ₂ /kg
56 kWh	37 kWh	51,8 kg	2,73 m ³ /kg	3,48 m ³ /kg	42,43 kg/h	69,60 kg/h
			141,4 m ³ /h	180,26 m ³ /h	137.473 kg/god.	225.504 kg/god.
			548.136 m ³ /god.	584.055 m ³ /god.		

U sistemu II i III emisija dimnih gasova odvija se na mestu proizvodnje električne energije za razliku od sistema I gde se emisija dimnih gasova odvija na mestu potrošnje energenata, što predstavlja samo kozmetičku, ali ne i suštinsku razliku u odnosu prema životnoj sredini. Pritom, za izračunavanje gore navedenih vrednosti korišćeni su sledeći parametri:

- za sagorevanje 1 kg mazuta potrebno je 3,24 kg kiseonika (O_2),
- za sagorevanje 1 kg navedenog lignita potrebno je 0,8 kg O_2 ,
- količina vazduha potrebnog za sagorevanje 1 kg mazuta = 10,8 m³/kg,
- količina dimnih gasova koji se oslobađaju prilikom sagorevanja 1 kg mazuta = 11,7 m³/kg,
- količina vazduha potrebnog za sagorevanje 1 kg lignita = 2,73 m³/kg,
- količina dimnih gasova koji se oslobađaju prilikom sagorevanja 1 kg lignita = 3,48 m³/kg,
- težina O_2 = 1,429 kg/m³,
- težina CO_2 = 1,977 kg/m³,
- sadržaj CO_2 u 1m³ dimnih gasova koji se oslobađaju prilikom sagorevanja mazuta je 15,70 %,
- sadržaj CO_2 u 1m³ dimnih gasova koji se oslobađaju prilikom sagorevanja lignita je 19,56 %,
- formula za izračunavanje potrebne količine kiseonika O_2 pri sagorevanju 1 kg mazuta: 10,8 m³/kg (potrebna količina vazduha za sagorevanje 1 kg mazuta) * 0,21 (procenat sadržaja O_2 u vazduhu) = 2,268 O_2 /m³ vazduha x 1,429 (težina O_2) = 3,24 kg O_2 ,
- formula za izračunavanje za kWh utrošene (proizvedene) električne energije: 9kWh x 0,71 = 6,93 kWh (električna energija koja se dobija iz TE) * 1,4 kg/kWh = 8,94 kg lignita.
- približna formula za minimalnu količinu vazduha: L min. = 0,25 m³ za 1000 kJ.

Primetimo da za istu količinu utrošene energije za zagrevanje prostora imamo sasvim različite vrednosti u potrošnji O_2 i emisiji dimnih gasova u zavisnosti kako se ta energija koristi. Lako se može uočiti da je II sistem koji koristi toplotnu pumpu (voda-voda) sa sanitarnom otpadnom vodom daleko najekonomičniji. Korišćenjem toplotne pumpe čiji je medijum siva sanitarna voda, i uzmevši u obzir da je optimalno vreme trajanja grejne sezone na Kopaoniku namanje 3240 h, razlika u potrošnji kiseonika koji je potreban prilikom sagorevanja fosilnih goriva u odnosu na ostala dva posmatrana sistema je 30.884 kg/ O_2 .



Slika 2. Razlike u potrošnji razmatranih sistema u objektu

Zaključak

Otpadna sanitarna voda (siva voda) koja se prikuplja iz tuševa, umivaonika i šanaka sadrži značajan energetske potencijal. Ona se sa tehničke, ekonomske i formalno-pravne strane može iskoristiti kao veoma pristupačan medijum u čijem okruženju toplotna pumpa radi sa maksimalnim mogućim stepenom iskorišćenja.

U izveštaju o napretku u sprovođenju Nacionalne strategije održivog razvoja, koji je objavljen kao publikacija [7], dati su suštinski indikatori koji predstavljaju manju grupu veoma reprezentativnih pokazatelja, koji nisu međusobno povezani, ali je njihova osnovna uloga da daju opštu sliku o tome da li se sistem približava ciljevima održivog razvoja. Trendovi kretanja indikatora u ovom izveštaju su prikazani grafičkim simblom (strelicom) i označavaju pozitivan trend ka višem nivou održivosti i negativan trend ka nižem nivou održivosti. Indikatori kao što su: broj usvojenih strategija lokalnog održivog razvoja, broj ekoloških udesa i štete u njima, procenat budžetskih sredstava utrošenih za zaštitu životne sredine i energetska intezivnost imaju pozitivan trend i strelicu ka višem nivou održivosti. Indikator ukupne godišnje emisije gasova sa efektom staklene bašte ima negativan trend i strelicu ka nižem nivou održivosti.

Neefikasno korišćenje energije vodi ka sve većem rasipanju resursa i neefikasnom privrednom razvoju, čime se urušava koncept opravdanosti održivog razvoja.

Analizom ovog primera upotrebe otpadne sive sanitarne vode kao izvora energije za toplotnu pumpu, možemo zaključiti da je sistem efikasan u uslovima smanjenja emisije štetnih gasova u atmosferu i da se njegovim korišćenjem može uštedeti znatna količina energenata uz finansijski rast. Troškovi upravljanja otpadnim vodama su na drugom mestu po iznosu u strukturi troškova upravljanja otpadom i iznose prosečno 13,82% prosečnog godišnjeg iznosa troškova za zaštitu životne sredine [8]. Upravo ekonomski aspekt može biti jedan od razloga za povećanje opravdanosti održivog razvoja. Moralni razlozi su najvažniji razlozi koji nas pućuju na koncept održivosti. Danas je taj koncept postao široko prihvaćen kao uslov opstanka i napretka čovečanstva.

REFERENCES

- [1] Biočanin R., Badić M. Rizici i ekološka bezbednost, IUT Travnik, 2015.
- [2] Barjaktarović D., Upravljanje kvalitetom u hotelijerstvu, Univerzitet Singidunum, Beograd, 2013.
- [4] Biočanin R., Muraspahić M. Obnovljivi izvori energije, IUT Travnik, Travnik, 2018.
- [5] Biočanin R. Humana ekologija, FZF Travnik u Travniku, Travnik, 2016.
- [6] Đukanović S., Obnovljivi izvori energije, Gradska biblioteka „Božidar Knežević“, Ub, ISBN: 978-86-86411-02-0, str.193, 2009.
- [7] Trivan D., Arsenijević O., Milošević M., Ekološka bezbednost korporativnih struktura, Ecologica, 83, 2016.
- [8] Reknage H., Šprenger E., Šramerk E., Čeperković S., Grejanje i klimatizacija 05/06, Interklima, Vrnjačka Banja, 2004, 210- 212 str.
- [9] Rysulova M., Kaposztasova D., Markovic G., Vranay F., Water saving plan by water reuse in hotel building, Tehnical University of Kosice, 2015.
- [10] Vukadinović P., Damjanović A., Vulović R., Upravljanje zaštitom životne sredine u Srbiji sa aspekta ekonomskih instrumenata, Ecologica, 83, 610-616 str., 2016.
- [11] Veljković N., Indikatori održivog razvoja: Srbija i svet, Agencija za zaštitu životne sredine, Republika Srbija, 2017.

PRECRYSTALLIZATION TREATMENT AND IR LUMINESCENCE OF Ni²⁺-DOPED GALLIUM-GERMANOSILICATE GLASSES

Ignat'eva E.S.¹, Golubev N.V.¹, Kozlova E.O.¹, Mashinsky V.M.², Sigaev V.N.¹

¹Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²Fiber Optics Research Center, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

elenaigniteva@muctr.ru

The addition of NiO to Ga₂O₃-containing germanosilicate glass leads to a broadband infrared (IR) luminescence of heat-treated samples. The optical properties of this novel material indicate that it might be a promising candidate as infrared emitter for new broadband optical amplifiers [1, 2]. The origin of the IR luminescence is due to selective embedding of Ni²⁺ ions in

the nanocrystals (NCs) precipitated during heat-treatment [2]. The processes of their formation and influence on the spectral-luminescence characteristics in the visible and near-IR ranges have been recently described [2-5]. In particular, the integrated intensity and half-life time of the luminescence of Ni^{2+} strongly decreased with increasing concentration of these ions per NC due to the enhancement of nonradiative processes [2]. One of the possible approaches to enhance the light emission yield is the application of two-stage heat treatment. This makes it possible to decrease the number of Ni^{2+} ions per NC by both increasing number and reducing the size of NCs. The crystallization of glasses is known to be significantly influenced by heat treatment in the precrystallization period, however, systematic studies of the effect of pretreatment conditions on optical properties of nanostructured glasses are extremely few. In this study, the conditions for pretreatment of Ni^{2+} -doped Ga_2O_3 -containing germanosilicate glasses, under which both the rate of nucleation and efficiency of IR luminescence are maximized, are revealed.

REFERENCES

- [1]. Golubev, N.V., Savinkov, V.I., Ignat'eva, E.S. et al. Nickel-doped gallium-containing glasses luminescent in the near-infrared spectral range // *Glass Phys Chem.* 2010. V. 36. P. 657-662.
- [2]. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S. et al. Nickel-assisted growth and selective doping of spinel-like gallium oxide nanocrystals in germano-silicate glasses for infrared broadband light emission // *Nanotechnology.* 2012. V. 23. 015708 (7pp).
- [3]. Sigaev V.N., Golubev N.V., Ignat'eva E.S. et al. Light-emitting Ga-oxide nanocrystals in glass: a new paradigm for low-cost and robust UV-to-visible solar-blind converters and UV emitters // *Nanoscale.* 2014. V. 6. P. 1763-1774.
- [4]. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Sigaev V.N. et al. Nucleation-controlled vacancy formation in light-emitting wide-band-gap oxide nanocrystals in glass // *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 4380-4387.
- [5]. Paleari, A., Golubev, N.V., Ignat'eva, E.S. et al. Donor-Acceptor Control in Grown-in-Glass Gallium Oxide Nanocrystals by Crystallization-driven Heterovalent Doping // *ChemPhysChem.* 2017. V. 18 (6), 662-669.

The work was supported by Mendeleev University of Chemical Technology of Russia. Project Number F023-2018.

ALKALINE ACTIVATION OF METALLURGICAL AND FUEL WASTE FOR PRODUCING HIGH-SILICA MATERIALS

Klimenko N.N.^{1,2}, Mikhailenko N.Yu.¹, Delitsyn L.M.²

¹Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

²Joint Institute for High Temperatures of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

klimenko.muctr@gmail.com

The tasks of utilization of production induced waste don't lose their relevance. The accumulation of large stocks of low-used waste at metallurgical plants and ash-and-slag waste dump of thermal power plants stimulate the search for ways of their utilization in large-scale industries, for example, in construction. Recently, researchers are paying increasing attention to the effectiveness of the technologies and materials being developed. Prospective resource and energy efficient materials include materials obtained by alkaline activation of aluminosilicate natural and man-triggered raw materials in low-temperature curing technology - geocements and geopolymers [1]. One of the benefits of the technology for the production of such materials is a significant reduction in energy intensity and, consequently, a reduction in the formation of greenhouse gases in comparison with the production of portland cement [2].

The raw material for alkaline-activated materials can be aluminosilicate natural materials or man-triggered waste having a sufficiently high concentration of silicon and aluminum oxides [3].

The choice of raw materials for production depends on a number of specific factors, such as availability, cost, scope and target consumer demand. Most of the research is currently devoted to geopolymers based on man-triggered wastes: slag and fly ash of fuel and energy complex, metallurgical slag, etc., because they provide significant ecological and economic advantages, solve the problem of waste utilization [4].

The speciality of solving the problem of utilization of industrial waste is the difficulty of systematizing the accumulated empirical data, since the chemical, phase and granulometric composition often changes significantly even within one type of waste, depending on many factors, including the composition of the initial components, the type and efficiency of production, geographic location, etc., which necessitates mandatory certification of raw materials and preliminary experiments to establish optimal compositions of raw mixtures and process parameters of technological scheme.

The purpose of this study is to certify metallurgical and fuel wastes, as well as to study their reactivity under alkaline activation conditions to assess the prospects for use and develop suitability criteria as the main raw material component for the synthesis of alkali-activated high-silica materials for construction purposes.

The metallurgical industry was chosen as the research objects: blast-furnace slag of OJSC "Uralstal" (Orsk-Khalilovskiy metallurgical plant, Orenburg region), and ash-and-slag waste from thermal power plants: ash from the ash-slag waste dump TPP-22 (Dzerzhinsky, Moscow region) and slag of Cherepetskaya GRES (Suvorov, Tula region).

The questions of the influence of the chemical composition and physical and chemical properties of raw materials on the structure and properties of alkali-activated materials are very relevant, therefore the results of the physical and chemical certification of the initial mineral raw materials are of an important applied meaning. The X-ray diffraction data (D2 Phaser, Bruker) of the investigated wastes indicate their amorphous structure, presumably silicate and aluminosilicate composition for waste of fuel-power complex and calcium-aluminosilicate composition for metallurgical slag with insignificant crystalline inclusions represented by quartz, oligoclase, mullite, calcium silicate. It is known that wastes of an amorphous nature that have latent thermal energy and high chemical activity with respect to alkaline solutions are much more capable of forming cementing composition hardening and gaining strength at room temperature, in contrast to crystallized waste. Thus, in view of the predominantly amorphous nature, the selected wastes are promising as raw materials for the production of alkali-activated materials based on them.

The chemical composition (SEM JEOL 1610LV with the energy dispersive spectrometer for the electron probe microanalysis of SSD X-Max Inca Energy, JEOL, Japan, Oxford Instruments) of the waste is shown in Table 1. All wastes of chemical composition are silicate. Blast furnace slag is characterized by a high content of calcium oxide, fuel slag is characterized by a low content of calcium oxide and an increased content of aluminum and iron oxides. On the basis of the saturation factor, the blast-furnace slag of OJSC "Uralstal" refers to neutral wastes, which makes it possible to predict the presence of hydraulic activity. Fuel waste refers to acid waste, which allows to predict their ability to exhibit pozzolanic properties and prospects as a raw material component for mineral binders. The increased content of silicon and aluminum oxides in the amorphous phase ensures the pozzolanic reaction that determines the reactivity of fuel waste, which has a significant effect on the strength of the composition based on them.

Table 1. Chemical composition of metallurgical and fuel waste

Waste	Chemical composition, wt. %									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	S _{общ}
Blast-furnace slag of OJSC "Uralstal"	44,32	44,43	5,84	4,59	—	—	0,41	—	0,05	0,36
Fly ash TPP-22	50,87	1,46	37,05	1,35	1,45	3,85	3,26	0,72	—	—
Slag of Cherepetskaya GRES	44,36	2,78	40,12	0,82	—	3,36	8,09	0,46	—	—

According to the results of the granulometric analysis (laser diffraction microanalyzer Analysette 22, Fritsch), the blast-furnace slag of OJSC "Uralstal" is basically a mixture of coarse and fine fractions of light gray color. The coarse fraction is represented by particles from 0.5 to 6 mm. Large pieces have a porous structure and a shell-like fracture. A small fraction is made up of particles that differ in color and grindability (crystalline inclusions). Slag of the Cherepetskaya GRES is represented by large particles of dark color. The particle size (according to the results of the sieve analysis) ranges from 0.1 to 2.5 mm. The investigated slags require additional grinding. To study the activity of slags, they were ground to a specific surface area of 3000-5000 cm²/g. Similar values of the specific surface are obtained by grinding the cement.

According to the laser granulometry and electron microscopy data, the investigated ash is a finely dispersed material consisting of vitreous particles of spherical shape of high dispersity (4000 cm²/g), which allows using it without additional grinding. The particle size is in the range 0.5-150 μm; the average particle size is 30 μm.

According to the results of the conducted studies, it was established that the selected raw materials basically meet the formulated requirements for dispersion, chemical and phase composition, as well as the inefficiency required for raw materials to produce low-temperature curing alkaline activation materials. Such a chemical and phase composition allows predicting the hydraulic and pozzolanic activity of the selected waste. Ash-drift due to high dispersion does not require additional mechanoactivation. For slags, additional grinding is required, however, in view of the amorphous nature, they can be referred to easily disintegrated materials.

For study purposes of the processes of alkaline activation of metallurgical and fuel wastes and the possibilities for their intensification, a series of samples was synthesized in binary systems characterized by a silicate module of sodium liquid glass, which varied from 1 to 3 in steps of 1, adding a solution of sodium hydroxide to the original commercial liquid glass. Reduction of the silicate module from 3 to 1 led to a significant increase in the properties of all the compositions studied. The highest level of mechanical and physicochemical properties was obtained for the blast-furnace slag composition: the tensile strength increased by two times and reached 160 MPa at compression, 40 MPa with bending. For the composition based on the slag of the Cherepetskaya GRES, the compressive strength has increased from 5 MPa to 55 MPa, the flexural strength is from 10 to 20 MPa. A similar trend is observed for samples based on ash from TPP-22, but the strength increase is not as intense: compressive strength increases 3.5 times and reaches 20 MPa, bending strength 1.5 times (up to 15 MPa). Reduction of the silicate module to 1 positively affects the water resistance and density of the samples. Porosity and water absorption are reduced by a factor of 1.5-2. Thus, a positive effect of the reduction of the silicate module from 3 to 1 on the processes of alkali corrosion of metallurgical and fuel-energy waste has been established. An increase in the pH of the medium promotes an increase in the hydraulic and pozzolanic activity of the waste and, correspondingly, the intensification of structure formation during the formation of an artificial stone.

The increased values of physicomechanical properties of binary compositions based on metallurgical slag are achieved due to by virtue of the phase and chemical composition: the active amorphous phase of calcium-aluminosilicate composition plays the main role in the interaction with liquid glass. The fuel slag is much less active due to the chemical composition differences: the amorphous phase has an aluminosilicate composition, the alkaline and alkaline earth metal oxides content does not exceed 10% in total. Fuel ash is most inert due to the high content of inert crystalline phases and the aluminosilicate composition of the amorphous phase, which has an increased chemical stability.

REFERENCES

- [1]. Srinivasan K., Sivakumar A. Geopolymer binders: a need for future concrete construction // ISRN Polymer Science. 2013. T. 2013 P. 1-8.

- [2]. Pacheco-Torgal F. Eco-efficient construction and building materials research under the EU Framework Programme Horizon 2020 //Construction and Building Materials. 2014. V. 51. P. 151-162.
- [3]. Shi C., Roy D., Krivenko P. Alkali-activated cements and concretes. / Taylor & Francis, 2006. P. 388.
- [4]. Van Jaarsveld J. G. S., Van Deventer J. S. J., Lukey G. C. The characterisation of source materials in fly ash-based geopolymers //Materials Letters. 2003. T. 57. №. 7. P. 1272-1280.

The research was carried out on the equipment of the Department of Chemical Technology of Glass and Ceramics and the Common Use Center of the Mendelev University of Chemical Technology of Russia

The work was supported by Mendelev University of Chemical Technology of Russia. Project Number 027-2018

THE OCCURRENCE OF THE NEGLECT OF THE VARDAR RIVER AS A RISK FACTOR FOR THE SURVIVAL OF THE RIVER FLORA AND FAUNA

Mitar Lutovac¹, Stojan Srbinovski²

¹*University Union Nikola Tesla ,Belgrade ,Serbia*

²*Str. Nikola Tesla.18/I-50, Skopje, Republic of Macedonia*

skopje_ms@hotmail.com

Introduction

River flows in the Republic of Macedonia have, by their nature, a variable flux in which, during different cycles, changes are made from maximum to minimum depending on the yearly weather and hydrometeorological conditions that govern in certain regions where watercourses are located. This changeable regime is followed by a mid-point through which one can determine the variation in the flow of a watercourse as well as the entire catchment area to be monitored.

The hydrophilic phenomenon when in the natural river flows there is a low water level, is a consequence of a long period without backwater, where, on the other hand, there are no infiltrations in the subsoil from where you feed the water. In the same period, the remaining components of the surface expiration process act with a certain intensity. These components are evaporation and evapotranspiration that drains surface flows and humidity of the ground.

Watercourses with average water supply are mainly supplied from underground reserves, which accumulated in the previous wet period. Practically, the whole period with no return is the drainage of the waters from the catchment area.

Republic of Macedonia, belonged to the zone of semi-arid climate characteristics. In the semi-solid climate characteristic, there is a characteristic time distribution of the returns with grouping in the backward months and long periods of time without backlash.

Due to the direct dependence of the surface expulsion from the realization of the returns, the non-reliant period was passed with a period of small water in the river network. The characteristic phenomena of the maldives occur in the course of the summer–autumn period in the year (July–October) and the short winter period (January–February), mainly caused by low temperatures, which enables the transformation of the temporary accumulation of rainfall returns. [1].

In addition to the annual occurrence of small water, we also have long-term flood events, which are mainly due to the global hydrometeorological changes in the western region of the Western Balkans. Within the Republic of Macedonia there are also local phenomena of low voltage, with their specificities, mainly caused by the volatile variability of the returns and the characteristics of the space.

The phenomena of the periods of rivers low water level in The Republic of Macedonia was a subject of numerous studies and special attention was paid to the river Vardar.

One of the first analyses for this phenomena was completed within the period of 1924 to 1966.

may be considered to be less than $Q = 20 \text{ m}^3/\text{s}$. [1].

Table 1 shows the duration of the low water level, per day for the years studied and the minimum flow that was registered at that time. The tabular presentation refers to the Vardar river on the measuring profile at the center of Skopje.

Table 1. The tabular presentation refers to the Vardar river on the measuring profile at the center of Skopje. [1].

Year	Duration from – to	Qmin (m^3/s)	Days duration
1925	7.7 – 23.12	14.6	131
1944	20.7 – 5.11	14.0	108
1946	17.7 – 29.9	15.1	75
1948/9	4.12 – 15.5	13.2	102
1950	2.7 – 2.10	13.3	94
1952	19.6 – 1.11	6.1	136
1956	23.7 – 2.11	10.1	103
1958	15.7 – 8.11	12.2	137
1961	23.7 – 12.10	14.4	81
1962	9.7 – 30.11	11.3	83
1966	24.7 – 1.11	11.3	101

Method and materials

Also, it should be noted that the longest period of mining in the Republic of Macedonia is the period from 1988 to 1994, where as a direct consequence of this dry period of our two natural lakes, the Prespa and Dojran, experienced its greatest decrease in the level of water. The Dojran lake was on the job of total destruction, and was saved only by direct intervention of the human factor.

The negative consequences of the long drought are enormous and affect the functioning of Vodostopanstvo. Almost all of the accumulations are completely emptied, restrictions on water supply are applied to some areas, the supply of water for irrigation is limited, and many river and lake ecosystems suffer from reusable damage.

In the recent studies of the low water level, it was concluded that the level of the Vardar river is reduced by 50% in relation to the mid-yearly flows, whereas in the smaller rivers the level of water levels is only 30% compared to the average annual flows. [1].

In the elaboration of this learned effort for the effects of the low water level, of river ecosystems, a detailed analysis of the water profile of Raduľa on the Vardar river was made. The choice of the radius profile of Raduľa is obtained according to the following criteria:

1. The water profile of Raduľa is located in front of the entrance to the Skopje basin and provides an opportunity for analysis of the variation of the waters in the Vardar river without affecting the waters of the larger tributaries, such as Treska and Lepenec.
2. The profile is located immediately after the exit from the Derven Gorge, leading to the damming of Raľie-1 and Raľie-2 from which the water is supplied by the City of Skopje.
3. This profile can be considered as the border between the regime of the flow of the Vardar river from the mountainous to the flatland river.

The geographical, morphological and hydrological characteristics of the Raduľa water profile are as follows:

1. The water gauge profile of Raduľa, comprising a drainage area of $A = 1450 \text{ km}^2$.
2. The average altitude is $H_{sr} = 1128 \text{ m}$.
3. The average drop in the river bed is $J = 25.20\%$.
4. The coefficient of development of the waterworks has the value $m = 1.5$.
5. The altitude of the water meter profile is 317.57 m.V.V. .
6. The specific flow of the Vardar river equals $q = 17.4 \text{ (l/s)/km}^2$.
7. The average annual flow of the Vardar river to the water profile is $25.121 \text{ m}^3/\text{s}$.

8. The mean minimum flow is 10.61 m³/s.
9. The average value of the minimum spending for the entire period is $Q = 6.57 \text{ m}^3/\text{s}$.
10. The absolute minimum flow that is measured is $Q = 0.55 \text{ m}^3/\text{s}$ and it is measured in the months of July and August in 1990.

In the analysis of the phenomenon of the Vardar river reef on the measuring profile of Радилџа, a hydrological string of a 41-year span was used for the period from 1949 to 1990. The data processing factor is set to the following three parameters:

1. Average per year for the analyzed period, $Q_{av/yr} \text{ (m}^3/\text{s)}$
2. Minimum flows per year for the analyzed period, $Q_{av.min/yr} \text{ (m}^3/\text{s)}$.
3. The average value of the minimum flows, per year for the analyzed period $Q_{min} \text{ (m}^3/\text{s)}$.

The traction application expressed in kg/s through the Радилџа profile.

Table 2 gives the average annual flows for a total of 41 years, $Q_{av/year} \text{ (m}^3/\text{s)}$, $Q_{av.min/year} \text{ (m}^3/\text{s)}$, $Q_{minav.} \text{ (m}^3/\text{s)}$ and $Q_{aps.min} \text{ (m}^3/\text{s)}$. [4].

Table 2. The average annual flows for a total of 41 years

Flow	Average value for a set of 40 years (m ³ /s)
$Q_{av.}$	25.121
$Q_{av.min}$	10.61
$Q_{minav.}$	6.57
$Q_{aps.min}$	0.55

For the processing of the three sets to obtain the probable minimum flows that can be expected on the waterfall profile of Радилџа, the standard methods of mathematical statistics are used, through which the following values of the statistical parameters are obtained:

- The mean square deviation of the series S_x ,

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum (Q_i - Q_{av.})^2}{N - 1}}$$

- Coefficient of variation C_v ,

$$C_v = \frac{S_x}{Q_{av.}}$$

- Coefficient of asymmetry C_s ,

$$C_s = \frac{\sum (Q_i - Q_{av.})^3}{(N - 1) \cdot S_x^3}.$$

The calculated values of the statistical parameters for the three worked strings are given in Table 3.

Table 3. The calculated values of the statistical parameters

Num.	Trained row(m ³ /s)	Sx	Cv	Cs
1	$Q_{av.}$	26.266	1.0455	1.08
2	$Q_{av.min}$	12.062	1.137	1.27
3	$Q_{minav.}$	4.016	0.6113	1.40

In the Figures 1, 2 and 3 the hydrographs of the Vardar river water protection profile of the Радилџа water profile for the three treated strings, $Q_{av.} \text{ (m}^3/\text{s)}$, $Q_{av.min} \text{ (m}^3/\text{s)}$ and $Q_{minav.} \text{ (m}^3/\text{s)}$ are given.

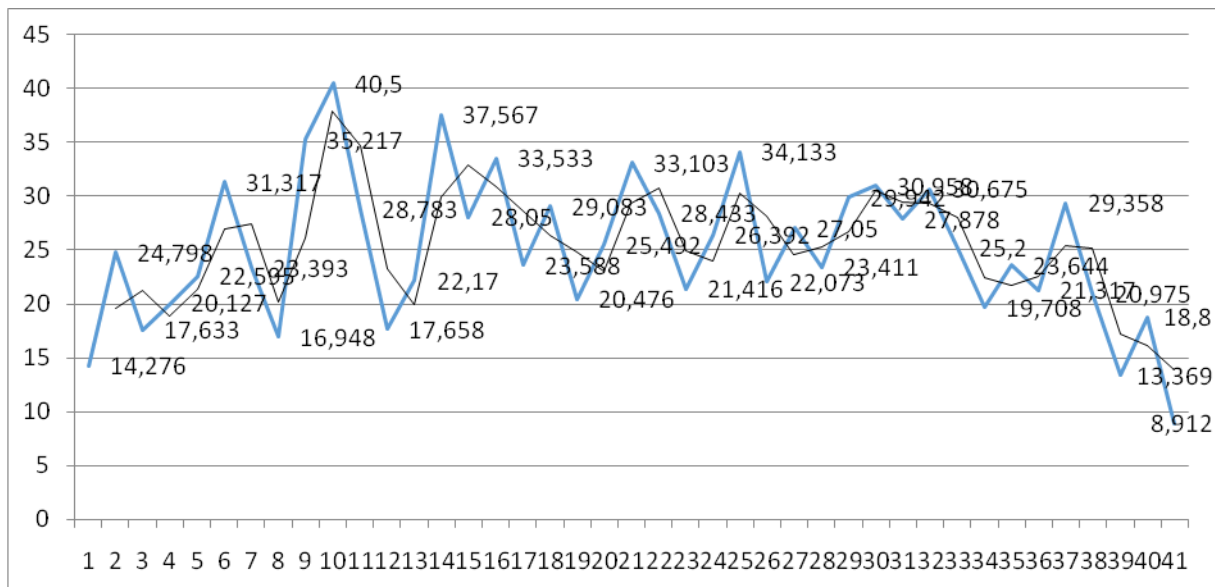


Fig. 1.Hydrogram for Q_{sr} (m³/s)

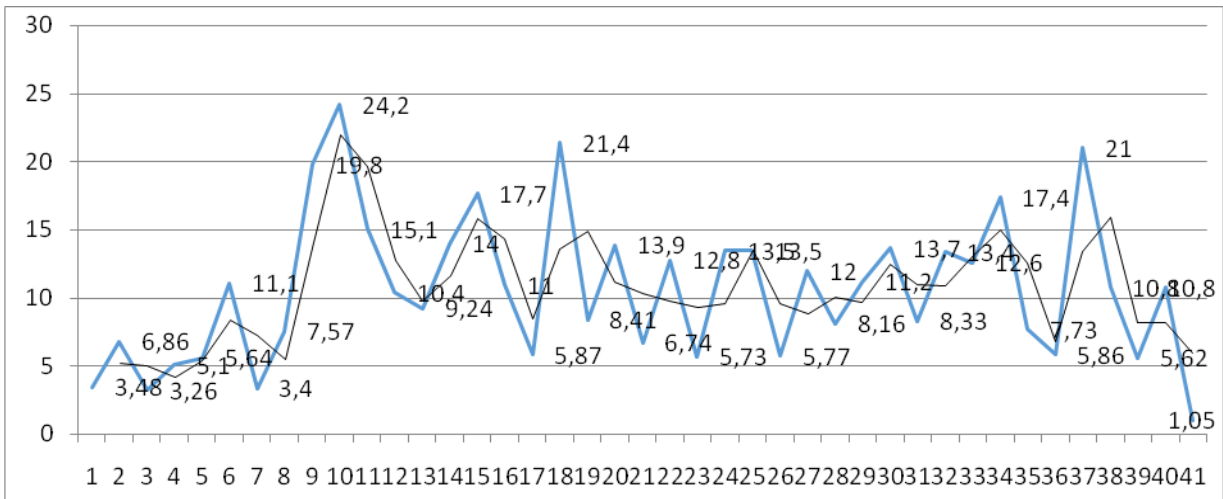


Fig. 2. Hydrogram for Q_{srmin} (m³/s)

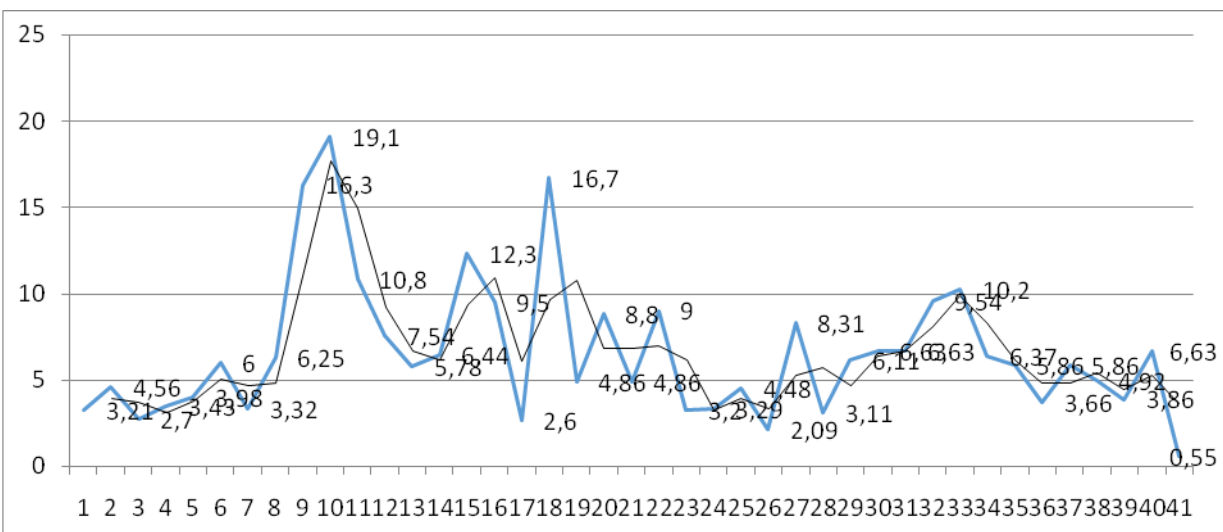


Fig. 3.Hydrogram for $Q_{min sr}$ (m³/s)

With the application of the three faults from the Territory of Probability, the minimal flows of the Vardar river were obtained, through which the distribution of the maldives can be viewed, at certain intervals. The guilt through which the distribution of the holders is obtained is:

1. Gumbel curve.
2. Pearson curve of the III type.
3. Log normal curve or Galton curve.

After the performed mathematical analysis, it was concluded that only with the application of the Pearson curve of the III type, satisfactory results were obtained for the minimal flows recorded on the water profile of Raduľa on the Vardar river. In Table 4, the distribution of the minimum runs for the specified time intervals obtained by the following form for the Pearson curve of type III.

$$Q_i = Q_{sr}(1 + F \cdot C_v) \left(\frac{m^3}{s} \right) [5].$$

Figure 4 gives a graphical representation of the distribution of the minimum probabilities according to the theory of probability, through the Pearson curve of the III type.

Table 4. Calculation with Pearson curve of the III type

Number	P%	P	T (year)	C _v	C _s	Q (m ³ /s)
1	0.01	0.0001	10000	0.6113	1.40	34.16
2	0.1	0.001	1000	0.6113	1.40	27.013
3	1	0.01	100	0.6113	1.40	19.7
4	5	0.05	20	0.6113	1.40	14.36
5	10	0.1	10	0.6113	1.40	11.951
6	20	0.2	5	0.6113	1.40	9.42
7	50	0.5	2	0.6113	1.40	5.686
8	80	0.8	1.25	0.6113	1.40	3.23
9	90	0.9	1.111	0.6113	1.40	2.393
10	95	0.95	1.05	0.6113	1.40	1.87
11	99	0.99	1.01	0.6113	1.40	1.349
12	99.9	0.999	1.001	0.6113	1.40	0.987

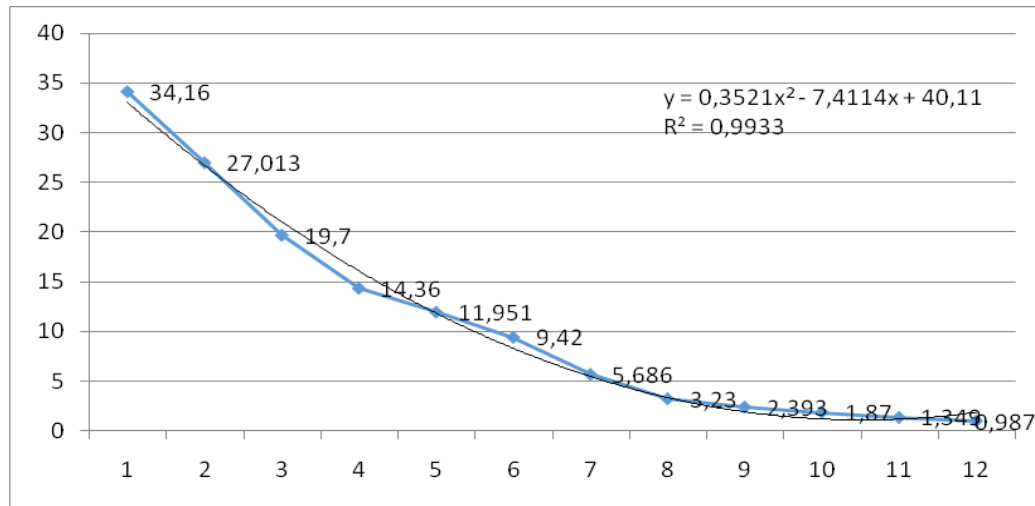


Fig. 4. Graphic interpretation of probability curve

From the performed analysis, it can be concluded that the absolute minimum flow rate recorded on the water profile $Q = 0.55 \text{ m}^3/\text{s}$, in the months of July and August 1990, is included in the fault as an expected regular occurrence, which only confirms the thesis that the appearances the malevolence is the beginning of a phenomenon that has its own negative consequences. The minimum average annual flow rate of $Q = 6.57 \text{ m}^3/\text{s}$ corresponds to the occurrence of occurrence between two and five years, i.e. it has somewhat higher value on the basis of the two-year $Q = 6.57 > 5.686 \text{ m}^3/\text{s}$. The mathematical interpretation of the curve of the flow according to the time distribution of the minimum expansions is as follows:

with the coefficient of the Krivolin regression of $R = 0.9933$.

The watermelon profile of Raduља also obtained a specific swelling that equals $q = 17.4$ (l/s)/km². Through the specific sweep, it is possible to calculate the effective rains that enable the maintenance of the Vardar river along the Raduља water profile. The specific swelling is defined by the following form $q = \frac{Q}{A} \text{ s}^{-1}/\text{km}^2$. The effective rainfall for the water profile is obtained according to

the following form: $\frac{W_{\text{year}} \text{ mm}}{A \text{ year}}$.

Table 5 gives the values of the effective rains for the average values for the period of the three characteristic years, as follows:

1. The average year is a flow of $Q = 25.200 \text{ m}^3/\text{s}$.
2. The drought year is an average of $Q = 13.369 \text{ m}^3/\text{s}$.
3. The dry season is a flow of $Q = 8.912 \text{ m}^3/\text{s}$.

Table 5 shows the massive decline in the effective rains in certain time periods (calendar years), on the occurrence of drought periods such as the second half of the eighties of the last century.

Table 5. Massive decline in the effective rains in certain time periods

Num.	Calendar year	Q (m ³ /s)	W (m ³ /year)	A (km ²)	P_{ef} (mm/year)
1	1982	25.200	794707200	1450	548.07
2	1988	13.369	421604784	1450	290.76
3	1990	8.912	281048832	1450	193.83

From the analysis of the effective incomes, it can be concluded that the percentage of the decrease in the middle-year returns relative to the middle-year year equals $P = 46.95\%$, while the percentage of the decrease in the middle-year returns relative to the drought year equals $P = 64.63\%$.

Reduction of the backbones directly influences the appearance of the mallee of the rivers and is reflected through the small water level of the rivers.

As an illustration of the direct dependence on the appearance of the low water level, from the abundance of rainfall in Table 6, the data on the effective rainfall for the four hydrological years will be given where the occasional rainfall for the 1967/68, 1968/69, 1969/70 and 1970/71 years with measured evapotranspiration, i.e. the mean values for the catchment area of the Vardar river with the water profile of Raduља.

Table 6. Measured evapotranspiration

Num.	A (km ²)	P_{ef} (mm/year)	P_{isp} (mm/year)	A (km ²)	P_{portion} (%)
1	1967/68	1450	882	436	49.43
2	1968/69	1450	946	406	42.92
3	1969/70	1450	1069	591	55.28
4	1970/71	1450	1017	400	39.33

Among the tables 5 and 6, the differences between the maximum and the minimum returns for the water profile are shown clearly in the tables between the maximal annual returns and the minimum returns,

$$\frac{P_{\text{min}}}{P_{\text{max}}} = \frac{193.83}{1069} = 18.13 \%,$$

$$100 - 18.13 = 81.87 \%,$$

The real difference is between the maximum and minimum annual returns.

When the malodorous appearance of the application through the water profile is closed and the traction force of the water is correct and can not transport the application.

According to the measurements of the application through the water profile of Raduľa during the mean annual flow rate is $N = 5.695$ kg/s, while at the minimum flow rate the suspended application moves in the boundaries, between $N = 0.513$ kg/s and $N = 0.0$ kg/s. In contrast to the minimum penetration, the linear radius profile of Raduľa increased the maximum permeability to $N_{\max} = 999.0$ kg/s.

In Figures 5, 6 and 7, the graphic presentations of the deposit will be given along the Raduľa water profile for the period from 1970 to 1989, i.e. for a period of 20 years.

In Figure 5, the graph of the minimal penetration of the graph along the water profile of Raduľa moves within the boundaries between $N_{\min} = 0.00$ and 0.513 kg/s.

Figure 6 shows the graph of the medium-year penetration of the sedimentation through the water profile of Raduľa, which moves within the boundaries between $N_{\min} = 0.311$ and 15.61 kg/s.

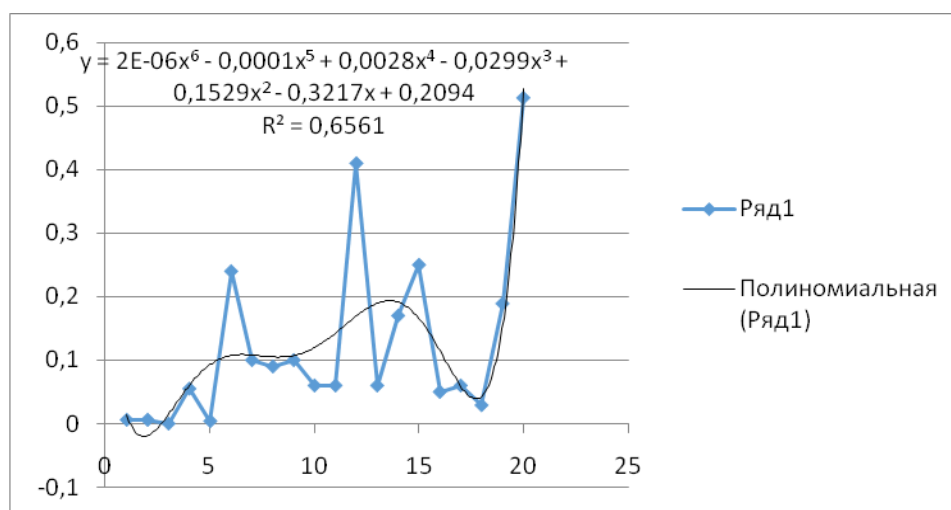


Fig. 5. Max flow of sediment

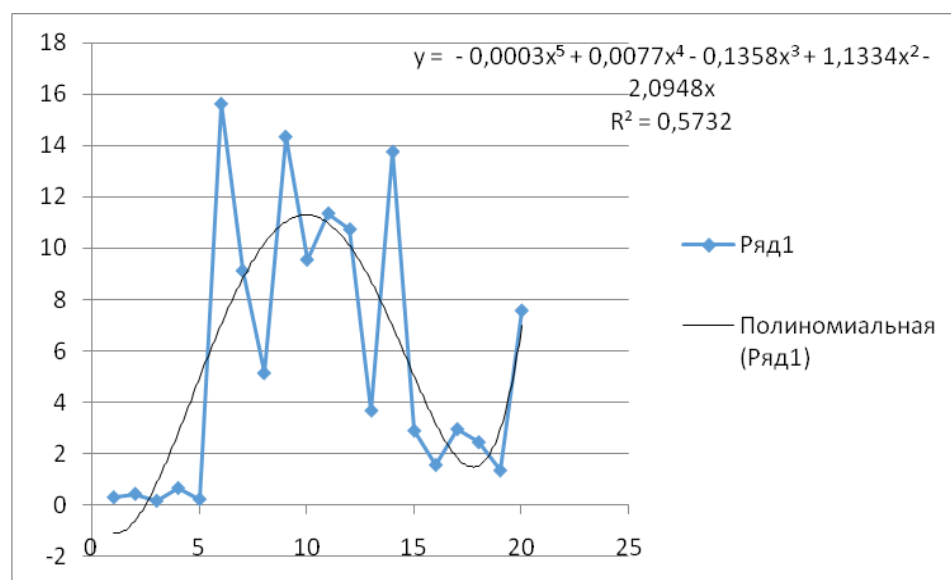


Fig. 6. Average flow of sediment

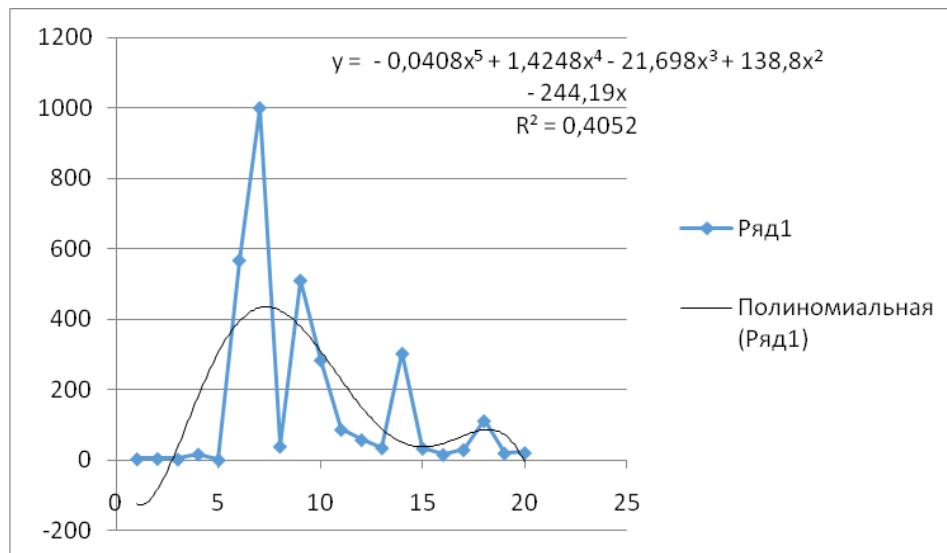


Fig. 7. Min flow of sediment

The Figure 7 shows the graph of the maximum penetration of the Radула water flow profile, which moves within the boundaries between $N_{\max} = 1.320$ and 999.0 k/s.

The yield of the suspended application along the water-gauge profile of Radула, in the period of the low water, equals

$$N = \frac{N_{\min}}{N_{\text{av.}}} = \frac{0.513}{5.695} = 0.09 = 9 \, \%.$$

This percentage correlates to a very small amount of application that permeates the water profile.

These amounts of application are too small to be able to provide regular oxygen supply and food for river flora and fauna. Likewise, with the slightest release of contaminants in the water, we can expect complete toxication of river water.

The river flora and fauna, under conditions of the low water, is exposed to the diverse effect of the polluted water, where small flows can not provide the self-adhesion process.

From the performed analysis in the three strings, Q_{sr} (m^3/s), Q_{srmin} (m^3/s) and Q_{minsr} (m^3/s), positive results were obtained only for $Q_{\text{min sr}}$ (m^3/s), i.e. for the minimum mean only Pirson curve is of the type III, while the other curves produce negative values for survival with a probability greater than $P = 90\%$.

Conclusions from the conducted analysis

In this scientific work, the phenomena of the Vardar river waterfall on the water profile of Radула were analyzed. For the needs of the analysis, a hydrological series in the length of 41 years was used for the period from 1949 to 1990. From the attached series were obtained three lines of water flowing:

- Average per year for the analyzed period, $Q_{\text{sr/yr}}$ (m^3/s)
- Minimum flows per year for the analyzed period, $Q_{\text{srmin/yr}}$ (m^3/s).
- The average value of the minimum flows per year for the analyzed period Q_{min} (m^3/s).
- The traction application expressed in kg/s through the Radула profile.

After the hydrological and statistical analysis was carried out, the following conclusions were drawn:

1. The rivers which last for two months in a year, are now increasing to three to four months, during the year.
2. The cultivated chain of 41 years shows the tendency to increase the dry periods and, therefore, to prolonged periods of mining.
3. The processed string was analyzed with three probability curves, from which the most suitable curve for the time distribution of small passages gives the Pirson curve of the III type.

4. According to the obtained results from the analysis, it can be concluded that at the flow rate $Q = 10 \text{ m}^3/\text{s}$, the water profile of Raduља can be considered as the beginning of the period of the low-flow.

5. Effective rains resulting from the analysis of the water flow profile show a large drop in the water balance, which points to serious problems that occur with the malevolence in river ecosystems.

6. The yield of the suspended application has been observed in the periods of the malodya and can reach up to $N = 0.0 \text{ kg/s}$, i.e. in general, there is no transport of the application along the river bed.

7. All these occur very negatively affecting the survival of the river flora and fauna in the Vardar river, and pose a potential threat to the destruction of the living world in the river.

REFERENCES

- [1]. Шкоклевиќи, Живко: *Уредување и ревитализација на водотеците*, Скопје, 1999.
- [2]. Шкоклевиќи, Живко: *Уредување на водотеците*, Скопје, 1986.
- [3]. Шкоклевиќи, Живко; Тодоровски, Благоја: *Интензивно вкрестојно Република Македонија, Факултет за градежништво, Хидротехнички институт, Скопје, 1993 година.*
- [4]. Србиноски, Стојан: *Идеен проект за локална регулација на реката Вардар кај изворот Раишче. Дипломска работа*, Скопје, 1994.
- [5]. *Статистички табели*, Универзитет „Св. Кирил и Методиј“ во Скопје, 1992.
- [6]. Радић, Зоран: *Хидрологија*, Београд, 1991.

INTERNET STVARI, PAMETNI GRADOVI, SAJBER FIZIČKI SISTEMI, INDUSTRIJA 4.0: DEFINICIJE I OSNOVNI KONCEPTI

Nataša A. Kablar, Member, IEEE
Lola Institut, 11000 Beograd, Srbija
nkablar@sezampro.rs

I. UVOD

Danas se razvijaju novi koncepti i tehnologije kao što su Internet stvari (*eng.* Internet of Things), pametni gradovi (*eng.* Smart Cities) sajber fizički sistemi (*eng.* cyber physical systems) i Industrija 4.0 (*eng.* Industry 4.0). To vodi ka razvoju i drugih tehnologija, kao i društva. Time se kosekventno postiže informisanost, ekonomski rast, razvoj, efikasnost, ušteda energije, i drugo. U ovom radu dajemo osnovne definicije, koncepte i primere svake od ovih tehnologija.

II. INTERNET STVARI

Definicija: *Internet stvar* (*eng.* Internet of Things, IoT) se može definisati kao uredjaj, objekat, životinja ili čovek kojem je obezbedjen jedinstveni broj za prepoznavanje (*eng.* *unique identifiers*) i mogućnost prenosa podataka preko mreže.

Stvar, u smislu interneta stvari, može biti osoba sa implantiranim monitorom srca, životinja na farmi sa biočipom koji može preneti podatke, automobil sa ugrađenim senzorima da upozore vozača kada je pritisak nizak – ili bilo koji drugi prirodni ili od čoveka napravljen objekat kome se može dodeliti IP adresa i obezbediti mogućnost za transfer podataka preko mreže.

Internet stvari je nastao kao rezultat razvoja i napretka u oblastima bežičnih tehnologija, mikro elektromehaničkih sistema, mikroservisa i interneta.

Internet stvari je prvi put pomenut od Kevina Aštona, osnivača Auto ID centra na *Massachusetts Institute of Technology*.

Problem je što ljudi imaju ograničeno vreme, pažnju i problem sa tačnošću – što znači da nisu veoma dobri za uzimanje podataka o stvarima u realnom svetu. Da smo imali kompjutere koji su znali sve što treba da se zna o stvarima – korišćenjem podataka koje su sakupili – mogli bi da pratimo i računamo sve što nam treba, i uveliko da redukujemo šta smo izgubili, gubitke, i cenu. Znali bismo kada stvari zahtevaju zamenu, obnovu ili pozivanje i kada su sveži ili su prošli najbolje stanje.

IP adresa koja se dodeljuje adresama stvari je imala ograničenje za maksimalni broj koliko se adresa može dodeliti, pa je razvojem IPV6 tehnologije došlo do proširenja adresnog prostora tako da se sada može dodeliti IP adresa svakom atomu na zemlji i još uvek imati dovoljno adresa koje su preostale za drugih 100+ zemalja. Drugim rečima, ljudi mogu lako da dodele IP adresu svakoj stvari na planeti. Povećanje broja pametnih čvorova, kao i količina podataka koje čvorovi proizvode, se očekuje da poveća i brigu za zaštitom podataka, privatnošću, i suverenitetom.

Praktične primene tehnologija Interneta stvari se mogu naći u mnogim industrijama danas, uključujući preciznu poljoprivredu, upravljanje zgradama, zdravstvu, energiji i transportu, i drugo. Mada je koncept interneta stvari započeo 1999 godine, razvijao se dekadama pre toga. Prvi internet uređaj koji je napravljen je bio *Coke* mašina, na *Carnegie Melon University*, još 1980-tih. Programeri su mogli da se prikače na mašinu preko interneta, da provere status mašine i da odrede da li ima ili nema hladnog pića koje ih čeka, da bi odlučili da odu do mašine i uzmu piće.

Koncept: Internet stvari se može shvatiti kao koncept povezivanja objekata na internet mrežu, koji su u mogućnosti da preko ugrađenih senzora primaju informacije iz okruženja, ili da preko aktuatora daju odgovarajuće akcije/reakcije na okruženje ili da preko davača odašilju informacije. Mogu da imaju ugrađen i mikrokontroler i program koji određuje rad te stvari.

Primeri: Objekti poput mobilnih telefona, aparata za kafu, mašina za veš, slušalica, lampi, nosivih uređaja, i drugo, se mogu povezati na internet i opskrbiti senzorima. Mogu to biti i i komponente mašina, na primer mlazni motor aviona, ili bušilica na naftnom polju, kada su u pitanju ozbiljnije ili inženjerske svrhe. Mašina za veš svojim senzorima i ugrađenim elektronsko informacionim uređajima, na primer, može uzeti informaciju da li ima praška, da li ima oplemenjivača, da li ima vode, na kom stepenu pranja je mašina, i takve informacije može preneti putem odgovarajućih uređaja na internet mrežu koju korisnik može primiti putem displeja, mobilnog telefona, ili računara, na primer odakle se može dati povratna informacija nazad mašini. Veza sa internet mrežom može se rešiti primenom WiFi tehnologija za uređaje.

Pametni objekat, zgrada, grad, mašina, industrija: Objekat opskrbljen senzorima i mogućnošću povezivanja na mrežu i ostalim elektronsko informacionim i aktuatorskim elementima se naziva *pametna objekat*. Zgrada opskrbljena senzorima i elektronsko informacionim i aktuatorskim komponentama za prijem, deljenje i izvršenje informacija putem internet mreže naziva se *pametna zgrada*. Slično važi i za *pametna grad*. Mašina u industrijskom okruženju opremljena senzorima i elektronsko informacionim i aktuatorskim komponentama naziva se *pametna mašina*, a industrijsko okruženje opremljeno takvim mašinama, naziva se *pametna fabrika ili industrija*.

Tabela 1. Primeri interneta stvari

NAZIV UREDJAJA	OPIS
Pametna kuća	U pametnim kućama se ugrađuju pametni uređaji koji mogu da se kontrolišu putem glasa da bi se naši životi učinili konformnijim.
Nosivi uređaji	Upotrebom nosivih uređaja na našim zglobovima moguće nam je da šaljemo tekstualne poruke, da koristimo telefonske pozive, bio metre, da pratimo sportski trening, i drugo.
Pametni gradovi	U pametnim gradovima internet stvari mogu da reše zagušenja u saobraćaju, da umanje buku, kriminal, i zagađenja. Ima mnogo aplikacija internet stvari.
Povezani automobili	Vozila su opremljena sa internet pristupom koji dele sa dugima, koji će promeniti u budućnosti model vlasništva automobila, kreirati novu platformu za korisnike kako bi pristupili sadržaju, vodili ka potpuno autonomnim vozilima, i revolucionarizovali auto industriju.
Pametni 3D printer	3D štampa je integrisana preko interneta stvari tako da se može interagovati sa štampačem preko više uređaja, kreirati i deliti dizajn nezavisno.

Pametni čitač otiska prsta	Nosivi interfejs za ljude koji čitaju sa teškoćama. Nosi se kao prsten i koristi senzore za kretanje i kamere kako bi detektovali pomeranje prstiju i čitali odgovarajuće reči. Takođe čita kraj reda i obaveštava korisnika da se prebaci u novi red. Koncept je još uvek u prototipskoj fazi.
Pametni termostat	Inteligentni termostat programira samog sebe prema rasporedu i zahtevima koristeći svoju inovativnu tehnologiju da čita temperaturu, vlažnost, vreme i senzoriše aktivnosti.
Pametna sijalica i zvuk	Regularna LED lampa sa Bluetooth spikerom, kako bi se kontrolisalo svetlo sa daljinskim upravljačem i korišćenjem mobilnog telefona preko Bluetooth bežične tehnologije.
Kućni nadzor i automatizacija	Tehnološki hub za nadzor (bebe, kućići, itd.), upravljanje (osvetljenje, brave, itd.) i uredjenje (temperatura, slike, itd.) vaše kuće. Ovaj uređaj radi preko mobilnih aplikacija ili dashboard-ova, i opremljen je senzorima za svetlo, temperaturu, vlažnost, kvalitet vazduha, i detekciju kretanja.
Pratioc sportskih aktivnosti	Praćenje sportske vežbe se vrši pomoću uređaja koji imaju obezbedjene senzore, koji oomažu da se mere koraci, rastojanje, kalorije, vreme spavanje, zdravlje srca, unošenje hrane i pića. Opremljeni su sa pametnim trenerom koji nadgleda performansu. Ovi uređaji su povezani sa aplikacijama treće vrste i obezbeđuju podatke koji se mogu deliti sa društvenom zajednicom.
Pametna analizator tela	Uređaj meri težinu, sastav telesne mase (masnoće i index mase tela), brzinu rada srca, i kvalitet vazduha, i može da proceni podatke za 8 individua i da ih podeli (kao grafike, i drugo.) preko aplikacija i oblaka. Tehnologija radi sa 4 senzora težine i detektorom za pozicioniranje tela.

III. PAMETNI GRADOVI

Cilj izgradnje pametnog grada je da se informacije prezentuju na najelegantniji, najbrži, i najbolji način. Cilj je da se postigne ekonomski rast kroz poboljšanje kvaliteta života ljudi, analizu podataka i korišćenjem pametnih tehnologija.

Teoretski, bilo koji deo upravljanja gradom, može biti uključen u inicijativu pametnog grada. Klasičan primer je pametan parking koji koristi aplikaciju koja pomaže vozačima da pronadju slobodan parking bez čekanja ili kruženja dok se oslobodi mesto, pogotovu u blokovima grada gde je saobraćaj gust. Pametan metar omogućava vozačima da plate parking korišćenjem kreditnih kartica ako nemaju metalni novac za plaćanje.

Ušteda energije i efikasnost su glavni fokus i cilj pametnog grada. Korišćenjem pametnih senzora i pametnog osvetljenja gde se svetla gase kada nema kola ili pešaka na putu, kako bi se uštedela energija. Pametne električne mreže se koriste da poboljšaju rad, održivost, planiranje, i obezbeđenje električne energije, prema zahtevima, i radi nadgledanja korišćenja energije kako bi se obezbedila energija i izbegla isključenja, ili signaliziralo za popravku.

Sledeća tabela pokazuje primere pametnih mesta i uređaja koji se mogu ugraditi u pametnom gradu.

Tabela 2. Pametna mesta ili uređaji

PAMETNA STVAR	OPIS
PAMETAN PARKING	Parking je opremljen sa senzorima koji detektuju da li je parking zauzet ili nije, i pametnim uređajem koji šalje podatke o slobodnom mestu vozaču, vozač može pristupiti tim podacima preko aplikacije na mobilnom telefonu ili kompjutera u kolima.
PAMETAN METAR	Ovo je aplikacija koja omogućava digitalno plaćanje, u slučaju da vozač nema metalnog novca za plaćanje parkinga.
PAMETNO RENTIRANJE BIKIKLA	Rentiranje bicikla na tačkama u gradu gde se postavlja desk sa aplikacijom za rentiranje i vraćanje bicikla, i plaćanje.
PAMETNI SEMAFORI	Uključuju se ON ili OFF u zavisnosti od prisustva automobila ili ljudi na ulici, kako bi se sačuvala energija.
PAMETNI KONTEJNERI	Tekstualne poruke (senzori, komunikacija, i aplikacija) sa podacima da je kontejner pun kako bi se ispraznio kontejner.
PAMETNO NADGLEDANJE	Nadgledanje oblasti u gradu koje su izložene kriminalu.
PAMETNO UPOZORENJE NA KATASTROFU	Rano upozorenje o sušama, poplavama, klizištima, ili hurikanima, kako bi se planirala pomoć ili uradila evakuacija.

PAMETNE ZGRADE	Tekstualne poruke o na primer oštećenju zgrada kako bi se pozvala služba za popravku, ponovo izgradila, ili zaštitila.
AGRIKULTURA PAMETNOG GRADA	Omogućava se ras svežeg voća i povrća kako bi se omogućio zdrav život u urbanim sredinama, i kako bi se kreirali poslovi.
PAMETNE WiFi MREŽE	Tačke u pametnom gradu na kojima je obezbeđen internet pristup i razmena informacija.

Sledeća tabela pokazuje primere pametnih gradova.

Tabela 3. Primeri pametnih gradova

PAMETAN GRAD	OPIS
Kansas City, MO, USA	Pametno osvetljenje, interaktivni kiosci, WiFi pristup, pametan parking, info desk, primene na vizuelizaciju grad
San Diego, CA, USA	3200 pametnih senzora za saobraćaj i parking, pametno okruženje, pametan način života za svoje građane, pametno otkriće kriminala
Singapur, Singapur	Senzori i IoT kamere za nadgledanje prostora, protoka saobraćaja, pametne energije, robotizovanih autobusa, sistemi za nadgledanje starijih
Dubai, UAE	Pametne saobraćajne rute, pametan parking, pametna infrastruktura, pametan transport, telemedicina, pametna zdravstvena služba, pametne zgrade, pametne usluge, pametna edukacija, pametan turizam
Barcelona, SPAIN	Pametna transpozitni sistem, sistem pametnih autobusa, pametne stanicem slobodna WiFi mreža, USB outlet-i, online plaćanje, senzori zagađenja, temperature i buke, senzori kiše

Na slici 1 je dat primer pametnog grada (*eng.* smart city) sa više pametnih elemenata: praćenje zagađenja vazduha, detekcija požara u okolnoj šumi, merenje nivoa radijacije, pametni putevi, pametno osvetljenje, inteligentan šoping, i drugo. Na primeru transportnog mrežnog sistema koji obezbeđuje podatke o dolasku i odlasku transportnih sredstava, pa tako smanjuje kašnjenje i gubitak vremena, redukuje potrošeno vreme, i koji može sačuvati utrošenu energije, može se videti jedno pametno rešenje za grad. To može pomoći u unapređenju načina života kao i funkcinisanja saobraćaja.

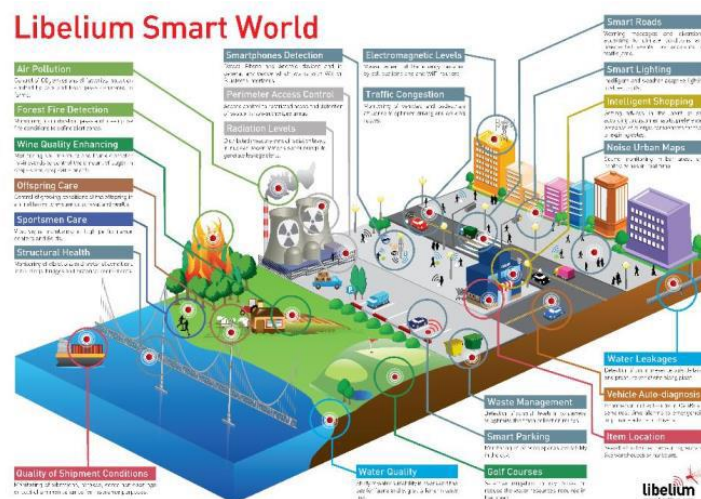
IV. SAJBER-FIZIČKI SISTEMI

Izraz ciber fizički sistem je nastao 2006 godine od strane *Helen Gill* iz *National Science Foundation* (NSF), USA.

Izraz *cybernetics* je izabran od strane *Norbert Wiener*, 1948, američkog matematičara koji je imao veliki uticaj na razvoj teorije upravljanja. Za vreme drugog svetskog rata, Wiener je izmislio tehnologiju za automatsko ciljanje i gadjanje protiv naoružanih letelica. Mada mehanizam koji je korišćen nije uključivao digitalne računare, principi uključeni u upravljanje su slični onima koji se danas koriste u velikom broju kompjuterski baziranih upravljačkih sistema sa povratnom spregom. Wiener je izveo izraz od grčke reči *kybernetics*, što znači na engleskom jeziku *helmsman, governor, pilot, or rudder* (srp. kormilar, guverner, pilot, ili (sinonim reči) kormilar).

Metafora je iskorišćena za upravljačke sisteme. Wiener je opisao svoje viđenje kibernetike u konjukciji upravljanja i komunikacije. Njegov izraz upravljanja je duboko ukorenjen u zatvorenu vrstu upravljanja po povratnoj sprezi, gde je upravljačka logika vodjena merenjima na fizičkom procesu, a koja dalje pokreće aktuatora za izvršenje. Iako Wiener nije koristio digitalne računare, upravljačka logika je efektivna u izračunavanju, i stoga je kibernetika u konjukciji sa fizičkim procesom, izračunavanjima, i komunikacijama.

Wiener nije mogao da anticipira moćne efekte digitalnog izračunavanja i mreža. Činjenica da se ciber fizički sistem može nejasno interpretirati u konjukciji ciber prostora sa fizičkim procesima, pomaže stoga da se naglasi veliki uticaj koji će CPS imati. CPS proširuju upotrebu informacionih tehnologija koje prevazilaze najveće snove iz ere Wiener-a.



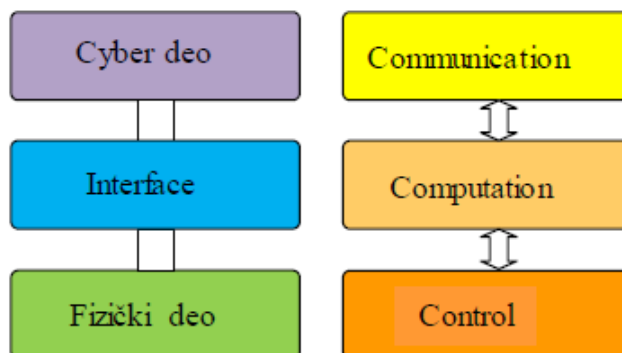
Slika 1. Primer pametnog grada [2].

Izraz CPS je povezan sa trenutno popularnim izrazima kao što su *Internet of Things* (IoT, srp. Internet stvari), *Industry 4.0* (srp. Industrija 4.0), *Industrial Internet* (srp. Industrijski internet), *Machine-to-Machine* (M2M, interakcija mašina-mašina), *Internet of Everything* (srp. Internet svega, internet svih stvari), *TSensors* (srp. Tsenzori), i *Fog* (srp. magla), *Cloud* (srp. Oblak).

Sajber - fizički sistemi (eng. *cyber-physical systems*, skr. CFS) predstavljaju integraciju interneta, digitalnog izračunavanja na računaru i fizičkih procesa čije je ponašanje definisano i sajber i digitalnim i fizičkim delom sistema. Ugnježdjeni kompjuteri (eng. *embedded computers*) i mreže nadziru i upravljaju fizičkim procesima, često kroz povratne sprege gde fizički procesi utiču na izračunavanja i obrnuto (putem slanja podataka od senzora do računara pa se vrši izračunavanje i nazad do aktuatora, pa do fizičkog procesa).

Definicija: Sajber fizički sistem se sastoji iz sajber i fizičkog dela, i interfejsa izmedju, u kome se odigrava komunikacija, digitalno izračunavanje, i upravljanje.

Koncept: Ciber fizički sistemi se definišu kao interakcija ciber i fizičkog dela. Na fizički objekat je na primer postavljen senzor ili uređaj za komunikaciju ili upravljanje preko digitalnog ili cyber dela, u kome se izvršava obrada sensorisanih podataka, ili prenos podataka, ili računarsko izračunavanje i upravljanje, gde se informacija ili akcija dalje vraća nazad do fizičkog objekta radi obezbedjenja informacija, obradjenih podataka, ili upravljanja.



Kroz aplikaciju sajber fizičkih sistema ćemo sagledati inženjerske principe ovakvih sistema, i objasniti procese kako su dizajnirani.

Primer: Razmotrimo svetlosnu saobraćajnu signalizaciju u gradu i automobile koji kooperišu da obezbede efikasan protok saobraćaja. Konkretno, zamislite da nikada nećete morati da stanete na crveno svetlo ako nema saobraćaja koji to zahteva. Takav sistem se može realizovati sa skupom infrastrukturom koja detektuje kola na putu. Ali je bolji pristup imati automobile koji

medjusobno kooperativno komuniciraju i koriste deljene resurse kao što su raskrsnice. Napraviti takav sistem pouzdanim, je esencijalno za ostvarivost tog sistema. Greške mogu biti štetne.

V. INDUSTRIJA 4.0

Definicija: Industrija 4.0 (eng. *Industry 4.0*) je ciber fizička transformacija proizvodnje uz pomoć kompjuterskih i informatičkih tehnologija. Ime potiče od nemačke reči *Industrie 4.0* kao vladine inicijative da promoviše povezanu proizvodnju (eng. *connected manufacturing*), gde su mašine za proizvodnju povezane kompjuterima i internetom za digitalni prenos podataka između industrije i poslovnih organizacija (eng. *digital convergence*), i drugih procesa.

Ciber (eng. *cyber*) je prefiks koji se koristi da označi osobu, stvar ili ideju kao deo kompjuterskog ili informatičkog doba.

Cyber potiče od reči *kybernetes*, što na grčkom znači kormilar (eng. *steersman*) ili vodič, guverner (eng. *governor*), i prvo je korišćena u kibernetici (eng. *cybernetics*) kao reč koju je definisao Norbert Wiener i njegove kolege. Uobičajena upotreba uključuje ciberkulturu (eng. *cyberculture*), ciberpank (eng. *cyberpunk*), i ciberprostor (eng. *cyberspace*).

Industrija 4.0 je četvrta industrijska revolucija, mada postoji neslaganje oko definisanja revolucija. Prva industrijska revolucija se desila krajem XVIII veka i obeležena je mehanizacijom kojoj je postalo moguće da se kreće upotrebom parne ili vodene snage (npr. parne turbine). Druga industrijska revolucija se javila na početku XX veka uvođenjem električne struje i obeležena je masovnom proizvodnjom, linijom za sklapanje, i podelom rada. Treća industrijska revolucija koja se desila početkom 1970-te je obeležena korišćenjem kompjutera koji će dalje automatizovati mašine i proizvodnih procesa.



Slika 2. Industrijske revolucije

Koncept: Vizija četvrte industrijske revolucije će rezultirati pametnim fabrikama i korišćenjem digitalne proizvodnje (eng. *digital manufacturing*). Tekuće je na početnoj fazi razvoja. Očekuje se da transformiše i digitalizuje proizvodni sektor. U viziji Industrije 4.0 je sagledan jedan potpuno operativan ekosistem koji se sastoji od mašina i partnera koji će u okruženju realizovati kompletan lanac nabavke i obezbediti podatke radi informisanja i odredjivanja (uz update ili korekcije) redosleda akcija koje treba da se izvrše.

A. Pokretači Industrije 4.0

Industrija 4.0 je pokrenuta sa više tehnologija, uključujući:

- Industrijski internet stvari (IIoT) i širokom upotrebom senzora.
- Velikom količinom podataka i analitikom.
- Veštačkom inteligencijom (AI) i mašinskim učenjem.
- LPWAN za mašina-do-mašina interakciju (M2M) i mreže za internet stvari.
- IT/OT konvergencija.
- Interfejsi za dodir i glas i sistemi za proširenu realnost (AR).
- Napredna robotika.
- Aditivna proizvodnja.

Esencijalno, svaka nova i tehnologija u razvoju koja je kreirana od ljudi radi komunikacije sa mašinama, ili za komunikaciju mašina-mašina kako bi se dostigli komplikovaniji ciljevi, i za

podatke kako bi se informisali i optimizovali sve procese koji su povezani za proizvodnju od početne faze do finalnog proizvoda.

B. Koristi od Industrije 4.0

Industrija 4.0 će obezbediti mnoge koristi. Analitika će ubrzati razvoj proizvoda i pokazati kako kupci mogu da koriste proizvod u realnosti.

Podaci iz senzora će pokazati načine kako se može optimizovati proizvodnja, i obezbediti kontinualni update-ovi stanja poredjenjem sa digitalnim blizancem (simulacija rada mašine ili procesa obrade radi dostizanja efikasnosti u realnoj proizvodnji) kako bi se obezbedile korektivne informacije i upozorenja radi održavanja unapred.

Aditivna proizvodnja će uticati na visoku fleksibilnost proizvodnje kao i na malu proizvodnju koja će postati lukrativna. Proširena realnost će unaprediti efikasnost i učenje, dok će mašine pomoći ljudima sa nesigurnim i složenim zadacima i učiniti ih više autonomnim. Neke od tih prednosti se već manje i dešavaju.

Dalji cilj Industrije 4.0 je da transformiše proizvodnju i povezane industrije, od dizajna do logistike pa do finalnog proizvoda u životnom ciklusu proizvoda u efikasniju i inovativniju sa utiskom kupca, i da zauzme nove poslovne modela i izvore povraćaja sredstava. Takodje se očekuje da transformiše gradove i servise.

Mada neke kompanije predstavljaju izolovane primere kako bi pokazale potencijal Industrije 4.0, mnoge kompanije se očekuje da imaju poteškoća sa uvođenjem zbog cene koštanja tehnologija koja je veoma skupa. Unutrašnja operativnost je drugi razlog sa partnerima duž lanca nabavke koji dele podatke međusobno. Dodatno, standardi i bezbednost će privući veliku pažnju kada primene Industrije 4.0 uspeju i kada se platforme razvijaju.

VI. ZAKLJUČAK

U radu se izlaže definicija, koncept i primeri Interneta stvari, pametnih gradova, sajber fizičkih sistema i Industrije 4.0, kao novo razvijenih koncepata i tehnologija koje će u budućnosti omogućiti inteligentno upravljanje zgradama, gradovima, objektima, uređajima, mašinama, pametnim fabrikama, i drugo.

REFERENCE

- [1] Internet of Things, Definition from *WhatIs.com*, <http://internetofthingsagenda.techtarget.com/definition/Internet-of-Things-IoT>
- [2] Cyber-physical systems and IoT, *TechTarget*, <http://internetofthingsagenda.techtarget.com/blog/IoT-Agenda/Cyber-physical-systems-and-IoT>
- [3] Cyber, Definition, *TechTarget*, <http://searchmicroservices.techtarget.com/definition/cyber>
- [4] Industry 4.0, *TechTarget*, <http://searcherp.techtarget.com/definition/Industry-40>

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW BIOLOGICAL ACTIVE DERIVATIVES OF DIMEBON

Ol'khovich M.V., Blokhina S.V., Sharapova A.V.

Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia

omv@isc-ras.ru

Drug delivery plays an important role in creating biologically active compounds, along with specific interactions with ferments and receptors. A medicinal drug is expected to have a number of physical and chemical properties ensuring its distribution in the body. Among the most important properties is drug solubility in pharmaceutically relevant media that influences the drug ability to overcome biological barriers, including the blood-brain barrier.

Physicochemical properties of drugs, their structure and experimental data about solubility are now widely used to develop new methods of predicting solubility of biologically active compounds. But, despite a considerable progress in modeling methods, the accuracy of calculating the solubility of compounds with a big molecular weight and containing several functional groups remains rather low.

The aim of the work was to study thermophysical, protolytic properties and solubility in pharmaceutically relevant media of new derivatives of Dimebon, the structural formulas of which are represented in the Figure.

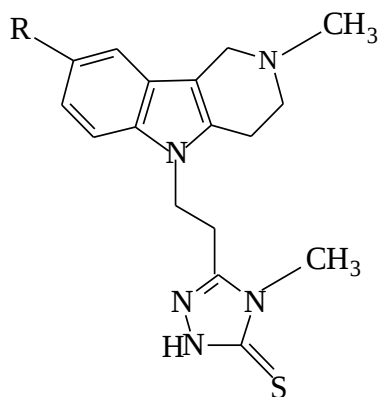


Fig. Derivatives of Dimebon with substituents of different chemical nature in the carboline fragment: R – H; -CH₃; -OCH₃; -F; -Cl.

The shake-flask method was used to measure the solubility of the studied compounds in pharmaceutically relevant media: buffer solution (pH 7.4), hexane and 1-octanol. It was identified that all the derivatives in these solvents have a very low solubility not exceeding the value of $8 \cdot 10^{-4}$ mole fractions. And the compounds with a methoxy-group and a fluorine atom as substituents are best soluble in the buffer solution (pH 7.4) modeling the blood plasma medium.

In order to find the reasons for the poor solubility of the studied compounds, their thermophysical and protolytic properties were analyzed. By using the DCS method it has been found that these substances melt at the temperature above 230 °C. This indirectly proves that the crystal lattice energy of the compounds is high and is one of the factors lowering the solubility. Besides, the obtained experimental and calculation data have shown that in the studied solutions the molecules are in neutral form and interact with the solvent only through non-specific solvation, which also increases the solubility. Based on the temperature dependences of solubility, the thermodynamic functions of substances dissolution in the solvents used have been calculated. In the studied systems “dissolved substance – solvent”, the dissolution processes are endothermic. For all the studied substances, when the substituent is replaced, the solution enthalpy increases in the following order: hexane, buffer (pH 7.4), 1-octanol.

This work was supported by the grant of RFBR No. 18-43-370016.

TECHNOLOGY FOR POLYMERIZATION PRODUCTION- POLYPROPYLENE

Sonja Ketin, Rade Biocanin, Proda Secerov

All up-to-date methods to obtain polypropylene are based on the polymerization in the mass of monomers that in the reactor can be in liquid or gaseous state.

The most important method of obtaining a polypropylene in the mass of a liquid monomer is Montell's (nowadays Basell) Spheripol's process. The reactor is a double loop pipe with screen where counter-flowing cooling water. The reactor is a relatively small volume and through it in the turbulent regime flow the suspension of the polymer powder in a liquid monomer. The velocity of flow in the reactor is large (about 10 m/s) {it contributes to the homogeneity of the product and allows the removal of large amounts of heat}.

Production processes in the gas phase can be divided into three groups:

- the first group consists of "Unipol" process using fluidized layer which has been affirmed by the Union Carbide company
- the second group includes methods of obtaining in the horizontal reactor with a mixer where the most important is Amoco's "Innovene" process
- the third group includes methods of obtaining in a vertical reactor with a mixer where the most important is BASF's "Novolen" process.

A special procedure is "Borstar" which is a combination of existing (loop) reactors and reactors in the gas phase, which is developed by Borealis company.

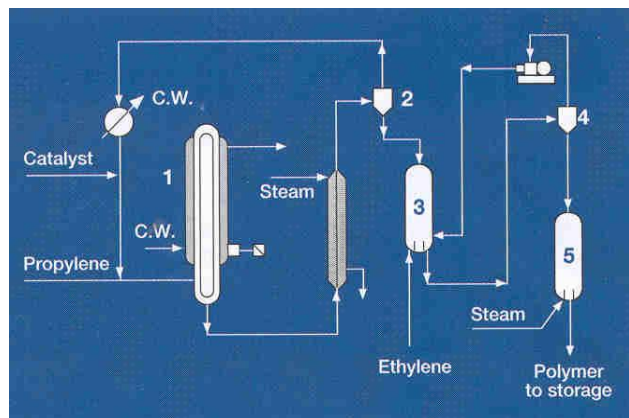
Novoline and Innovene process are similar. Mixer allows a good homogeneity and heat dissipation is performed by condensation of recycled propylene.

Unipol process involves forming a fluidized bed in the lower part of the reactor which is maintained by flowing of the gas through the distribution panel. The flowing of the gas through the fluidized bed provides good mixing and heat dissipation. In recent years, in order to better heat dissipation there takes place and the condensation of the recycled gas.

In addition to these there are any commercial operations in the suspension but they will not be discussed separately because they are overcome from the standpoint of investment and operational costs, and practically these production lines are no longer being built.

TECHNOLOGY PROCEDURES

1. Spheripol procedure



- 1-reactor
- 2-separator of unreacted monomer flashing-flush vessels
- 3-impact reactor
- 4-separator of unreacted monomer flashing-flush vessels
- 5-separator-separation of residues unreacted monomer by steam

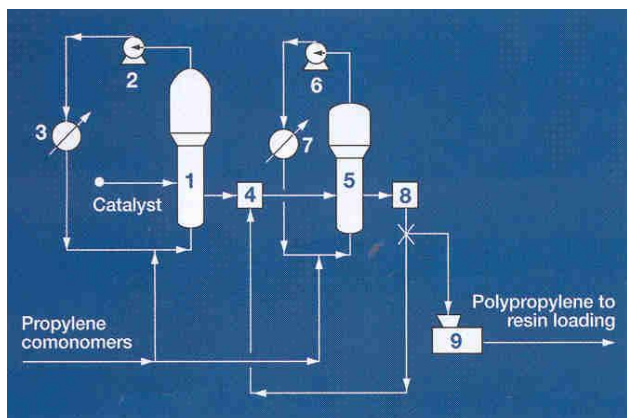
Type and characteristics of the reactor

The reactor is of the type of tube in the tube, circular shape, high altitude and relatively small volume. Prior to the ethylene reactor and the catalyst, they are introduced into the prepolymerization reactor with the purpose of better utilization of the catalyst, more stable operation of the reactor, homogeneity and morphology of the polymer obtained. The suspension of the polymer powder in the monomer is flowing in the tube. The flow is turbulent, at a speed of about 10 m / s, which ensures excellent homogeneity of the product. Cold water runs counterclockwise in the envelope.

Process conditions: 15-33 bar, 65°C

Catalyst type: The catalyst consists of highly active TiCl_4 , an electron donor MgCl_2 and alkylaluminum

2. Unipol procedure



- 1-reactor
- 2-centrifugal recirculating gas compressor for the first reactor
- 3-cooler gas turbine
- 4-way reservoir for impact reactor
- 5-impact reactor
- 6-centrifugal recirculating gas compressor for the second reactor
- 7-cooler gas turbine for the second reactor
- 8-receptacle
- 9-granulation

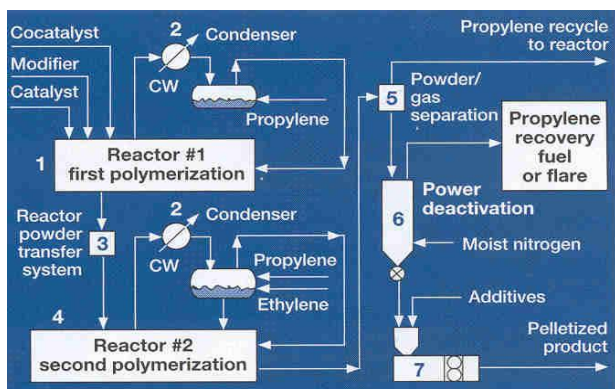
Type and characteristics of the reactor

The reactor is a pear-shaped vessel with an extension to the top of the reactor. There is a much larger volume than all of those listed. The reactor is practically divided into two zones of the fluidized bed and the impoverishment zone. Heat is driven by cold propylene, which is introduced into the reactor by a nozzle system through the distribution plate, where it forms a fluidized bed. This system ensures good mixing and high product homogeneity.

Process conditions: 15-30 bar, 70°C

Catalyst type: The catalyst supplies the licensors in barrels in the form of a suspension in mineral oil. These are the basis of the IV generation catalysts titanium, carrier $MgCl_2$, catalyst and donor of electrons (Luis base)

3. Innovene procedure



- 1-reactor
- 2-capacitor
- 3-pump for powder transport
- 4-impact reactor
- 5-separator of unreacted gas
- 6-deck for deactivation and separation of residue propylene that goes to regeneration or to torch
- 7-extruder

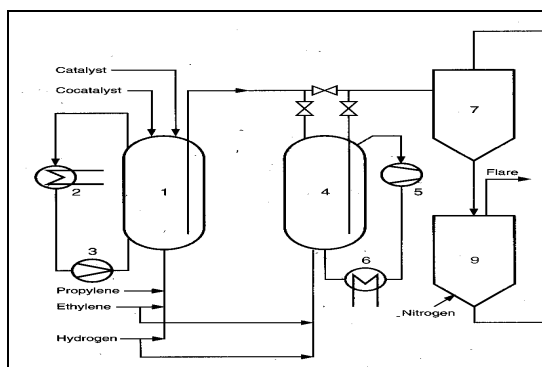
Type and characteristics of the reactor

The reactor is a horizontal vessel with a mixer that ensures the homogeneity of the product. It is similar to that of the previous one. A special feature is the construction of the interior of the reactor and the mixer itself, so it should ensure the flow of ethylene through the reactor without re-mixing. In this way, the equilibrium retention time of ethylene and powder in the reactor should be ensured, which would significantly increase the homogeneity of the product. Ethylene is introduced into the liquid phase reactor where it is currently evaporating - which keeps the system cool.

Process conditions: 20-40 bar, 65°C

Catalyst type: Ti / Mg / Ethylbenzoate and the catalyst is three isobutyl aluminum

4. Novolen procedure



- 1-reactor
- 2-cooler / condenser gas recycle
- 3-pump
- 4-impact reactor
- 5-pump
- 6-cooler / condenser gas recycle
- 7-separator of unreacted propylene
- 8-separation of residual propylene from powder and deactivation

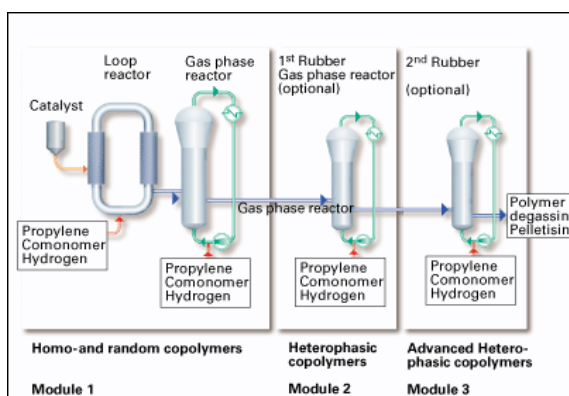
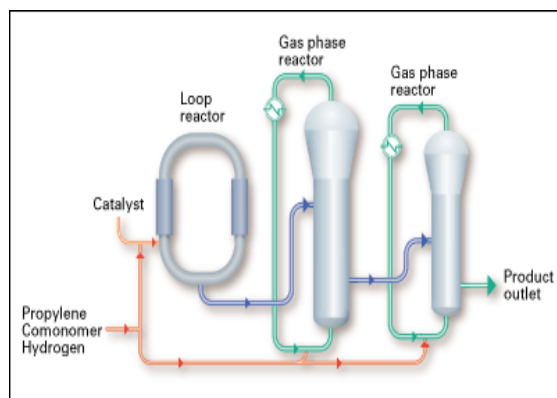
Type and characteristics of the reactor

The reaction takes place in a vertical reactor with a mixer whose volume is 25-75 m³ depending on the required capacity. For maximum dispersion, the catalyst is injected directly into the mixing center by a nozzle system. The heat of the polymerization was neutralized by evaporating the condensed gas recycle. Very small quantities of hydrogen are added for fine regulation of the melt index.

Process conditions: 20-40 bar, 50-90°C

Type of catalyst: PTK catalyst IV generation. CheeseTi / Mg as cocatalyst aluminum diethyl chloride and ethylbenzoate. The same catalyst is used for the complete production program.

5. Borstar procedure



Type and characteristics of the reactor

The process is a combination of a tubular reactor of a circular shape and a vertical reactor in the gas phase, which results in increased process flexibility, easier control of the distribution of molecular masses and even distribution of comonomers. If the production of heterophase copolymers is desired, one or two additional reactors may be used in the gas phase.

Process conditions: 25-35 bar, 80-90°C

Catalyst type: classic Ziegler-Natta, single-site, metallocene and specially developed Ziegler-Natta in Borealis can be used, which allow operation at high temperatures, below and below the critical temperature of the reaction medium

Table 1. Review of new polypropylene capacity in the world

Country	Company	Place	Capacity	Licensor	Engineering
Mexico	Petroquímica Morelos SA	Veracruz	RE 100 Mt/y	Mitsui Cheml	MES
Czech Republic	Chemopetrol as	Litvinov	250 Mt/y	BP Amoco	FW
Greece	Hellenic Petroleum SA	Thessaloniki	180 Mt/y	Montell	Tecnimont

Hungary	Tiszai Vegyi Kombinat	Tiszaújváros	By 42 Mt/y	Montell	Tecnimont
Spain	Basell Polyolefine GmbH	Tarragona	225 Mt/y	Basell	Krupp Uhde
Egypt	Oriental Petrochemls Co	Alexandria	120 Mt/g	UCC	TEC
Oman	Oman Oil Co	Sohar	340 Mt/g	Novolen	ABB Lummus/LGI
Turkey	Petkim Petrokimya Hdg AS	Aliaga	By 64 Mt/g	Mitsui	
China	BASF	Huizhou	240 Mt/y	Basell	Techimont
South Korea	Honam Petrocheml Corp	Yochon	2000Mt/g	Mitsui Cheml	Samsung Engg

Source:Hydrocarbon Processing HPI Construction Boxscore, 2002

INVOLVEMENT OF PROCEDURES FOR PROLYPOLENE PRODUCTION

Figure 1 shows that ten years ago the most common procedure for obtaining polypropylene was in suspension. Today the situation is completely different prevailing practices in the mass of the monomer and the gas phase. Figure 2 shows that the highest annual growth rate of installed capacity have procedures in mass (Spheripol process) and in the gas phase. Figure 3 presents installed capacities in kt where it is evident that the classical procedures in the suspension no longer should be considered.

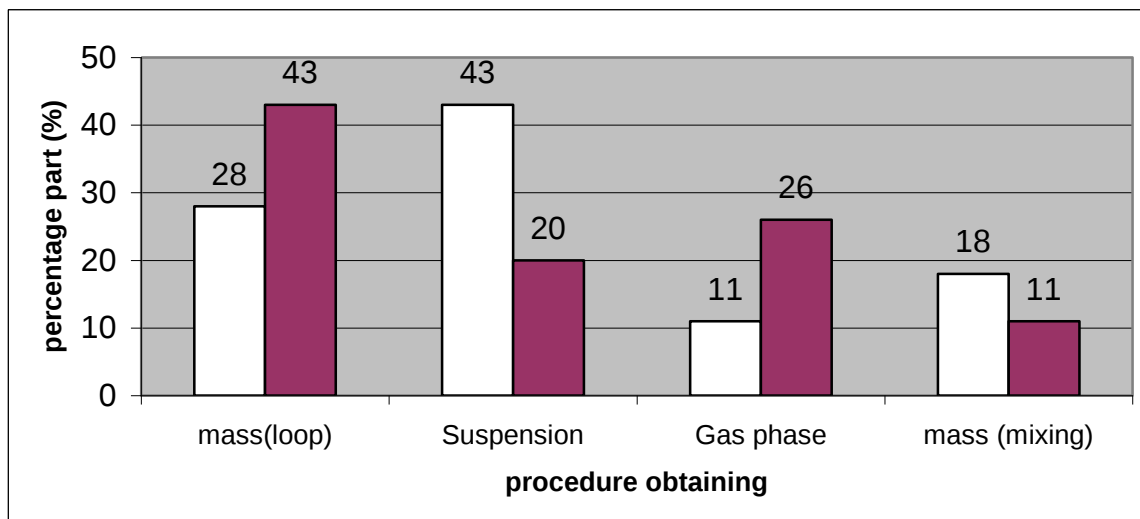


Fig. 1

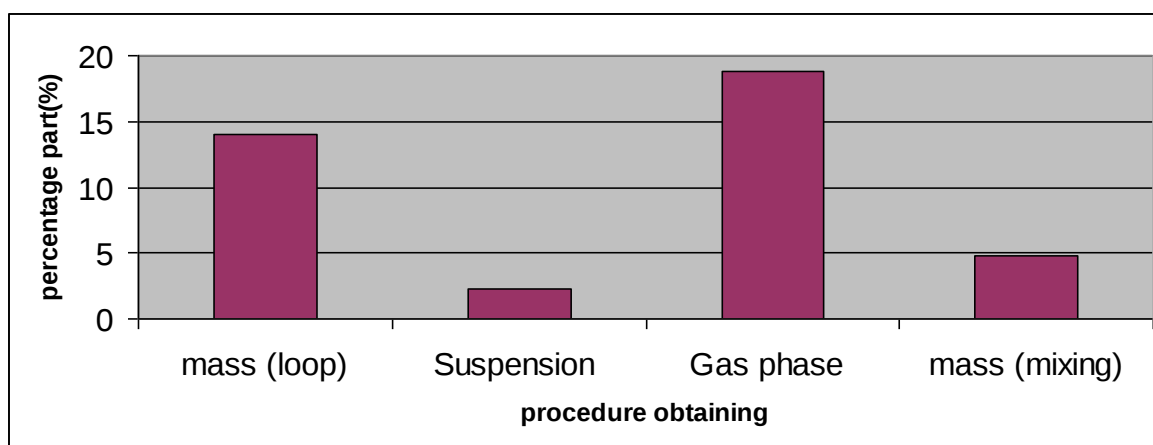


Fig. 2

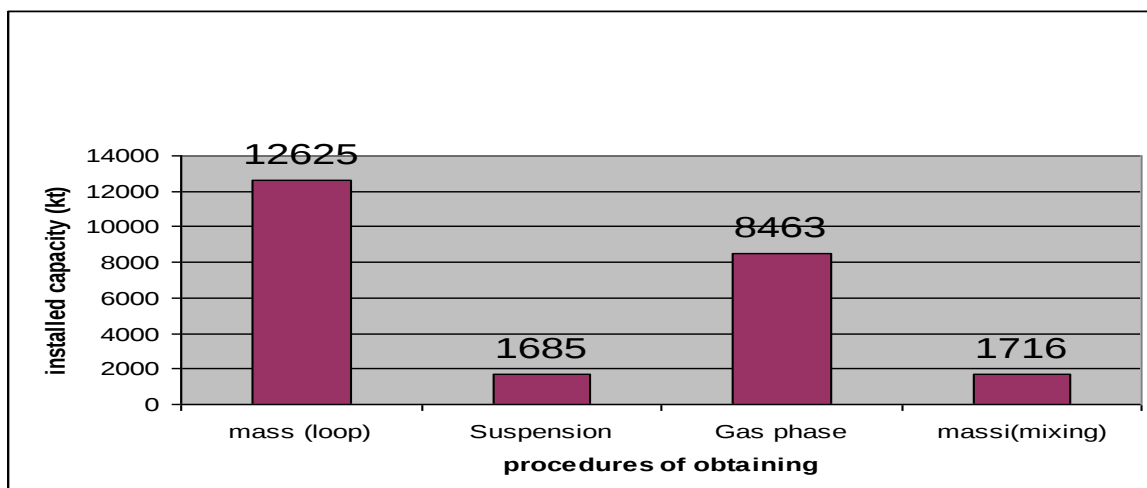


Fig. 3

MONTELL's UP-TO-DATE PROCEDURE OF POLYPROPELEN PRODUCTION

Recently was launched the magazine ("Modern Plastics") that is possible to perform polymerization of propylene by improved process which represents the improved version of Spheripol's process (Figure 4). The essence of the process is that in the reactor there are different dynamics of flow through two interconnected zones, such as:

1. zone of "fast" flow through a kind of fluidized bed in a gas stream with a high concentration of hydrogen
2. zone of slower flow through densely packed layer of polymer particles in liquid propylene

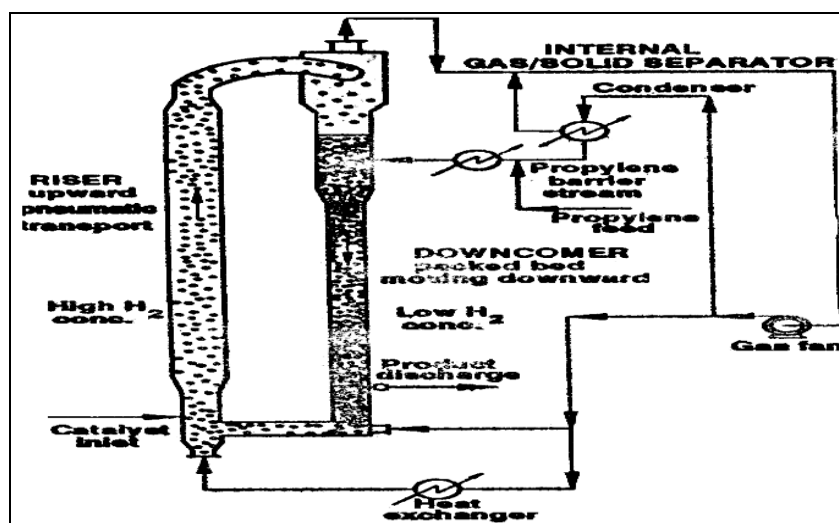


Fig. 4. An advanced version of Spheripol procedure

In the zone of rapid flow the particles are moving up pneumatically in the air stream of highly concentrated hydrogen. At the top is done separation of particles of gas, which is now entering in the second so-called densely packed zone.

This zone is made up of liquid propylene with a low concentration of hydrogen and densely packed polymer particles. Here is additionally add monomer or co-monomer which affects the physical properties of the growing polymer. The hydrogen gas concentration can also affect the molecular mass of the polymer that is at its flowing index. The particles of the formed polymer have a diameter of 0.2 to 5 mm.

This regime of flow through the reactor should increase the flexibility of the process in terms of increasing the range of finished products and improved properties obtained polypropylene.

CONCLUSION

There has been a continuous improvement of existing technologies in terms of used catalysts, as well as the conditions of polymerization.

In terms of the representation of certain commercial practices in the course of the last ten years there has been a rising trend in the process of mass and in the gas phase, while the processes in suspension is underrepresented.

In recent years is noticed the trend of increasing capacity of single lines so that they mainly build plants;

Though so far the represented commercial procedures have shown great efficiency and economic cost of production there constantly have been making the new enhancements to improve the quality of products, new applications and economy of the process.

REFERENCES

- [1] Кетин С, Биочанин Р, (2016) Up to date Procedure for Polypropylene Production, 46th IUPAC World Polymer Congress(MACRO2016), Istanbul, Turkey, Book of abstract, IP-O-004.
- [2] R.Colvin, Modern Plastics, Vol.31.,No.8.,32-33,2001
- [3] A.Warmington, European Plastics News, Vol.28., No.3.,51,2001
- [4] S.Bahl, European Plastics News, Vol.26., No.3.,27-28, 1999
- [5] N.N., Hydrocarbon Processing, Petrochemical Processes 2001, 125-128,2001
- [6] D.Potter, PP growth will remain strong, Chemical week associates custom publication, 3-7, sept.2001.

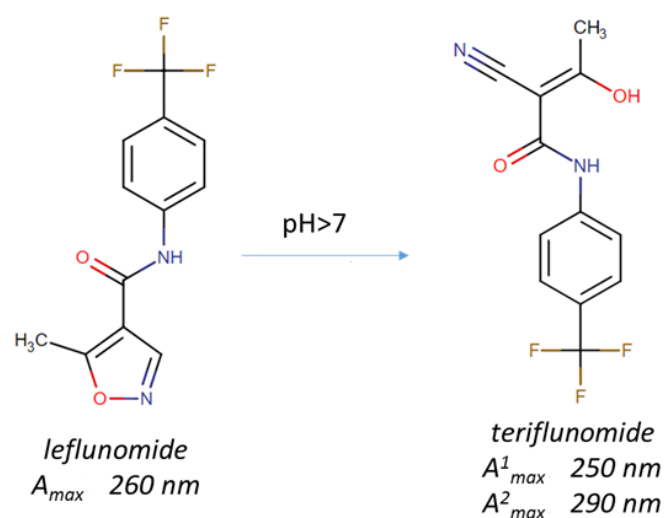
DEVELOPMENT OF NOVEL EFFICIENT CARRIERS FOR ANTIREUMATIC POOR SOLUBLE DRUG LEFLUNOMIDE

Volkova T.V., Kritskiy I.L., Surov A.O., Terekhova I.V.

Institute of Solution Chemistry, Russian Academy of Sciences, 153045 Ivanovo, Russia
vtv@isc-ras.ru

Leflunomide (LEF) is a basic drug, specifically developed for the treatment of rheumatoid arthritis. Its high efficiency confirmed by large-scale clinical trials and serious advantages over the similar drugs (sulfasalazine and methotrexate) offers the challenge of a qualitatively new level of rheumatoid arthritis treatment [1,2]. Pund et al. [3] noted anti-psoriatic and anti-melanoma activity of LEF. Leflunomide is a prodrug that, after oral administration, undergoes chemical conversion to its primary active metabolite teriflunomide which renal excretion appears to be limited, and the dose generally does not have to be reduced because of decreased renal function, although caution is advised because information is limited [4].

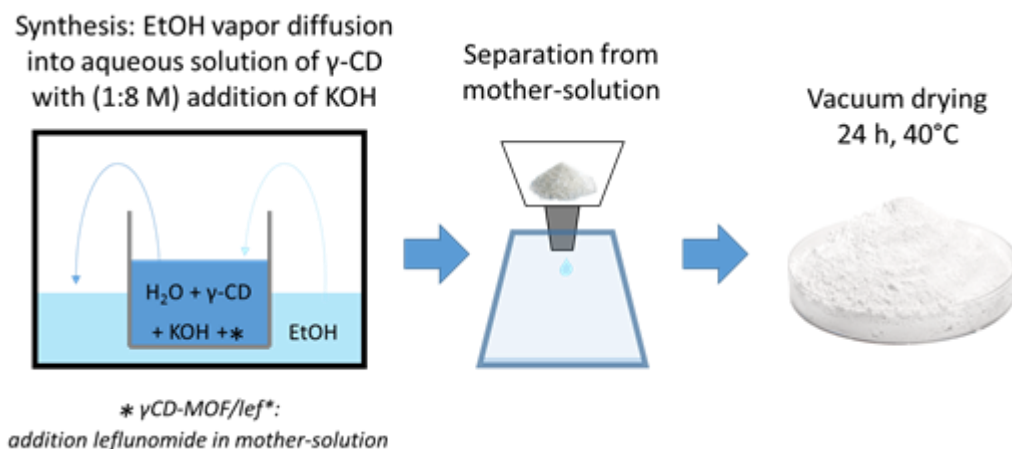
As follows from this, the best effectiveness could be achieved via the maximal oral dose of leflunomide to be administrated and dissolved in biological fluids. Being highly lipophilic compound leflunomide is slightly soluble in water (less than 40 mg/L). It belongs to class II of the Biopharmaceutical Classification System. Thus, the improvement of LEF dissolution in biological media is an actual task for pharmaceuticals. A number of formulation approaches have been offered to enhance the solubility of poorly soluble drugs, including particle size reduction, complex formation with cyclodextrins, development of amorphous solid dispersions with biodegradable polymers, various nano-particulate delivery systems and lipid-based formulations, etc. [5].



Scheme of leflunomide chemical conversion to teriflunomide

An alternative approach to overcoming the solubility challenge without modifying the pharmacophore structure of the substance is encapsulation into γ -cyclodextrin based metal-organic frameworks (MOFs). Novel metal-organic frameworks (MOFs) have unique functionality and high surface area. MOFs are crystal materials that consist of metallic ions linked to basic organic compounds and forming one, two, and three-dimensional structures, which can be highly porous resulting in high specific surface area.

In the present study γ CD-MOF was synthesized by vapor diffusion method. White powder like crystals with micro-porous structure were obtained.



Scheme of γ CD-MOF/ γ CD-MOF+leflunomide synthesis

Pour characteristics were calculated: Surface Area= 500.668 m²/g, pore width = 1.232 nm. Crystallinity was proved by PXRD: it was shown that γ CD-MOF theoretical peaks are presented in experimental γ CD-MOF, γ CD-MOF/lef and γ CD-MOF/lef* diffractograms. Differential Scanning Calorimetry show deep differences between CD and γ CD-MOF thermal stability. Encapsulation of leflunomide in γ CD-MOF was performed in two different ways:

- 1) Loading of leflunomide in empty γ CD-MOF;
- 2) Preloading of leflunomide during γ CD-MOF synthesis.

In the basic conditions leflunomide transform into its active metabolite, teriflunomide. Analogous process occurs in the presence of γ CD-MOF in EtOH solution. The transformation takes place under the action of residual OH⁻ ions, which are located in the volumetric structure of γ CD-MOF. The transition of leflunomide to teriflunomide in the presence of γ CD-MOF in alcohol solution is reflected in the change in the UV/vis spectrum. Thus, in the loaded γ CD-MOF contain the active leflunomide metabolite, ready to enter into bioreaction.

The ability of γ CD-MOF to immobilize and release leflunomide was investigated. The results show 20% wt. loading into γ CD-MOF and quick drug release in aqueous solution. Moreover, the permeability of the obtained composites of leflunomide was assessed using the Franz diffusion cell and novel lipid based Permeapad™ barrier designed by di Cagno et al. [6]. Considering the ability for drug entrapment, easy preparation and controlled release the developed γ CD-MOF seems to possess the potential applications in drug delivery systems.

REFERENCES

- [1]. Alldred A., Emery P. Leflunomide: a novel DMARD for the treatment of rheumatoid arthritis. // Expert Opin. Pharmacother. 2001. 2. 125-137.
- [2]. Kalden J. R., Schattenkirchner M., Sorensen H., Deighton C., Rozman B., Breedveld F. The efficacy and safety of leflunomide in patients with active rheumatoid arthritis: A five-year followup study. // Arthritis Rheum. 2003. 48. 1513-1520.
- [3]. Pund S., Pawar S., Gangurde S., Divate D. Transcutaneous delivery of leflunomide nanoemulgel: Mechanistic investigation into physicochemical characteristics, in vitro anti-psoriatic and anti-melanoma activity. // Int. J. Pharm. 2015. 48. 7148-7156.
- [4]. Beaman J. M., Hackett L. P., Luxton G., Illett K. F. Effect of hemodialysis on leflunomide plasma concentrations. // Ann. Pharmacother. 2002. 36. 75-77.
- [5]. Williams III, R.O., Watts, A.B., Miller, D.A., 2016. Formulating Poorly Water Soluble Drugs. AAPS Press, Springer – Verlag New York.
- [6]. di Cagno M, Bibi HA, Bauer-Brandl A. New biomimetic barrier Permeapad™ for efficient investigation of passive permeability of drugs. // Eur. J. Pharm. Sci. 2015. 73. 29-34.

This work was supported by the grant of RFBR (project No. 18-29-04023).

Ti/TiO₂,Au КОМПЗИТЫ КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРИ

**Васильева М.С.^{1,2}, Руднев В.С.^{1,2}, Устинов А.Ю.^{1,2}, Лапина А.С.¹, Лукьянчук И.В.²,
Зыкова Е.С.¹, Сергеева К.А.¹, Непомнящий А.В.³**

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

³Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН, Владивосток, Россия

vasilyeva_ms@mail.ru

Разработка и исследование новых высокочувствительных, селективных, надежных и долговечных сенсоров позволяет расширить возможности применения электрохимических методов анализа для решения аналитических задач, ориентированных на экологические проблемы. Полупроводниковые электроды, в том числе металл-оксидные, модифицированные в некоторых случаях благородными металлами, являются перспективными потенциометрическими сенсорами [1]. В частности, особое внимание заслуживают слои диоксида титана, который является полупроводником n-типа и характеризуется высокой диэлектрической постоянной, коэффициентом преломления и химической стабильностью в агрессивных средах. Одним из способов, позволяющих за короткое время сформировать оксидные покрытия на металлах, является плазменное электролитическое окисление (ПЭО) - электрохимическое окисление поверхности металла или сплава под действием электрических искровых и дуговых разрядов [2]. Дополнительная модификация ПЭО-слоев металлами или оксидами позволяет получать композиционные металл-оксидные материалы с каталитическими, фотокаталитическими и сенсорными свойствами [3-5].

Целью данной работы является исследование состава, строения и электроаналитических свойств Ti/TiO₂,Au композитов, сформированных комбинацией методов плазменно-электролитического оксидирования и электронно-лучевого испарения.

Ti/TiO₂ композиты формировали методом ПЭО при эффективной плотности тока 0.1 А/см² в течение 10 мин в 0.1 М Na₂SO₄. Источник тока - тиристорный преобразователь типа ТЕР4-100/460Н с импульсной однополярной формой тока. На полученные ПЭО-слои методом электронно-лучевого испарения наносили слои золота толщиной 10 нм.

Для получения информации о морфологии и составе покрытий использовали рентгенофазовый анализ (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ), энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ (РСА) и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС). Исследуемые электроды были изучены методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Поведение сформированных электродов в потенциометрическом кислотно-основном титровании исследовали на примере титрования 0.1 М раствора HCl 0.1 М раствором NaOH; в окислительно-восстановительном титровании – 0.05 М Fe(II) - 0.05 М Ce(SO₄)₂; в комплексонометрическом — 0.1 М Fe (III) - 0.1 М ЭДТА. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1.

Потенциометрическое определение щелочности (*Alk*, мг-экв/л) и содержания Fe(III) (C(Fe³⁺), мг/л) в шахтных водах шахт «Углекаменская» и «Нагорная» (г. Партизанск, Приморский край, РФ) проводили по методикам кислотно-основного и комплексонометрического титрования.

Согласно результатам РФА в составе Ti/TiO₂,Au композитов содержатся оксид титана в модификациях рутил и анатаз и металлическое золото. По данным РСА (площадь сканирования поверхности 100×100 мкм) верхний слой Ti/TiO₂,Au образца толщиной ~ 1 мкм включает в состав (ат. %): 8.9 С; 2.6 N; 53.1 О; 33.7 Ti; 1.6 Au.

В табл. 1 приведены результаты РФЭС поверхностного слоя Ti/TiO₂,Au композита толщиной ~ 3 нм до и после травления поверхности. Золото в поверхностном слое исходного композита находится в неокисленном состоянии (Au⁰). Большая часть углерода (2/3) присутствует в органической форме (СС, СН), а оставшийся углерод (1/3) находится в окисленном состоянии (СО, СОО) (табл. 1). Кислород количественно и качественно коррелирует с этими окисленными формами углерода.

Таблица 1. Энергии связи *E_{св}* и концентрации элементов *C* в поверхностном слое композита Ti/TiO₂,Au по данным РФЭС

Элемент	До травления		После травления 1		После травления 2		Группы или соединения
	<i>E_{св}</i> (эВ)	<i>C</i> (ат. %)	<i>E_{св}</i> (эВ)	<i>C</i> (ат. %)	<i>E_{св}</i> (эВ)	<i>C</i> (ат. %)	
O (1s)	532.1	17.8	531.8	4.5	530.8	21.8	CO _x , TiO ₂
Ti (2p3/2)	-	-	458.2	1.0	458.7	5.8	TiO ₂
C (1s)	285.0 (CC)	51.6	285.0	19.3	285.0	14.3	COO, CO, CC, CH
Au (4f7/2)	84.5	30.6	84.2	75.2	84.2	58.1	Au ⁰

После первого травления удаляется верхний слой толщиной ~ 3 нм, загрязненный примесями, и обнажается нижний слой, состоящий преимущественно из Au⁰ (табл.1). Концентрация титана в этом слое мала (~ 1 ат.%), что указывает на то, что слой Au является непрерывным и его толщина составляет более 3 нм. Последующее травление 3-нм нижележащего слоя приводит к тому, что концентрация Au снижается и, как следствие, появляется сигнал от нижележащего слоя TiO₂.

Импедансные спектры Ti/TiO₂,Au композитов приведены на рис. 1. В импедансном спектре модифицированных образцов наблюдаются три временные константы (три точки перегиба на графике зависимости $\theta(f)$), что может быть связано с трехслойной структурой покрытия. Последнее коррелирует с данными, полученными методом РФЭС.

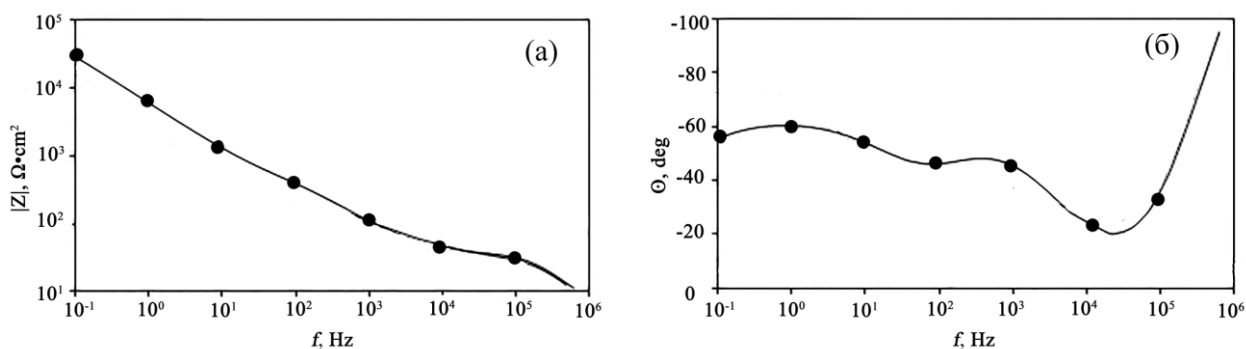


Рис. 1. Диаграмма Боде: изменение модуля импеданса $|Z|$ (а) и фазового угла Θ (б) в зависимости от частоты f для $\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$ композитов

На основании полученных результатов можно предположить, что покрытие поверхности композитов золотом равномерно, а величина истинной поверхности сенсора зависит, в первую очередь, от морфологии поверхности оксидного подслоя.

Поведение $\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$ электрода в потенциометрическом окислительно-восстановительном и комплексонометрическом титрованиях изучали параллельно с Pt электродом, в кислотно-основном – параллельно со стеклянным электродом (СЭ). Согласно данным, приведенным в табл. 2, величины аналитических сигналов для $\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$ электрода сравнимы с таковыми для стеклянного и Pt электродов. Слабые индикаторные свойства Ti/TiO_2 электрода или отсутствие таковых могут быть обусловлены низкой электронной проводимостью TiO_2 .

Таблица 2. Значения скачков потенциала $\Delta E/\Delta V$ (мВ/мл) при титровании по различным типам химических реакций

Электрод	Тип титрования		
	Окислительно-восстановительное	Комплексонометрическое	Кислотно-основное
Pt	4630	1120	-
СЭ	-	-	1560
Ti/TiO_2	Нет сигнала	Нет сигнала	390
$\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$	4400	570	1460

Показана возможность потенциометрического определения щелочности и железа (III) в техногенных водах с использованием $\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$ электродов в качестве индикаторных. Например, для воды «Нагорная» получены следующие результаты:

Визуальное титрование	<u>Alk, мг-экв/л</u>		Визуальное титрование	<u>C_{Fe³⁺}, мг/л</u>	
	Потенциометрическое определение			Потенциометрическое определение	
	СЭ	Ti/TiO ₂ ,Au		Pt	Ti/TiO ₂ ,Au
39.85	34.27	34.27	0.76	0.57	0.45

Таким образом, важным достоинством полученных $\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$ композитов является их полифункциональность, то есть возможность их применения в потенциометрической индикации различных типов химических реакций. Такая полифункциональность позволяет с помощью одного электрода определять в данном случае два показателя качества техногенных вод – щелочность и содержание Fe(III) . Кроме того, в отличие от традиционного стеклянного электрода, $\text{Ti/TiO}_2,\text{Au}$ электрод имеет высокую механическую устойчивость, а по сравнению с Pt электродом, - невысокую стоимость.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Pašti I.A., Lazarević-Pašti T., Mentus S.V. // J. Electroanal. Chem. 2012. V. 665. P. 83.
- [2]. Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
- [3]. Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S. et al. // J. Electroanal. Chem. 2013. V. 689. P. 262.
- [4]. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A., et al. // Catal. Today 199. V. 53. P. 639.
- [5]. Rudnev V.S., Lukiyanichuk I.V., Vasilyeva M.S. et al. // Surf. Coat. Technol. 2016. V. 307. P.1219.

Работа частично поддержана грантами РФФИ № 18-03-00418 и программы «Дальний Восток» № 18-3-034.

КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭПР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Галяметдинов Ю.Г.^{1,2}, Сагдеев Д.О.¹, Шамилов Р.Р.¹, Воронкова В.К.², Суханов А.А.²

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского, Казань, Россия

yugal2002@mail.ru

В последние десятилетия одной из наиболее актуальных тем в изучении свойств квантовых точек (КТ) является внедрение в нанокристаллы различных примесных ионов, таких как Mn^{2+} , Gd^{3+} , Cu^{+} , Ni^{2+} и т. д. и изучения их влияния на оптические и магнитные свойства нанокристаллов. [1] Существуют работы, посвящённые изучению люминесцентных свойств и магнитной релаксации КТ, содержащих ионы Eu^{2+} . [2] Однако, КТ, легированные ионами европия (II), должны проявлять парамагнитные свойства при комнатной температуре наряду с КТ, легированными ионами гадолиния (III).

Нами были получены парамагнитные КТ, легированные ионами Eu^{2+} и Gd^{3+} , которые были исследованы методом люминесцентной и ЭПР-спектроскопии.

На рисунке 1 представлены спектры люминесценции и ЭПР полученных КТ. Для «чистых» КТ CdS наблюдается характерный для методик коллоидного синтеза с использованием тиольных стабилизаторов широкий пик люминесценции уровней «ловушек», вызванных поверхностными дефектами кристаллической решётки CdS. [3]

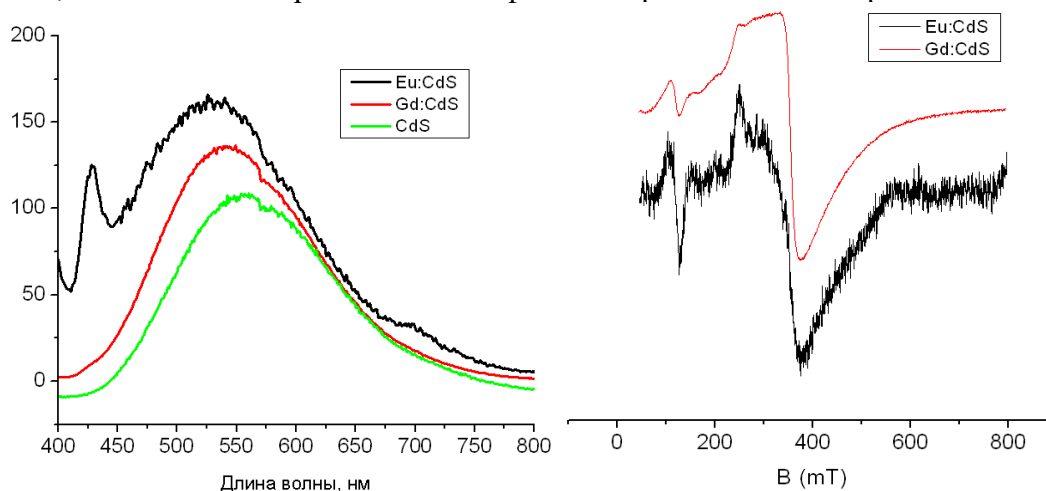


Рис. 1. Спектры люминесценции КТ, синтезированных при pH=10 (слева) и спектры ЭПР КТ Gd:CdS и Eu:CdS (справа).

Внедрение ионов гадолиния существенно не изменяет наблюдаемого спектра люминесценции относительно чистых CdS, так как люминесценция ионов Gd^{3+} в

нормальных условиях находится в инфракрасной области электромагнитного спектра. При внедрении в КТ ионов европия происходит более существенное смещение пика люминесценции в синюю область спектра, а также появляется дополнительный пик при 445 нм, предположительно возникающий из-за того, что люминесценция ионов Eu^{2+} находится в синей-голубой области спектра.

Проведение реакции при повышенных значениях pH приводит к сдвигу пика люминесценции КТ CdS и Gd:CdS в красную область, однако положение пика КТ Eu:CdS остаётся неизменным.

Анализ спектров ЭПР подтверждает внедрение ионов гадолиния и европия в КТ, при этом интенсивность сигнала от ионов европия на порядок меньше, чем гадолиния. Спинные состояния гадолиния и европия одинаковые, что приводит к схожему виду линий ЭПР в условиях одинакового окружения ионов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Fainblat R., Barrows C. J., Hopmann E., Siebeneicher S., Vlaskin V. A., Gamelin D. R., Bacher G. // Nano Lett. 2016. 16 (10). P. 6371–6377.
- [2]. Swiatek K., Godlewski M. // Journal of Luminescence. 1992. 53. P. 406-418.
- [3]. Галяметдинов Ю. Г, Сагдеев Д. О., Воронкова В. К., Суханов А. А., Шамилов Р. Р. // Известия Академии Наук. Серия химическая. 2018. №1. С. 172-175.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 17-03-00258 А

РАЗРАБОТКА НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ АЦИКЛОВИРА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПЕРОРАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ

Долинина Е.С., Акимшева Е.Ю.

Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
terrakott37@mail.ru

Ацикловир (ациклогуанозин, 9-[(2-гидроксиэтокси)метил]гуанин) – противовирусный препарат, применяемый клинически для лечения вирусов герпеса. Основой для синтеза препарата стали нуклеозиды, выделенные из карибской губки *Cryptotethya Crypta*. Он является синтетическим аналогом нуклеозида, и впервые был синтезирован и запатентован как противовирусное средство Х. Шаффер в 1979 г [1]. За изучение ацикловира в 1988 году Г. Элион получила Нобелевскую премию по физиологии и медицине. Антивирусный эффект ацикловира обусловлен ингибированием синтеза вирусной ДНК [2]. Существуют лекарственные формы ацикловира для введения перорально и парентерально (в виде инъекций, трансдермальные формы). Клиническое применение ацикловира в пероральной форме выявило серьезные недостатки, которые значительно снижают его эффективность и создают неудобства для пациентов при приеме препарата. Прежде всего, это низкая биодоступность (15-30%) из-за плохой растворимости в воде (2.5 мг/мл, 37°C) [3] и короткого времени полужизни в плазме крови (около 2.5 часов) [4]. Это создает необходимость приема препарата до 5 раз в сутки. Такая низкая биодоступность означает, что около 80 % вводимой дозы не абсорбируется и требует введения большого количества препарата, что вызывает побочные эффекты. Кроме того, для лечения рецидивных случаев требуется длительное лечение (до 6 месяцев и более)/ Все это свидетельствует о необходимости создания новых форм ацикловира.

Одним из эффективных путей улучшения фармакологических и потребительских свойств лекарственных веществ является создание новых форм в виде композитов с биологически релевантными материалами. Многочисленные исследования показали, что взаимодействие лекарственных веществ с частицами таких материалов и образование композитов может существенным образом изменить свойства лекарственного вещества и модифицировать его поступление в биологическую среду.

В данной работе впервые исследуются частицы пористого коллоидного диоксида кремния для создания лекарственного композита ацикловира с целью преодоления недостатков и неудобств, выявленных при его практическом применении. Коллоидный диоксид кремния признан в России и во всем мире безопасной пищевой добавкой, что особенно важно при разработке новых форм для перорального введения.

Композиты ацикловир – диоксид кремния были синтезированы золь-гель методом с использованием алкоксисиланов в качестве прекурсоров диоксида кремния и модифицирующих агентов. Так как кислотнo-основные группы ацикловира и матриц диоксида кремния способны к ионизации в зависимости от кислотности среды, синтез был проведен при различных значениях pH. Образование композитов было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии.

Одна из причин низкой биодоступности лекарственных веществ заключается в их низкой растворимости вследствие высокой энергии кристаллической решетки. При образовании композитов с диоксидом кремния ацикловир может перейти из кристаллического состояния в аморфное, что может значительно увеличить его растворимость в водной среде. С этой целью было проведено исследование фазового состояния ацикловира в свободном состоянии и в составе синтезированных композитов методом ДСК. На основании полученных данных был сделан вывод о возможности аморфизации ацикловира в композитах. Было выявлено влияние условий синтеза, химической природы поверхностных функциональных групп диоксида кремния на указанные характеристики.

Чтобы определить, способны ли синтезированные композиты изменить растворимость ацикловира, режим поступления ацикловира в биологическую среду и продлить его функционирование, в данной работе была изучена кинетика растворения свободного кристаллического ацикловира и его высвобождения из композитов *in vitro*. Были определены кинетические профили высвобождения ацикловира в среды с pH 1.6, имитирующую среду желудочного сока, и pH 6.8, имитирующую среду тонкого кишечника, при 37°C. Сравнение профилей растворения ацикловира и высвобождения из композитов показало увеличение скорости поступления ацикловира в биологическую среду из композитов по сравнению со свободным лекарственным веществом.

Профили высвобождения ацикловира были описаны различными кинетическими моделями, которые наиболее часто применяются для изучения процесса высвобождения из пористых ненабухающих систем: моделями нулевого и первого порядков, Корсмейера-Пеппаса, Хиксона-Кроувелла:

$$Q_t = Q_0 + k_0 t \quad \text{модель нулевого порядка}$$

$$Q_t = Q_0 (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{модель первого порядка}$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \left(\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.6 \right) \quad \text{модель Корсмейера-Пеппаса}$$

$$Q_0^{1/3} - Q^{1/3} = k_{H-C} t \quad \text{модель Хиксона-Кроувелла}$$

где Q_0 и Q_t – начальное содержание лекарственного вещества в среде высвобождения и количество высвободившегося вещества за время t ; M_t , M_∞ – кумулятивное высвобождение за время t и $t=\infty$; k_0 , k_1 , k , k_{H-C} – константы скорости высвобождения в моделях нулевого, первого порядка, моделях Корсмейера-Пеппаса и Хиксона-Кроувелла; n – диффузионная

экспонента в модели Корсмейера-Пеппаса. На основании зависимостей концентрации ацикловира в среде высвобождения от времени были определены эффекты и времена выброса. Экспериментальные профили высвобождения были описаны указанными моделями без эффектов выброса. Сравнительный анализ полученных результатов позволил выявить кинетические законы, по которым происходит высвобождение ацикловира из композитов, его механизмы, влияние условий синтеза композитов, химии поверхности диоксида кремния, pH среды высвобождения на скорость процесса. Были выявлены наиболее перспективные композиты для дальнейшей разработки на их основе новой формы лекарственного вещества ацикловир.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Шафер Х. Патент США N 4146715 от 23.03.79 A 61 L 31/52.
- [2]. Elion G.B. // Am. J. Med. 1982. V.73. P.7
- [3]. Arnal J., et al. //J. Pharm. Sci. 2008. V. 97. P.5061
- [4]. Chiou W.l., Barve A. // Pharm. Res. 1998. V. 15. P. 1792

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ мол_18-33-0046-а

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ КАЛЬЦИЙ - СВИНЕЦ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

Журавлёв В.И., Хоришко Б.А., Жиркова Ю.Н.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (НИ РХТУ), Новомосковск, Россия,
Zhirkovyunsk@rambler.ru

Электрохимические методы получения сплавов кальций–свинец электролизом расплавов смеси хлоридов кальция и щелочных металлов с жидким свинцовым катодом и выделением хлора на угольном аноде известны и описаны в [1–3].

Строение диаграмм состояния сплавов CaPb, KPb, NaPb [4] и ионных расплавов MCl–X CaCl₂ (где М – К, Na) [5], информация о термодинамических характеристиках кальция в разбавленных сплавах CaPb [6] и его ионов в кальцийсодержащих расплавах [7] обосновывают величины ожидаемой деполяризации сплавообразования в системах Ca–Pb, K–Pb, Na–Pb [8]. Закономерности взаимодействия натриевых сплавов с хлоридными расплавами щелочных и щелочноземельных металлов [9], значения $\gamma_{Ca(Pb)}=2,1\cdot 10^{-7}$, $\gamma_{K(Pb)}=2,1\cdot 10^{-2}$ [6, 8] и известные данные о равновесных потенциалах кальция и калия в ионном расплаве KCl – 74 мол.% CaCl₂ [7] указывают на возможность получения сплавов CaPb за счет обменной реакции между исходным сплавом KPb (NaPb) и указанным выше расплавом:



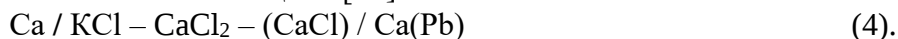
Установлено [1,2,8], что в контакте с хлоридными солевыми расплавами щелочноземельные металлы и их сплавы корродируют с образованием субионов Ca⁺, по реакциям:



Коррозионные процессы понижают выход по току при получении сплавов PbCa электролизом расплавов из-за потери кальция в виде Ca⁺. Однако, если концентрация Ca⁺ в объеме расплава (X⁰) больше чем его концентрация у поверхности сплава (X^S), то равновесие

реакции (3) смещается влево. Таким образом, создаются условия для образования сплава CaPb.

Установлено [2,8,10], что равновесное содержание субионов Ca^+ в солевом расплаве пропорционально активности кальция в сплаве и достигает максимального значения при контакте расплава с чистым кальцием. Обнаруженная закономерность, а так же деполяризация сплавообразования, являются обоснованием процесса бестокового переноса кальция в сплав в разомкнутой гальванической цепи [11]:



При коротком замыкании этого гальванического элемента (ГЭ) основным катодным процессом становится восстановление Ca^{2+} с образованием сплава CaPb.

Сплавы CaPb нашли применение в разных отраслях техники и технологий [1–4], в том числе, для изготовления токоотводов положительных пластин свинцовых серноокислотных аккумуляторов. При содержании 0,1 масс. % (0,0516 мол. %) Ca сплав CaPb обладает рядом преимуществ по сравнению с применяемой для изготовления решеток аккумуляторов литейной композицией Pb – 9 масс. % Sb. К ним относятся, - более высокая механическая прочность на разрыв и лучшие электрохимические характеристики. Например, значительно большее перенапряжение выделения водорода, большая коррозионная стойкость положительных токоотводов, уменьшение саморазряда аккумуляторов. В целом, применение CaPb сплавов позволяет реализовать варианты изготовления герметичных серноокислотных свинцовых аккумуляторов.

Литейные сплавы CaPb для производства положительных токоотводов содержат до 0,5 мол.% (0,1 масс. %) кальция и изготавливаются сплавлением свинца и лигатур CaPb, содержащих до 21 мол. % (5 масс. %) кальция. Для получения таких лигатур исходя из вышеизложенного, представляется возможным использовать бестоковые методы получения сплавов CaPb с применением металлических кальция и свинца в среде эвтектического [5] расплава KCl – 74 мол. % CaCl_2 при 973 К [11–13]. На основании прямых экспериментальных измерений величин равновесных потенциалов сплавов CaPb в этом расплаве установлено [6–8], что в интервале концентраций $X_{\text{Ca(Pb)}}$ до $(3 \div 5) \cdot 10^{-2}$ мол. дол. потенциал сплава ($E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca(Pb)}}^{\text{P}}$, В) при 973 К описывается уравнением:

$$E_{\text{Ca}^{2+}/\text{Ca(Pb)}}^{\text{P}} = -2,785 - 0,0419 \ln X_{\text{Ca(Pb)}} \quad (5).$$

Для разбавленных сплавов KPb, с учетом данных [8], получено выражение, позволяющее определить равновесный потенциал сплава KPb ($E_{\text{K}^+/\text{K(Pb)}}^{\text{P}}$, В) в том же расплаве при 973 К:

$$E_{\text{K}^+/\text{K(Pb)}}^{\text{P}} = -3,32 - 0,838 \ln X_{\text{K(Pb)}} \quad (6).$$

Данные, рассчитанные из (5,6) позволили оценить равновесный состав сплавов, получаемых при 973 К в расплаве KCl – 74 мол. % CaCl_2 через показатель избирательности свинцового электрода к кальцию относительно калия [8]:

$$\theta'_{\text{Pb,Ca/K}} = X_{\text{Ca}} / X_{\text{K}} \quad (7).$$

По результатам оценки ожидаемый показатель избирательности $\theta'_{\text{Pb,Ca/K}}$ (7) при получении жидких свинцово-кальциевых сплавов, содержащих 21 и 1 мол.% Ca, составляет 130 и 60, соответственно. При этом доля калия в получаемых тройных сплавах Ca,K(Pb) не должна превышать $(2 \div 3) \cdot 10^{-2}$ мол. % [8].

В [11–13] показано, что технологическое время получения сплавов PbCa с 1 и 20 мол. % Ca бестоковым переносом в KCl – 74 мол. % CaCl_2 при 973 К составляет 0,3 и 2 часа, соответственно. Скорость выделения кальция в сплав возрастает при замыкании цепи (4). При этом сплав, содержащий 20 мол. % Ca получается вдвое быстрее, - за 1 час работы ГЭ.

Таким образом, показана возможность получения сплавов-лигатур CaPb с содержанием $5 \div 20$ мол. % Ca в ионном расплаве экологически чистым и энергосберегающим бестоковым электрохимическим методом с использованием исходных металлов (Ca и Pb).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Зайков Ю.П., Шуров Н.И., Суздальцев А.В. Высокотемпературная электрохимия кальция – Екатеринбург. – РИО УрО РАН. – 2013. – 200 с.
- [2]. Мораческий А.Г., Вайсгант З.И., Демидов А.И. Электрохимия свинца в ионных расплавах – СПб.: Химия. –1994. – 152 с.
- [3]. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. М.: Металлургия, 1967. – 186 с.
- [4]. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочник. М.: – Металлургия, 1986. – 248 с.
- [5]. Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В. Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник,, Л.: Химия, 1972. –684 с.
- [6]. Волкович А.В., Журавлев В.И., Николаев В.В. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. – 2009.– т. 52. Вып. 6. – С. 5–8.
- [7]. Волкович А.В., Ермаков Д.С., Журавлев В.И. и др. //Расплавы, 2002, № 1. – С. 49 – 55.
- [8]. Волкович А.В., Журавлев В.И. Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы // Новомосковск, – НИ РХТУ им. Д.И.Менделеева. – 2017. – 285 с.
- [9]. Волкович А. В., Хоришко Б. А., Ничков И. Ф. // Известия вузов. Цветная металлургия. — 1982. — № 1. — С. 46–49.
- [10]. Зайков Ю.П., Кожевников В.Г., Ивановский Л.Е. // Расплавы. – 1989. – №3. – С. 92 –94.
- [11]. Волкович А.В., Журавлев В.И., Ермаков Д.С. // Расплавы. – 1997. – №3. –С. 59 – 62.
- [12]. Журавлев В.И., Волкович А.В. Тезисы докладов X Росс. конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. – Екатеринбург. – УрО РАН. –1992. – С. 27.
- [13]. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жирков Г.Н. Тезисы докладов. VII Кольский семинар по физической химии и электрохимии редких и цветных металлов. – Апатиты: КНЦ РАН. –1992. – С. 40 – 41.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Князев А.А., Карякин М.Е., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
knjazev2001@mail.ru

В настоящее время интенсивно ведутся теоретические и экспериментальные исследования в области усиления эффективности люминесценции соединений лантаноидов. Среди наиболее перспективных методов является использование поверхностного плазмонного резонанса (ППР). При наличии комплексов лантаноидов вблизи плазмонных структур, локализованное электромагнитное поле ППР может взаимодействовать с соединением лантаноида, увеличивая эффективность люминесценции. Однако, из-за специфического характера ППР, металлические наноструктуры, на малых расстояниях, могут уменьшать люминесценцию хромофора. Для уменьшения эффекта гашения и усиления эффективности люминесценции используют диэлектрическую прослойку. Однако наличие прослойки между люминесцентным материалом и наноструктурами значительно усложняет технологию создания электролюминесцентных устройств.

В работе проведены исследования возможности плазмонного усиления люминесценции мезогенных соединений лантаноидов(III) (рис. 1) с помощью ППР. Особенности строения мезогенных соединений лантаноидов(III), позволили получить тонкие пленки, в которых достигается оптимальное расстояние между излучающим ионом и плазмонной структурой, обеспечивающее усиление эффективности люминесценции без использования вспомогательных диэлектрических материалов и спейсеров.

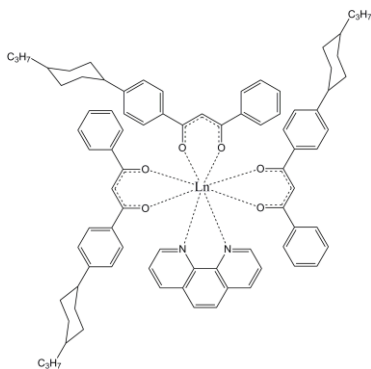


Рис. 1. Структура комплекса $\text{Ln}(\text{CPDk3-ph})_3$, где $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Sm}$

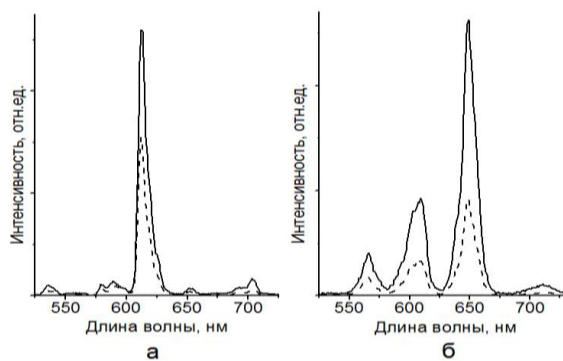


Рис. 2. Люминесценция комплексов Eu(III) (а) и Sm(III) (б) на стекле (-) и на серебряной пленке (--)

Наноостровковые пленки серебра получали путем восстановления оксида серебра (I) D-глюкозой на поверхности кварцевого стекла. Методом напыления при вращении на полученные наноструктуры были нанесены тонкие пленки комплексов Eu(III) и Sm(III) без использования дополнительных диэлектрических слоев и спейсеров.

Было обнаружено 3-кратное усиление эффективности люминесценции комплекса Sm(III) и 2-кратное увеличение эффективности люминесценции комплекса Eu(III) на серебряной наноостровковой пленке с оптической плотностью равной 0,8 (рис. 2).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант №16-03-00443

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

Кузьмин С.М.^{1,2}, Чуловская С.А.¹, Филимонова Ю.А.¹, Парфенюк В.И.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

smk@isc-ras.ru

Полимерные пленки на основе порфиринов имеют широкие области применения [1]. Они могут использоваться в полупроводниковых приборах, солнечных элементах, сенсорах, оптических фильтрах и др. Толщина этих слоев варьируется от доли нанометра до нескольких микрометров, достигаемых многократными циклами процесса. Классические примеры получения таких пленок включают в себя газофазные и жидкофазные методы. Газофазные процессы обычно требуют создания громоздких дорогостоящих установок и длительной процедуры получения пленок. В отличие от этого, жидкофазные методы могут быть легко реализованы в любой химической лаборатории. Электрохимическим осаждением можно получать хорошо воспроизводимые пленки при использовании простой и недорогой аппаратуры. Варьирование состава электролита, режима осаждения, температуры и других факторов дает возможность в широком диапазоне изменять характеристики получаемого материала.

В настоящей работе рассмотрены различные подходы к электрохимическому формированию пленок на основе тетрафенилпорфиринов и их металлокомплексов. Процесс осаждения пленок исследован методами циклической вольтамперометрии, кварцевого микробаланса, спектроскопии электродного импеданса. Развита методика, в которой инициатором процесса осаждения выступает супероксид анион радикал, образующийся в результате одноэлектронного восстановления растворенного кислорода в апротонном растворителе (рис. 1).

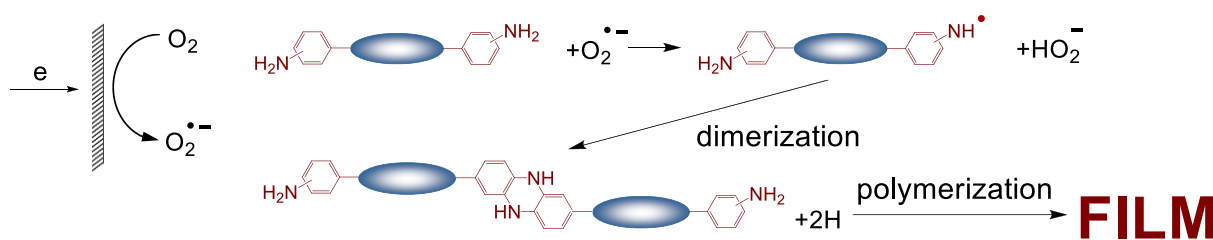


Рис. 1. Иницированное супероксид анион-радикалом осаждение полипорфириновой пленки на основе аминофенилпорфиринов

Полученные пленки охарактеризованы методами атомно-силовой микроскопии (рис. 2) электронной (рис. 3) и колебательной спектроскопии.

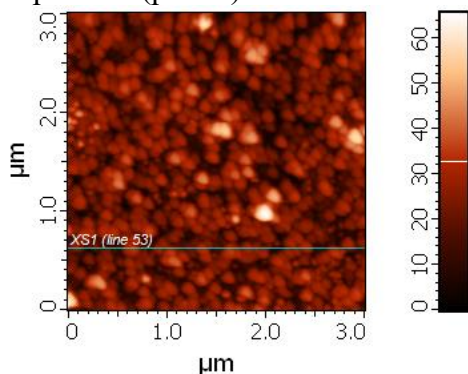


Рис. 2. Морфология поверхности полипорфириновой пленки, осажденной из раствора $H_2T(p-NH_2Ph)P$

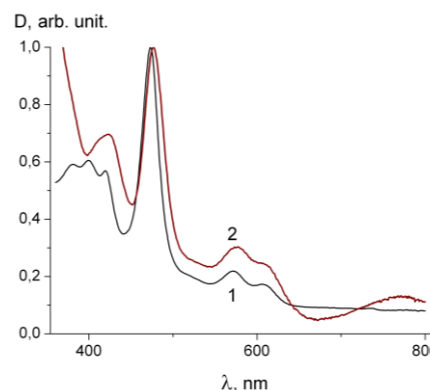


Рис. 3. Электронные спектры раствора $MnClT(m-NH_2Ph)P$ в ДМСО (1), полипорфириновой пленки (2).

Полупроводниковые свойства полученных пленок исследованы в рамках подхода Мотта-Шоттки. Показано влияние положения заместителя и условий осаждения на функциональные свойства пленок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. S.M. Kuzmin, S.A. Chulovskaya, V.I. Parfenyuk, Structures and properties of porphyrin-based film materials part I. The films obtained via vapor-assisted methods, Adv. Colloid Interface Sci. 253 (2018) 23-34. doi:10.1016/j.cis.2018.02.001.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 17-03-00678 А. Выражаем благодарность центру коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований” (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, г. Иваново) за предоставленное оборудование для исследований.

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ СУБСТАНЦИИ (2R,4R,4AR,7R,8AR)-4,7-ДИМЕТИЛ-2-(ТИОФЕН-2-ИЛ)ОКТАГИДРО-2Н-ХРОМЕН-4-ОЛА, ОБЛАДАЮЩЕЙ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ, КОМПЛЕКСОМ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ

Ластовка А.В.^{1,2}, Фадеева В.П.², Волчо К.П.², Салахутдинов Н.Ф.²

¹НИОХ СО РАН, Новосибирск, Россия

²НГУ, Новосибирск, Россия

nast.lastovka@gmail.com

Субстанция (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола обладает высокой анальгетической активностью в сочетании с низкой токсичностью. Соединение имеет эффект пролонгированного действия при пероральном введении; анальгетический эффект при введении препарата мышам в дозе всего 1 мг/кг сохранялся в течение 24 ч [1].

(2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ол получали реакцией тиофен-2-карбальдегида с (–)-изопулеголом в присутствии катализатора глины K10. К суспензии глины K10 в CH₂Cl₂ прибавляли тиофен-2-карбальдегид, затем раствор (–)-изопулегола в CH₂Cl₂. Отгоняли растворитель, реакционную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 1 часа. Добавляли EtOAc, катализатор отфильтровывали, отгоняли растворитель. Разделение реакционной смеси проводили с помощью колоночной хроматографии на силикагеле (Macherey-Nagel 60-200 μ), элюент – этилацетат в гексане, от 0 до 100% [1].

Для дальнейшего возможного внедрения фармацевтической субстанции (ФС) в медицинскую практику необходимо всестороннее изучение физико-химических свойств и подтверждение чистоты с использованием как химических, так и инструментальных методов анализа.

Методами элементного анализа, ИК-, ЯМР ¹H- и ¹³C-спектроскопии доказаны состав и строение (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола. Проведено термоаналитическое исследование; температура плавления вещества равна 143 °С, энтальпия плавления составила 123.1 Дж/г. Процентное содержание воды в субстанции, определенное по методу К. Фишера, не превышало 0.3 % [2].

Разработана методика определения четырех остаточных органических растворителей (ООР) в субстанции (2*R*,4*R*,4*aR*,7*R*,8*aR*)-4,7-Диметил-2-(тиофен-2-ил)октагидро-2*H*-хромен-4-ола. Анализ включает прямой ввод раствора субстанции в газовый хроматограф с последующим разделением на колонке, заполненной модифицированным поли(1-триметилсилил-1-пропином) (ПТМСП). Задачи по определению ООР на данной колонке ранее не выполнялись. Порядок выхода растворителей: дихлорметан, этилацетат, метил-трет-бутиловый эфир, н-гексан (рисунок 1). Хроматограммы растворов субстанции в ацетоне и ДМСО представлены на рисунках 2 и 3, соответственно. В ходе выполненного исследования, обнаружены следовые количества этилацетата и метил-трет-бутилового эфира; содержания дихлорметана и н-гексана в субстанции – ниже пределов обнаружения. Проведена оценка разработанной методики по следующим характеристикам: специфичность, линейность градуировочного графика, правильность, прецизионность на уровне повторяемости и внутрилабораторной прецизионности, устойчивость хроматографической системы. Доказана специфичность и подтверждено отсутствие посторонних примесей, мешающих определению ООР. Проведенные валидационные тесты показывают, что разработанная методика является специфичной, точной и достоверной для определения остаточных органических растворителей в субстанции.

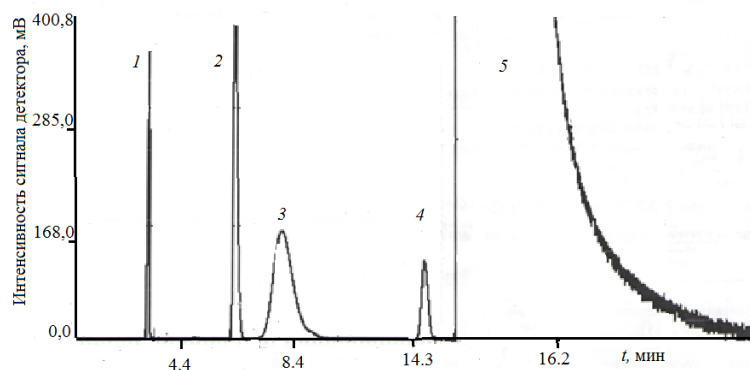


Рис. 1. Хроматограмма модельной смеси растворителей, полученная при разделении на колонке с неподвижной фазой на основе модифицированного ПТМСП при температуре колонки 100 °С: 1 – дихлорметан; 2 – этилацетат; 3 – метилтретбутиловый эфир; 4 – гексан; 5 – диметилсульфоксид

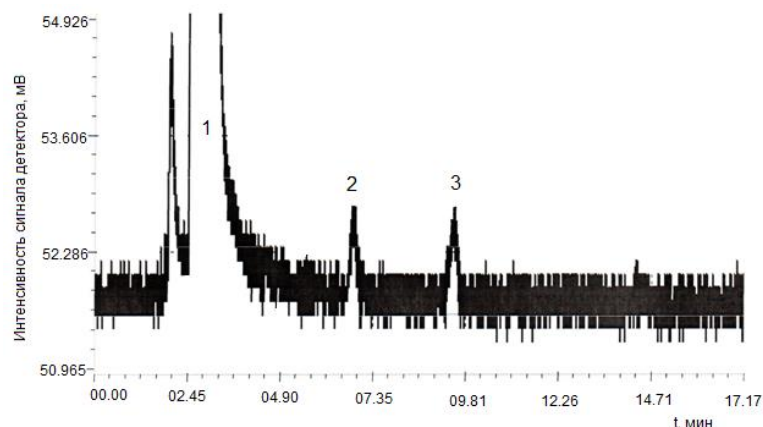


Рис. 2. Хроматограмма субстанции в ацетоне: 1 – ацетон; 2 – этилацетат; 3 – МТБЭ

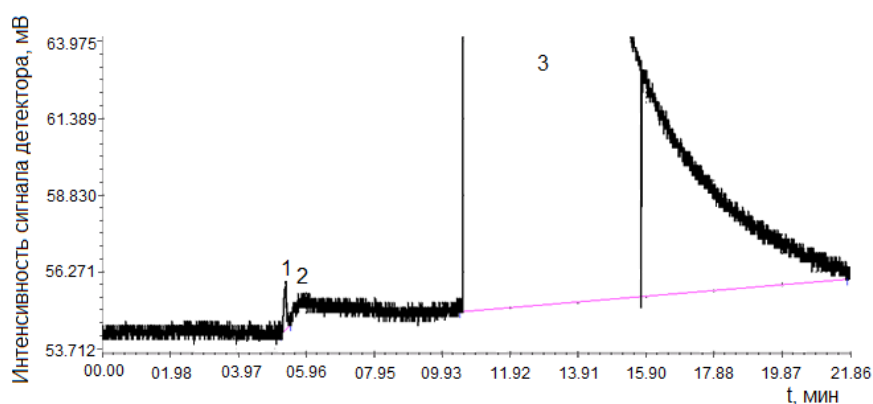
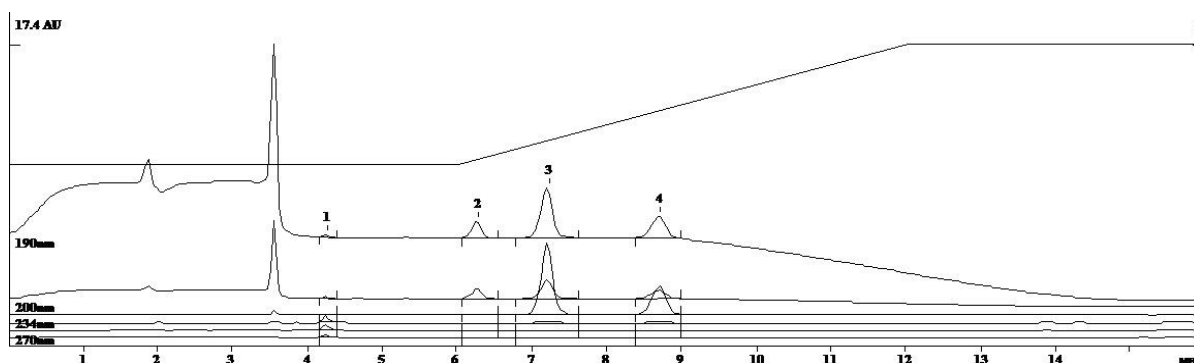


Рис. 3. Хроматограмма субстанции в ДМСО: 1 – этилацетат; 2 – МТБЭ + примесь из ДМСО; 3 – ДМСО

Разработан способ определения металлов в субстанции методом МП-АЭС. Процедура включает разложение субстанции в микроволновой системе автоклавного растворения с добавлением HNO_3 и H_2O_2 в режиме программирования температуры для перевода анализируемых металлов в раствор с последующим определением содержания методом МП-АЭС.

Разработана и валидирована ВЭЖХ-УФ методика для определения процентного содержания действующего вещества и идентификации посторонних примесей в виде исходных реагентов и родственных соединений. На рисунке 4 представлена хроматограмма модельной смеси возможных примесей: тиофен-2-карбальдегид и (–)-изопулегол в качестве исходных реагентов, стереоизомер в качестве родственной примеси и субстанция. На рисунке 5 приведена хроматограмма анализируемого раствора субстанции в ацетонитриле.



№	Время, мкл	Высота, AU	Площадь, AU*мкл	Разрешение, n_{p+1}	ТТ	ПВЭТТ	Асимм
1	551.42	0.16	1.838	9.98	12497	1.20	1.23
2	813.19	0.95	19.236	3.50	9806	1.53	1.12
3	935.68	2.96	70.727	4.64	10029	1.50	1.03
4	1130.25	1.28	36.309	0.00	9382	1.60	1.00

Рис. 4. Хроматограмма модельной смеси: тиофен-2-карбальдегид (№ 1), (–)-изопулегол (№2), ФС (№ 3), стереоизомер ФС (№ 4)

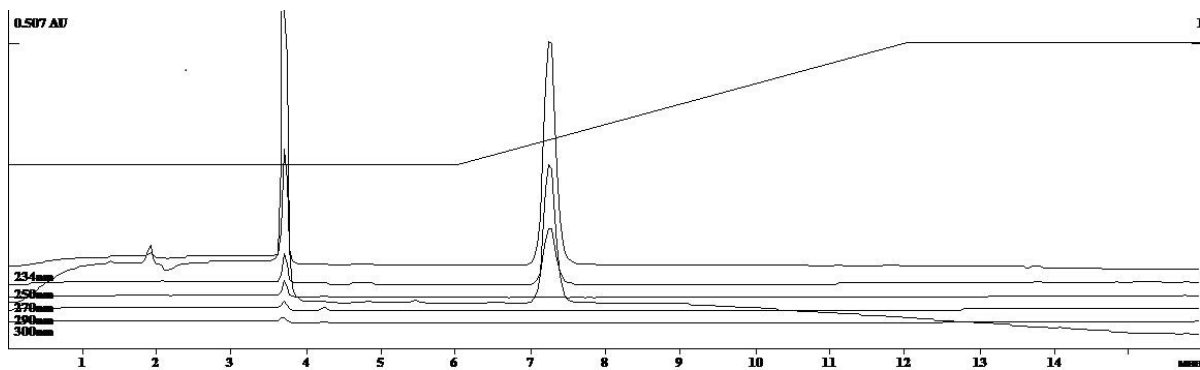


Рис. 5. Хроматограмма раствора сравнения, концентрация субстанции в ацетонитриле 141.5 мкг/мл

Порядок выхода компонентов в анализируемой модельной смеси: тиофен-2-карбальдегид ($t_{уд}=4.24$ мин), (–)-изопулегол ($t_{уд}=6.26$ мин), субстанция ($t_{уд}=7.20$ мин) и ее стереоизомер ($t_{уд}=8.69$ мин). Таким образом, подобранные хроматографические условия позволяют разделить компоненты смеси с требуемым разрешением, не менее 1.5.

Таким образом, изучены физико-химические свойства субстанции. Комплексом аналитических методов исследована чистота субстанции. Разработана и валидирована методика определения действующего вещества.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Nazimova E., Pavlova A., Mikhilchenko O., Il'ina I., Korchagina D., Tolstikova T., Volcho K., Salakhutdinov N. // Medicinal Chemistry Research. 2016. Vol. 25. N7. P. 1-15.
- [2]. Ластовка А. В., Фадеева В. П., Ильина И. В., Курбакова С. Ю., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 10. С. 11-17.

ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНЕ-КИСЛОРОДНЫХ АНИОНОВ ЛИТИЕВЫХ ЖИДКИХ СТЕКОЛ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА

Макаров А.В., Тихомирова И.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
makarov_otc@bk.ru

В настоящее время литиевые жидкие стёкла, производятся в весьма ограниченном количестве во всём мире и, как следствие, достаточно малоизучены.

Литиевые жидкие стёкла являются вяжущим веществом в различных защитных композиционных покрытиях. Это обусловлено следующими отличительными свойствами остеклованной системы $\text{LiOH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ — высокая термоустойчивость (до 900 °С), коррозионная устойчивость, очень хорошая адгезия к металлам, возможность нанесения без

грунтовочного слоя, устойчивость к радиационному воздействию, стабильность электрофизических свойств в процессе эксплуатации. Совокупность всех этих свойств, делает композиты на основе литиевых жидких стёкол очень интересными и перспективными материалами, которые могут быть использованы в самых разных областях — автомобиле-, самолето-, кораблестроении, в космической и военной отраслях.

Основные отличия безводных силикатов лития от аналогичных по составу силикатов натрия и калия, состоит в их нерастворимости в воде. При взаимодействии с водой они разлагаются. Это делает невозможным их производство по традиционной двухстадийной технологии, когда сначала варят стекло необходимого состава, а потом его растворяют в воде при автоклавных гидротермальных условиях, составляющих обычно 3 – 4 часа при 150 – 180 °С в зависимости от силикатного модуля. Таким образом, остаётся только один вариант – непосредственное взаимодействие кремнезёма с раствором литиевой щёлочи, однако, в этом случае наблюдается другое интересное явления свойственное только системе $\text{LiOH} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$, а именно обратная по температуре растворимость. В результате прямого взаимодействия щёлочи с кремнеземом выпадает твёрдая аморфная фаза, сложенная преимущественно из метасиликата лития, который, в дальнейшем способен к гидролизу, с повторным выделением кремнегеля и гидроксида лития [1].

Целью настоящей работы является установление связи между составом литиевого жидкого стекла, его анионной структурой и видом сырьевого аморфного кремнеземистого компонента и при различных условиях синтеза и концентрации исходного раствора LiOH .

Для синтезированных жидких стекол определяли силикатный модуль, концентрацию силиката, плотность и массовое распределение кремнекислородных анионов (ККА) по степени их полимеризации, которое определяет структуру раствора. Основным инструментом исследования анионной структуры жидких литиевых стёкол применяемым в данной работе был метод фотоколориметрического кинетического молибдатного анализа, построенного на основании набора цветности, вызванного реакцией анионов $[\text{SiO}_4]^{4-}$ с молибденовой кислотой [2 – 4]. Суть метода состоит в том, что степень полимеризации ККА определяется по скорости их полной деполимеризации в кислой среде. Кинетические уравнения этого взаимодействия описаны в литературе [3, 5, 6], а само построение масс-молекулярного распределения кремне-кислородных анионов (ММР ККА) осуществлялось при помощи программы «SIKIM» опирающейся в своей работе на уравнение Вика-Хёббеля [7]. При этом рассчитывали средневзвешенную степень полимеризации ККА — N.

Гидротермальный синтез в условиях автоклава осуществлялся по режиму 1-8-3 часов при температуре 180 °С с применением различного вида аморфного кремнезёма — аэросил, высушенный кремнегель, обводнённый кремнегель. Расчет количества кремнезема и концентрации щёлочи осуществляли на основе задаваемых значений модуля жидкого стекла и концентрации силиката в растворе, которые определяют плотность и вязкость продукта. Состав сырьевой смеси предполагал одинаковые силикатный модуль (4) и долю силикатов в растворе (30 мас.%). Полученные результаты приведены в таблице 1 и рисунке 1.

Полученные после автоклавирования образцы представляли собой расслоившиеся системы — гелевидные гидратированные силикаты у самого дна, отделённые от жидкой фазы тонкой плотной коркой новообразований. При повторном нагреве до 40 °С гидратные фазы быстро растворились в маточном растворе, а плотная часть, возникшая на границе «гидраты–жидкая фаза» не растворилась.

Таблица 1. Параметры синтезированных жидких стёкол

Вид аморфного кремнезёма	SiO_2 (безв.)	$\text{SiO}_2 \cdot 0,58\text{H}_2\text{O}$	Аэросил
Плотность, г/см ³	1,48	1,58	1,24
Модуль (эксп. опр.)	4,42	4,42	5,17
Концентрация кремнезема — C_{SiO_2} , масс.%	17,75	20,72	18,74
Концентрация оксида лития — $C_{\text{Li}_2\text{O}}$, масс.%	1,99	2,33	1,8
Концентрация силикатов в растворе, масс.%	19,74	23,05	20,54
Средн. степень полимеризации ККА — N	107,94	65,5	63,91

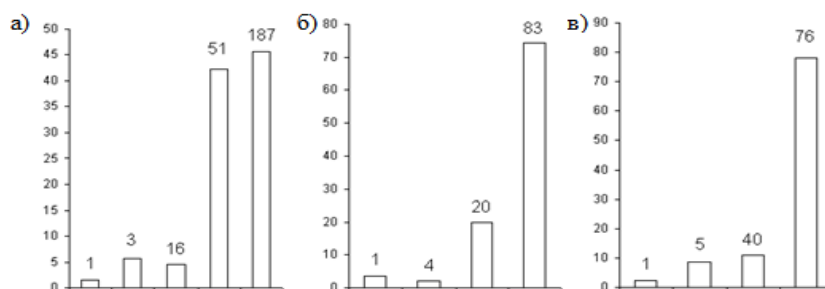


Рис. 1. Масс-молекулярное распределение кремне-кислородных анионов в синтезированных жидких стёклах:
а – обводнённый кремнегель;
б – безводный кремнегель;
в – аэросил

Зависимости ММР ККА от вида кремнеземистого компонента приведены на рис. 1, при этом по оси абсцисс отложен натуральный логарифм средней степени полимеризации ККА данной фракции, по оси ординат — содержание фракции, мас.%, для удобства над каждым столбцом указана степень полимеризации фракции.

Установлено, что нерастворимая часть представлена в основном низкомолекулярными силикатами лития. Этим объясняется завышение экспериментального модуля по сравнению с заложенным расчетным значением. Уменьшение величины N в ряду «безводный высушенный кремнегель, полученный осаждением из жидкой фазы, — водный кремнегель, полученный тем же путем, — высокодисперсный аэросил, полученный из газовой фазы» свидетельствует о том, что анионная структура раствора зависит от вида кремнеземистого сырья и способа его получения. По мере увеличения степени дефектности, доли Si–ОН групп и степени дисперсности кремнезема при его растворении в щелочи в жидкую фазу переходят менее крупные «блоки», о чем свидетельствует снижение степени полимеризации самых высокополимеризованных фракций ККА. Наличие силанольной воды в структуре кремнезема приводит к формированию высокополимерных комплексов, стабилизированных ионами лития в жидкой фазе. Применение аэросила крайне затруднительно в силу его малой насыпной плотности. В целом автоклавный способ синтеза литиевых жидких стёкол не является эффективным в силу необходимости повторного растворения гелевидных продуктов при более низких температурах.

Следующая серия синтезов была осуществлена при атмосферном давлении и температуре 85 – 95 °С в течение 8-ми часов при постоянном перемешивании. При этом в качестве источника кремнезем использовали только безводный гель кремневой кислоты. Была составлена двухкоординатная матрица эксперимента «плотность (концентрация) раствора LiOH – закладываемый силикатный модуль». В качестве критерия эффективности процесса растворения были выбраны отношение реально полученного модуля к расчётному и отношение реальной доли силикатов к их расчётному количеству. Результаты (рис. 2 и 3) показали, что общий тренд кривых разнонаправленный. Более высокомолекулярные стёкла следует синтезировать в более разбавленных средах. Также для всех кривых характерно наличие концентрационного оптимума, лежащий в районе концентраций LiOH 6 % (1,064 г/см³). Превышение этой концентрации влечёт за собой замедление набора плотности, суммы силикатов и выхода реакции, как по модулю, так и по количеству растворимых новообразований. С увеличением модуля эта зависимость принимает обратный характер.

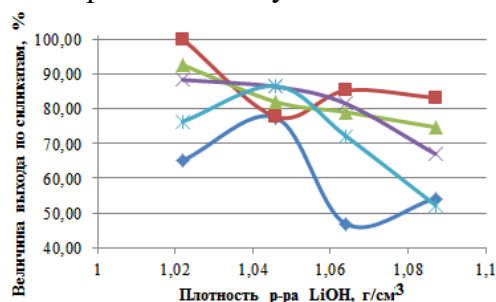


Рис. 2. Зависимость выхода синтеза литиевых жидких стёкол по сумме растворимых силикатов от плотности раствора LiOH

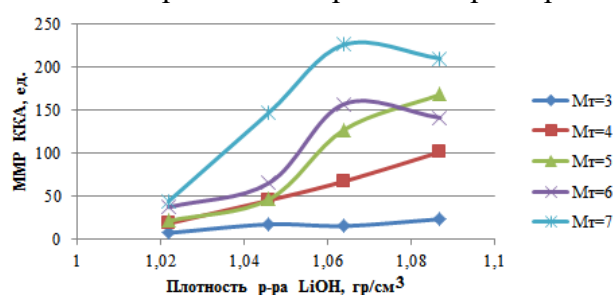


Рис. 3. Зависимость средневзвешенной величины ММР ККА в литиевых жидких стёклах от плотности раствора LiOH

Выводы:

1. Определен интервал оптимальных параметров синтеза литиевых жидких стёкол: силикатный модуль – $4\div 6$; плотность раствора гидроксида лития близкая к $1,064 \text{ г/см}^3$, температура менее 90°C .
2. В силу достаточно быстрого взаимодействия и сильной обратной растворимости силикатов лития, применение автоклавной технологии исключается.
3. Выявлена существенная генетическая взаимосвязь в системе «кремнезёмистое сырьё – состав и структура литиевого жидкого стекла», в настоящее время она уверенно прослеживается только в автоклавированных смесях. Для уточнения этой связи необходимо продолжить эксперименты в условиях синтеза при температурах менее 100°C .
4. Эксперимент продемонстрировал разнонаправленность процессов синтеза растворимых силикатов и модуля.
5. Имеющаяся на настоящий момент информация, позволяет предположить, что синтез литиевых жидких стёкол возможен не только путём варки при повышенных, но и путём трибохимического взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Айлер Р. Химия кремнезема. В 2 т. М.: Мир, 1982. 1127 с.
- [2]. Тарасова А.П. Жаропрочные вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. –М. Стройиздат, 1982. – 130 с.
- [3]. Антипин Л. М., Федосеевский В. Р., Шабанова Н. А., и др. О превращениях кремниевых кислот, полученных гидролизом тетроэтоксисилана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1981. – Т. 24 – № 2. – С. 154 – 156.
- [4]. O'Cjnnjr T. L. The reaction rates of polymeric acid with molybdc acid // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 65. – № 1. – P. 261 – 276.
- [5]. Thilo E., Wieker W., Stade H., Chemische Untersuchungen von silicaten-polimerizationsgrad silicatischer anionen und ihrem reaktionsvermögen mit molibdänsäure. // Z. Anorg. allg. Chem. – 1965. – Bd. 340. – № 5 -6. – S. 261 – 276.
- [6]. Alexander G. B. The reaction of low molecular weight asids with molybdc acid // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – P.5655 -5657
- [7]. Чекунова Э. В., Малявский Н. И. Применение итерационного метода расчета при обработке данных молибдатного анализа силикатов. М., 1985. – 16 с. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 27.11.1985. – № 1137XXII-85.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 001-2018.

ПОРИСТЫЕ КАПСУЛЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ/ЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

Институт химии растворов им. Г. А Крестова РАН, Иваново, Россия
evp@isc-ras.ru

Многие лекарственные препараты белковой природы подвергаются быстрой денатурации и деградации и поэтому имеют короткое время полужизни в организме. Одним из эффективных путей защиты этих «хрупких» молекул от факторов окружающей среды, повышения стабильности и длительности функционирования белковых веществ является их

капсулирование в частицы из биологически релевантных материалов. Одним из таких материалов является коллоидный диоксид кремния, который обладает уникальным сочетанием биологических (биосовместимость, биodeградируемость, нетоксичность, устойчивость к микробным атакам) и физико-химических свойств (термическая, механическая и фотостабильность, многообразие, структур, текстурных свойств и морфологии, химических свойств поверхности и т.д.). Он является пищевой добавкой (Е 551), разрешенной во всем мире для практического применения, что очень важно для разработки пероральных лекарственных препаратов.

В последние годы большой прогресс достигнут в синтезе и применении полых частиц диоксида кремния, которые относятся к классу структур «ядро-оболочка» и представляют собой твердую пористую оболочку, окружающую пространство, способное к размещению в нем молекул-гостей [1, 2]. Одним из подходов к синтезу таких частиц и капсулированию в них различных молекул является золь-гель/эмульсионная технология. Сущность ее заключается в том, что капли эмульсии являются микрореакторами, внутри которых протекают золь-гель процессы, приводящих к образованию частиц золя и их осаждению на межфазной поверхности, формируя оболочки из диоксида кремния вокруг капель.

В данной работе такие капсулы были синтезированы по модифицированной методике, предложенной в работе [3], с применением двух различных по природе прекурсоров диоксида кремния: тетраэтоксисилана (ТЭОС) и метасиликата натрия (МС) (Рис.1). Использовалась эмульсия «вода в масле».

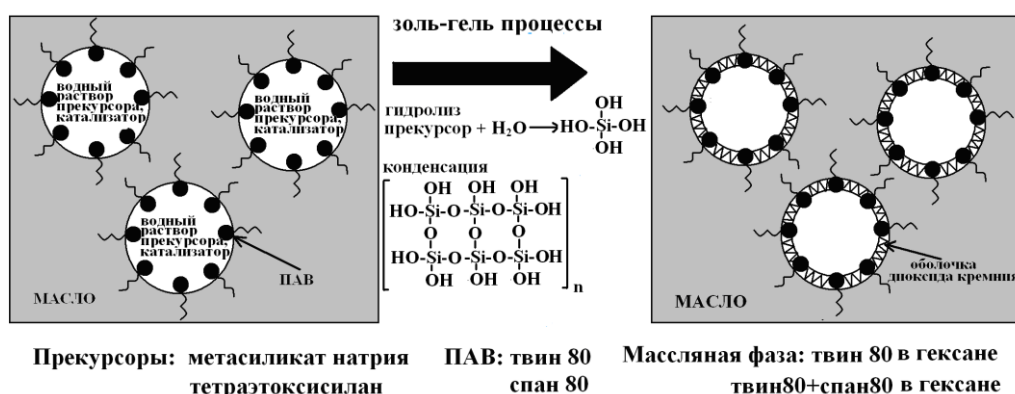


Рис.1. Схема синтеза капсул диоксида кремния золь-гель/эмульсионным методом

Молекулы ПАВ (твин 80 и спан 80, которые признаны безопасными для организма и широко применяются в фармацевтической промышленности) служили стабилизаторами эмульсионных капель, а также выполняли роль агентов, формирующих поры [1]. В качестве масляной фазы исследовались растворы твин 80 или твин 80 + спан 80 в гексане.

Синтезированные частицы диоксида кремния были изучены различными физико-химическими методами. ИК-Фурье спектры показали, что частицы не содержат остатков реагентов, используемых при их синтезе. Снимки, полученные на просвечивающем микроскопе, позволили установить, что сферические частицы размера 1-2 мкм имеют полое ядро и пористую оболочку толщиной 300 нм. На основе данных, полученных методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, рассчитаны параметры пористой структуры частиц. Установлено, что природа используемых прекурсоров и состав масляной фазы существенным образом влияют на параметры пористой структуры синтезированных капсул.

Адсорбция/капсулирование модельного лекарственного белка, бычьего сывороточного альбумина (БСА), проводилось из буферных растворов белка различной концентрации (0.5, 1.0 и 4 мг/мл) (рН 7.4). Показано, что количество БСА в композитах возрастает с ростом начальной концентрации белка.

Сохранение нативной структуры белка в композитах является одним из важнейших условий для успешного их функционирования в качестве новых лекарственных форм

белковых препаратов. Исследование структурного состояния БСА в капсулах методом ИК-Фурье спектроскопии показало, что белок сохранил свою нативную структуру при капсулировании.

Чтобы определить, способны ли синтезированные системы доставки БСА изменить режим поступления белка в биологическую среду и продлить его функционирование, в данной работе большое внимание уделено исследованию кинетики высвобождения БСА из капсул *in vitro*. Были определены кинетические профили высвобождения белка в среду с pH 7.4 при 37°C. Экспериментальные профили высвобождения БСА были описаны различными кинетическими моделями, которые наиболее часто применяются для изучения процесса высвобождения из пористых ненабухающих систем: моделями нулевого и первого порядков, Корсмейера-Пеппаса, Хиксона-Кроувелла [4]. Описание кривых высвобождения указанными моделями позволило определить константы скорости процесса высвобождения, установить кинетические законы и механизмы процесса. Установлено, что синтезированные композиты способны к длительному контролируемому высвобождению белка. Проведен сравнительный анализ полученных результатов, выявлены особенности процесса высвобождения БСА из композитов.

Для успешного функционирования композитов как новых форм лекарственных веществ необходимо, чтобы белковый препарат не терял свою биологическую активность после высвобождения из композитов. Литературные данные показывают, что химическая и структурная стабильность белка в среде высвобождения может значительно падать [5, 6]. Поэтому в данной работе было оценено структурное состояние белка после высвобождения из синтезированных композитов. Для этого были сняты спектры триптофановой флуоресценции БСА в буферном растворе с pH 7.4 и после 7 часов высвобождения в указанный раствор. Сравнение максимумов спектров эмиссии для БСА в буферном растворе и после высвобождения указывают на то, что структура высвободившегося белка близка к нативной.

На основании результатов проведенных исследований был сделан вывод о том, что синтезированные капсулы диоксида кремния являются перспективной платформой для создания новых форм лекарственных препаратов белковой природы. Капсулы способны высвобождать белок длительное время контролируемым способом без потери его нативной структуры, а, значит, его биологической активности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Wang X, Feng J, Bai Y, Zhang Q., Yi Y. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P.10983
- [2]. Wibowo D., Hui Y., Middelberg A. P. J, Zhao C.-H. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. V. 236. P. 83
- [3]. Fujiwara M., Shiokawa K., Hayashi K., Morigaki K., Nakahara Y. // J. Biomed. Mater. Res. A. 2007. V. 81. P. 103
- [4]. Costa P., Lobo J. M. S. // Eur. J. Pharm. Sci. 2001. V. 13. P.123
- [5]. Igartua M., Hernández R.M., Esquisabel A., Gascón A.R., Calvo M.B., Pedraz J.L. // Int. J. Pharm. 1998. V. 169. P.45
- [6]. Vollrath M., Engert J., Winte G. // Eur. J. Pharm. Biopharm. 2017. V. 117. P. 244.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СИСТЕМЫ ТИПА $ZRW_{2-x}MO_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Петрушина М.Ю.^{1,2}, Рубан Н.В.², Кирилович А.К.², Топчиян П.А.²

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

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

mapet1003@mail.ru

Тепловое расширение является фундаментальным свойством твердых тел, которое описывает изменение их линейных размеров и формы при изменении температуры. Подавляющее большинство материалов имеют положительный коэффициент теплового расширения (КТР) [1]. В последние два десятилетия значительный интерес со стороны научного сообщества обращен на класс материалов, проявляющих необычное свойство – уменьшение объема при нагревании, т.е. обладающих отрицательным коэффициентом теплового расширения [2-5]. Такие материалы находят основное применение в технологии создания композиционных материалов с заданным коэффициентом теплового расширения для оптико-механической, электронной и инженерной промышленности. Одним из наиболее перспективных материалов с отрицательным КТР является семейство AM_2O_8 ($A = Zr, Hf; M = Mo, W$). Эти соединения показывают изотропный отрицательный КТР в широком диапазоне температур (от 0.3 до 1050 К для ZrW_2O_8 и от 2 до 502 К для $ZrMo_2O_8$) [6, 7]. При комнатной температуре структура кубического ZrW_2O_8 представлена низкотемпературной (α) модификацией, которая переходит в высокотемпературную (β) модификацию выше 428 К. Данный фазовый переход сопровождается изменением параметра решетки и коэффициентов теплового расширения, которые составляют $-8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\alpha\text{-}ZrW_2O_8$ $-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\beta\text{-}ZrW_2O_8$ [7]. Кубический $ZrMo_2O_8$ является изоструктурным с ZrW_2O_8 и демонстрирует КТР $-6.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ от 2 до 200 К и $-5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ между 250 и 502 К [6]. В данном температурном диапазоне детектируют фазовый переход для $ZrMo_2O_8$ при температуре 200 К и выше, связанный с динамическим характером разупорядочения атома кислорода в структуре материала. В последнее время взгляд исследователей прикован к системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), которая одновременно содержит как вольфрам, так и молибден. Данной системе прогнозируют аномально низкие значения КТР [8].

В данной работе впервые предложено получать систему твердых растворов типа $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) гидротермальным методом. Исходными компонентами для получения ряда прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) выступали: вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ («ч.»), молибдат натрия Na_2MoO_4 , хлорокись циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ («х.ч») и HCl («х.ч», 2.7 моль/л). Каждую навеску $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2MoO_4 и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в необходимом стехиометрическом соотношении растворяли в 5 мл H_2O (дист.), полученные растворы смешивали и добавляли 15 мл раствора 8М соляной кислоты и снова перемешивали. В итоге объем полученной суспензии составил 30 мл. Гидротермальная реакция осуществлялась в стальном автоклаве (объемом 70 мл) с тефлоновым вкладышем при температуре 450 К в течение 48 часов. Полученный продукт несколько раз промывали дистиллированной водой, осуществляли фильтрацию и сушили в сушильном шкафу при температуре 380 К в течение 24 часов.

На рис. 1 приведена типичная рентгенограмма прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x=1.8$), полученного в условиях гидротермального синтеза. Видно, что на рентгенограмме фиксируются пики, принадлежащие кристаллической фазе $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Дополнительные фазы не были идентифицированы.

Определение содержания молибдена (Mo) и вольфрама (W) в $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) с использованием правила Ретгерса является нетривиальной задачей, поскольку требует высокоточного определения параметров элементарной ячейки в случае $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ (I41cd, $a = 11.445 \text{ \AA}$, $c = 12.485 \text{ \AA}$, PDF № 88-112) и $ZrMo_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ (I41cd, $a = 11.45 \text{ \AA}$, $c = 12.49 \text{ \AA}$, PDF № 27- 994), у которых параметры элементарной ячейки схожи. В связи с этим состав был определен с использованием энергодисперсионного анализа (рис. 2).

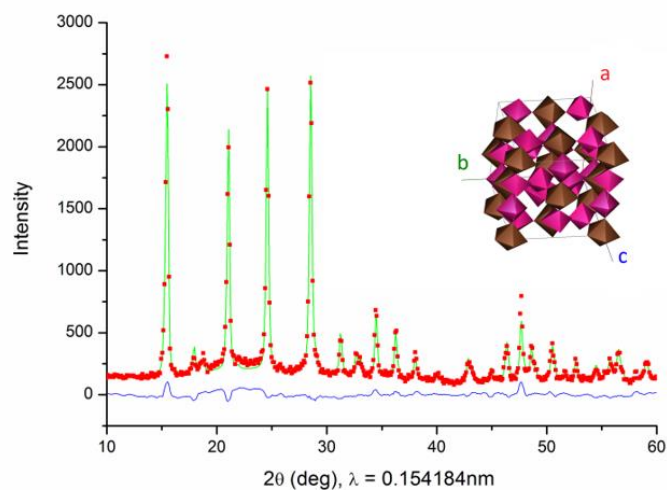


Рис. 5 Рентгенограмма прекурсора $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($x=1.8$)

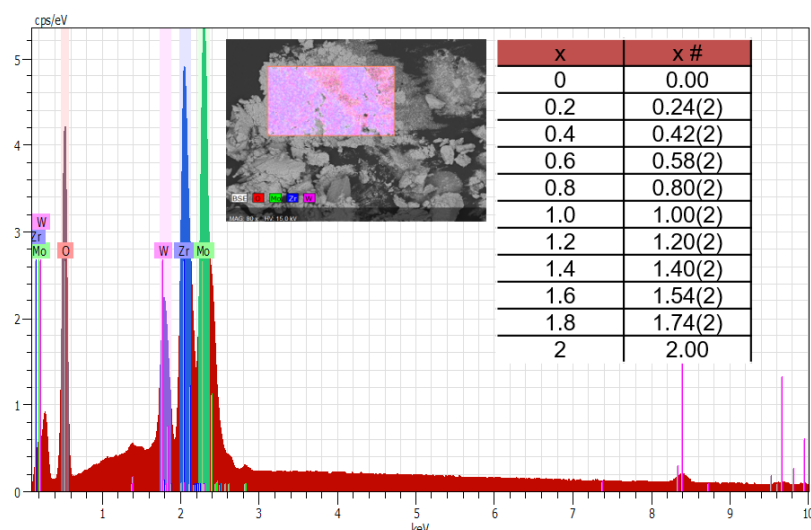


Рис. 6. Результаты энергодисперсионного анализа образцов твердых растворов

Температурные области тепловых эффектов, наблюдаемых при нагревании, были определены для полного ряда $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$) и представлены на рис. 3. Термический анализ проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter.

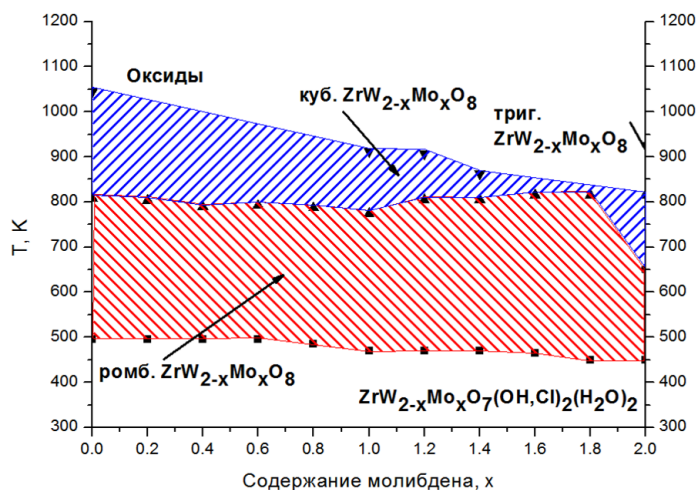


Рис. 7. ТГ-ДСК анализ $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH},\text{Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$)

Экзотермические пики, связанные с разложением тригональной фазы на оксиды, наблюдались только в образцах $x = 0.6, 0.8, 1.0$. В остальных случаях пики обнаружены не были. Следует отметить, что все превращения из ромбической фазы в кубическую и тригональную являются экзотермическими. Можно полагать, что все эти фазы являются метастабильными в экспериментальном диапазоне температур.

Типичный набор рентгенограмм, полученных на станции «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 Сибирского Центра синхротронного излучения для образцов твердых растворов $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$) представлен на рис. 4.

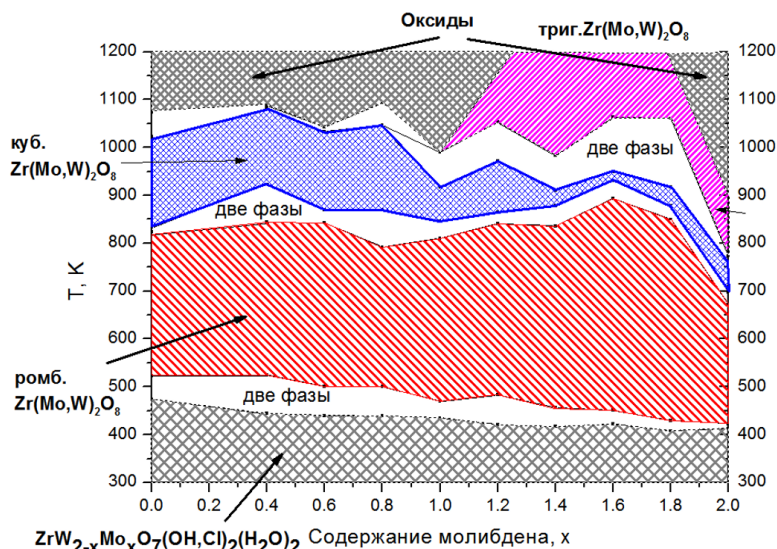


Рис. 8. Данные высокотемпературного *in situ* исследования $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$)

Дальнейший нагрев образца приводит во всех случаях к формированию кубической фазы. Температурная область образования кубической фазы $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 2$) небольшая: 30 – 50 К для $x = 1.4 – 1.8$ и 70 – 200 К для $x = 0.2 – 1.2$. Таким образом, были разработаны оптимальные условия гидротермального синтеза системы типа $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Также определены температурные границы образования кубических модификаций $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Полученные данные позволят в дальнейшем получить кубические модификации полного ряда твердых растворов и провести оценку коэффициентов теплового расширения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Ржевская, С. В. Материаловедение. – М.: МГГУ, 2003. – 78 с.
- [2]. Sleight, A. Compounds that contract on heating // *Inorganic Chemistry*. – 1998. – V. 37. – N 12. – P. 2854-2860.
- [3]. Sleight, A. Negative thermal expansion materials // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1998. – V. 3. – N 2. – P.128-131.
- [4]. Sleight, A. Isotropic negative thermal expansion // *Annual review of materials science*. – 1998. – V. 28. – N 1. – P. 29-43.
- [5]. Evans, J. Negative thermal expansion materials // *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. – 1999. – V. 19. – P.3317-3326.
- [6]. Allen, S., Evans, J. Negative thermal expansion and oxygen disorder in cubic ZrMo_2O_8 // *Phys. Rev. B: Condens. Matter*. – 2003. – V. 68. – N 13. –P. 134101.
- [7]. Mary, T., Evans, J., Vogt, T. and Sleight, A. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 // *Science*. – 1996. – V. 272. – N 5258. – P. 90.
- [8]. Closmann, C., Sleight, A. and Haygarth, J. Low-temperature synthesis of ZrW_2O_8 and Mosubstituted ZrW_2O_8 // *Journal of Solid State Chemistry*. – 1998. –V. 139. –N 2. –P. 424-426.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00493 мол_а.

АРХИТЕКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Руднев В.С.^{1,2}, Лукиянчук И.В.¹, Васильева М.С.^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

rudnevvs@ich.dvo.ru

Композиты «металл/оксидное покрытие» находят широкое применение в катализе, медицине, сенсорике. С целью усиления функциональных свойств особое внимание уделяют разработке способов увеличения поверхности таких композитов, в частности, формированию на поверхности ансамблей наноразмерных частиц определенного состава.

Ранее в работе [1] было показано, что ПЭО-покрытия, сформированные на титане в фосфатно-боратно-вольфраматном (PBW) электролите (0.052-0.079 моль/л Na_3PO_4 + 0.026-0.039 моль/л $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 0.003-0.009 моль/л Na_2WO_4), содержащем ацетаты Ni(II) и Cu(II) , катализируют реакцию окисления CO в CO_2 при температурах выше 350°C , рис. 1. Дополнительная пропитка таких образцов в растворах нитратов Ni(II) и Cu(II) с последующим отжигом на воздухе в течение 4 ч при 500°C приводит к увеличению каталитической активности полученных композитов $\text{NiO}+\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$, уменьшает температуру начала конверсии до 200°C . Концентрация никеля и меди на поверхности композитов составляет около 20 ат.%.

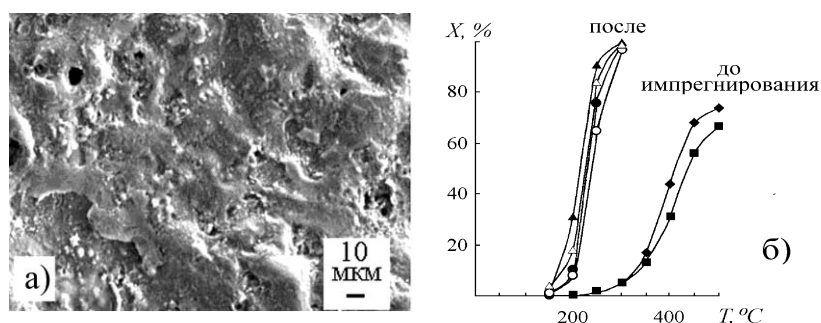


Рис. 1. Морфология поверхности образцов с импрегнированными ПЭО-покрытиями (а) и температурная зависимость конверсии X образцов в реакции окисления CO (б).

Повышение температуры отжига приводит к постепенной потере образцами каталитической активности в окислении CO , рис. 2а, образованию на их поверхности нановискеров при температуре отжига более 850°C , рис. 2б [2, 3]. По данным [3] нановискеры – это кристаллы Ni_5TiO_7 , благодаря их образованию композиты $\text{NiO}+\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ демонстрируют достаточно высокую активность в окислении нафталина как модели смол, содержащихся в биогазе [3].

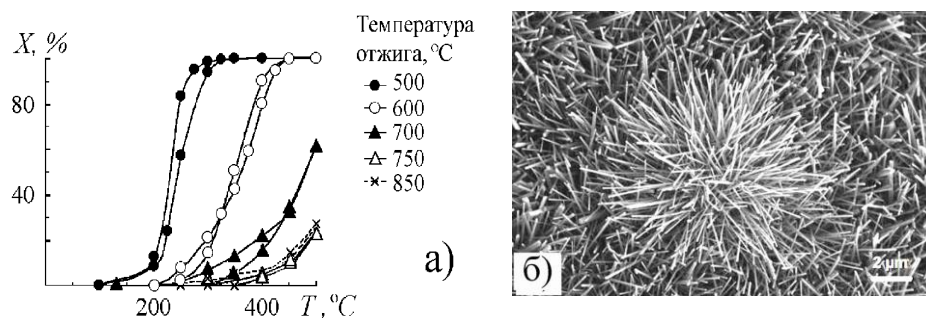


Рис. 2. Изменение каталитической активности образцов с температурой отжига (а). Вискеры на поверхности образца после отжига при 950°C (б).

Для катализа важны состав и морфология активной поверхности, а также состав, строение и размеры характерных образований на поверхности. В сообщении показана эволюция микро- и наноструктур на поверхности композитов $\text{NiO}+\text{CuO}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$ в диапазоне температур отжига $500 - 950^\circ\text{C}$.

После пропитки и отжига при 500°C на отдельных участках поверхности образуются сообщества кристаллов треугольной формы толщиной ~50 нм и высотой ~500 нм, рис. 3а. Аналогичные нанокристаллы присутствуют на поверхности и при температуре отжига 700 °C, рис. 3б. Элементный состав нанокристаллов, ат. %: 8.8 С; 31.5 О; 3.8 Ti; 5.5 Ni; 50.5 Cu. Это дает основание предположить наличие в их составе оксидов титана, никеля и меди со значительным преобладанием последних.

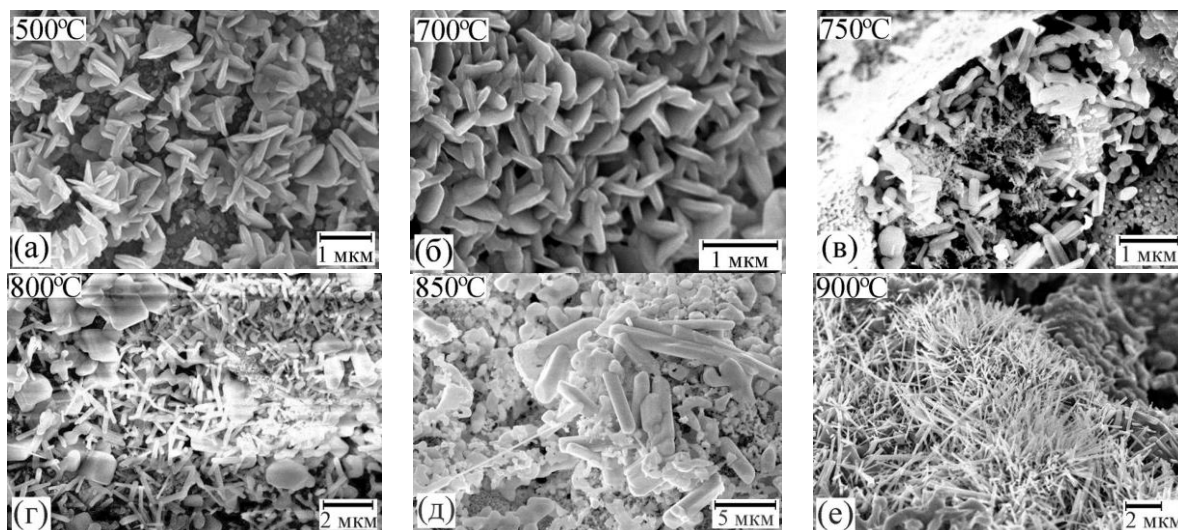


Рис. 3. Микро- и нано-образования на поверхности образцов, отожженных в течение 4 ч на воздухе при температурах 500 (а), 700 (б), 750 (в), 800 (г), 850 °C (д) и в течение 1 ч при 900°C (е).

После отжига при 750 и 800°C треугольные нанокристаллы преобразуются в прямоугольные длиной ~ 1 мкм, рис. 3в, г, после 850°C – в кристаллы толщиной в несколько мкм и длиной до 8 мкм, рис. 3 д. Наряду с микрокристаллами, видны отдельные вис커еры. При температурах отжига 900-950°C, образуются преимущественно вис커еры, рис. 3е, по форме и размерам аналогичные наблюдаемым в работах [2, 3].

После отжига при 750°C среднее содержание меди в составе покрытий резко уменьшается, а после отжига при 800 и 850°C медь в поверхностном слое толщиной ~1 мкм (глубина анализа) не обнаружена. По-видимому, медь диффундирует в глубину оксидного слоя.

В прямоугольных кристаллах повышено содержание никеля и вольфрама. Учитывая данные рентгенофазового анализа и результаты работ [2-5], можно предположить, что прямоугольные кристаллы представляют собой вольфрамат никеля NiWO_4 [4], а вис커еры - Ni_5TiO_7 [2, 3] или $\text{Ni}_5\text{TiO}_4(\text{VO}_3)_2$ [5].

Архитектура и состав микро- и нанообразований на поверхности коррелируют со способностью образцов катализировать реакцию окисления CO в CO_2 , рис. 2а. Трансформация треугольных нанообразований с повышенным содержанием меди в прямоугольные с повышенным содержанием никеля и вольфрама приводит к падению активности.

Известно [6], что при формировании ПЭО-покрытий в щелочном электролите PBW с добавками ацетатов никеля, железа или кобальта в порах покрытий образуются агломераты кристаллитов с повышенным содержанием этих металлов, рис. 4а, а при температуре около 850°C и выше титан диффундирует через поры из основы на поверхность, где образует нано-, а затем и микрокристаллы рутила, рис. 4б [7]. Возможно, при температурах $\geq 850^\circ\text{C}$ термостимулированный поток титана через поры на поверхность приводит к его взаимодействию с никелем, сконцентрированным в порах, с последующим образованием на поверхности вискеро-титаната никеля.

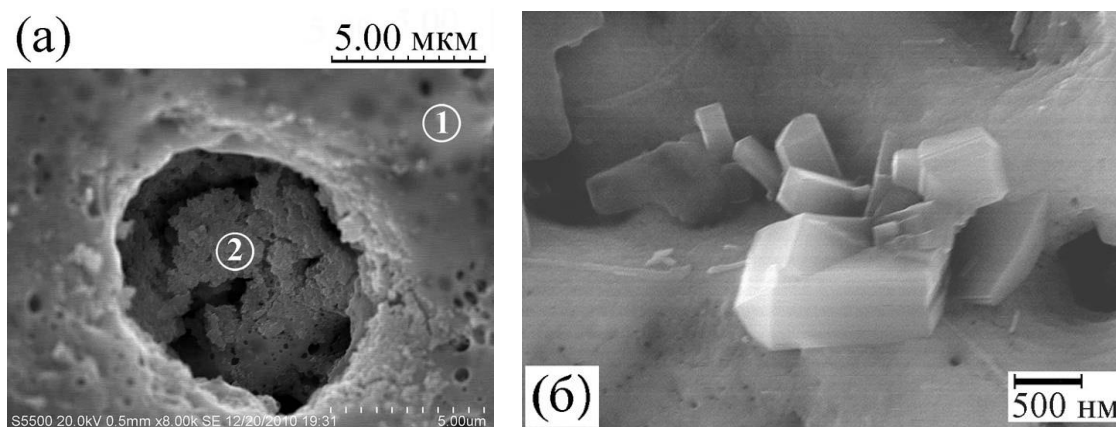


Рис. 4. Кристаллиты в порах покрытий (а), выход титана на поверхность с образованием нано- и микрокристаллов рутила (б).

Таким образом, задавая температуру отжига на воздухе, можно контролируемо менять архитектуру, состав и строение микро- и нанобразований на поверхности сложно-оксидных ПЭО-покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Руднев В.С., Тырина Л.М., Устинов А.Ю. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 31. № 2. С. 281.
- [2] Rudnev V.S., Wybornov S., Lukiyanchuk I.V. et al. // Appl. Surf. Sci. 2012. V.258. P. 8667.
- [3] Jiang X., Zhang L., Wybornov S. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V.4. P. 4062.
- [4] Jiang Y.N., Liu B., Zhai Z. et al. // App. Surf. Sci. 2015. V.356. P. 273.
- [5] Nalbandyan V.B. // J. Solid State Chem. 2017. V. 249. P. 27.
- [6] Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В. и др // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. С.459.
- [7] Руднев В.С., Малышев И.В., Лукиянчук И.В., Курявый В.Г. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т.48. С. 391.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

АДСОРБЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ КУКУРБИТ [7]УРИЛА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Стенина Е.В.¹, Свиридова Л.Н.¹, Петров Н.Х.²

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

²Центр фотохимии РАН, Москва, Россия

estenina@yandex.ru

Кукурбитурилы (CBn_s) представляют собой относительно новую группу молекулярных кавитандов. Первый представитель этого семейства был синтезирован еще в 1905г [1], однако его строение было установлено только в 1981г. [2]. Молекулы этих соединений, напоминающих по форме тыкву (family cucurbitaceae), сформированы из гликольурильных фрагментов виде полых бочонков. К настоящему времени синтезированы соединения этого гомологического ряда с числом этих фрагментов (n) 5-8, 10. Наличие большой гидрофобной внутримолекулярной полости (0.82-4.79нм³ для CB5-CB8) и двух ее

порталов, обрамленных карбонильными группами, определяют уникальность свойств молекулярных контейнеров этого типа. Благодаря особенностям строения молекул кукурбитурилы могут формировать как инклюзивные комплексы с органическими соединениями путем их включения во внутримолекулярную полость, так и образовывать комплексы с неорганическими катионами за счет их взаимодействия с карбонильными группами порталов. Благодаря этим особенностям лиганды этой группы находят широкое применение в области супрамолекулярной химии, медицины, биохимии, нанотехнологии. Результаты интенсивного изучения этой группы соединений в последние годы, связанного с перспективами их использования в различных областях, отражены в ряде обзоров [3-5].

До последнего времени в литературе практически отсутствовали систематические исследования адсорбционного поведения соединений рассматриваемого типа на межфазных границах, что делает невозможным корректную трактовку и анализ данных в этих системах. Несколько лет назад в наших работах был начат цикл исследований, посвященных изучению адсорбции на границе Hg-электрод/водный раствор 0.1 М Na₂SO₄, содержащий CBn_s (n = 5÷8). Исследование проводилось методом импедансметрии и позволило получить количественные характеристики слоев адсорбатов в этих системах. Основными выявленными закономерностями адсорбционного поведения исследуемых соединений являются их чрезвычайно высокая поверхностная активность, необычно широкая область потенциалов адсорбции (примерно в два раза шире, чем для обычных органических соединений) и формирование различных структур адсорбционного слоя в зависимости от потенциала [6,7]. В описанных выше системах в объеме раствора формируются комплексы катиона Na⁺ с CBn_s с различными константами комплексообразования (K_s) (lg K_s = 1.85 ÷ 3.49). В случае наименее прочных комплексов в растворе наряду с ними присутствуют и молекулы кавитанда, что при определенных условиях делает возможным формирование смешанного адсорбционного слоя.

Целью настоящего исследования является изучение методом измерения зависимостей дифференциальной емкости (C) электрода от потенциала (E) адсорбционных явлений на границе электрод/раствор в системах, содержащих комплексы кукурбит[7]урилы (CB7) с органическими соединениями: адамантанолом-1 (AdOH), ферроценом (Fc) и органическим красителем 3,3'-диэтилтиокарбоцианин иодидом (DEC). Среди множества органических соединений, формирующих инклюзивные комплексы с CBn_s, производные адамантана и ферроцена выделяются тем, что образуют исключительно прочные комплексы с CB7. Так, константы комплексообразования CB7 с AdOH и гидроксиметилферроценом составляют 2.8*10¹⁰М⁻¹ [8] и 3,0*10⁹М⁻¹[9], соответственно.

(точное значение K_s для комплекса CB7с Fc неизвестно, но предполагается высоким). Для некоторых других производных адамантана и ферроцена константы комплексообразования с CB7 достигают значений порядка 10¹⁴, 10¹⁵М⁻¹. При таких значениях K_s очевидно в объеме раствора практически отсутствуют нейтральные молекулы лиганда. Для комплекса CB7 с катионом красителя DEC lg K_s=2.8* 10⁴ М⁻¹.

До проведения настоящего исследования было неизвестно, происходит ли в случае комплексов CB7 с AdOH и Fc одновременное комплексообразование с неорганическими катионами. В принципе вывод о протекании одновременного комплексообразования CB7 с молекулами органических соединений и неорганическими катионами может быть сделан с использованием результатов импедансметрических измерений. Нами было установлено, что комплекс CB7с Fc, образованный путем включения Fc в гидрофобную полость CB7, одновременно формирует комплекс с катионом Na⁺ за счет его взаимодействия с карбонильными группами порталов (так же, как это происходит и в отсутствие ферроцена в системе). При этом при отрицательных и малых положительных зарядах поверхности адсорбционный слой по всей вероятности формируется преимущественно катионным комплексом. С ростом положительного заряда в образовании слоя адсорбата вероятно могут принимать участие нейтральные комплексы CB7с Fc, однако в существенно меньшей степени, чем в системе CB7+ Na₂SO₄ в отсутствие Fc. Близкие закономерности

обнаружены при изучении систем, содержащих AdOH. Сделан вывод о возможности формирования смешанного адсорбционного слоя (катионный комплекс и нейтральный комплекс) в этих системах при положительных зарядах поверхности электрода.

Более сложная картина наблюдается при изучении адсорбционного поведения СВ7 с катионом органического красителя. Полученные для концентраций СВ7 и DEC в интервале $5 \cdot 10^{-6} - 10^{-6}$ М данные свидетельствуют об адсорбции изучаемого катионного комплекса в широком интервале потенциалов. При сканировании потенциала к положительным значениям на *C,E*-зависимостях наблюдается образование перед анодным потенциалом адсорбции-десорбции небольшой ступеньки, свидетельствующей о перестройке формируемого в предшествующей широкой области потенциалов слоя адсорбата. Отвечающие этой области значения емкости примерно в два раза больше, чем при более отрицательных потенциалах. Это может быть объяснено, как это было сделано ранее при изучении адсорбции комплекса $СВ6 \subset Na^+$, формированием в области адсорбции двух структур, одна из которых является бислойной (область вблизи потенциала нулевого заряда и более отрицательные потенциалы), а другая – монослойной (область, примыкающая к анодному потенциалу адсорбции-десорбции).

С использованием полученных данных были выполнены расчеты параметров адсорбции, характеризующих важнейшие свойства адсорбционных слоев исследованных соединений на границе электрод/раствор. В соответствии с обнаруженным различием свойств слоев адсорбата при противоположных зарядах поверхности электрода расчеты проводились отдельно для каждой из этих областей. Использование этих адсорбционных параметров позволяет удовлетворительно описать экспериментальные *C,E*-зависимости.

Полученные данные свидетельствуют, что супрамолекулярные комплексы, формируемые кавитандом СВ7 в изученных системах, обладают высокой поверхностной активностью, необычно широкой областью адсорбции и могут формировать адсорбционные слои различной структуры в зависимости от потенциала электрода. Кавитанд СВ7 одновременно образует сложные комплексы с органическими молекулами и катионом натрия. При отрицательных зарядах поверхности электрода наиболее вероятно образование адсорбционных слоев бислойной структуры. В целом полученные результаты свидетельствуют о происходящем под влиянием потенциала электрода глубоком изменении свойств адсорбционных слоев изученных супрамолекулярных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Behrend, R., Meyer, E., and Rusche, F.// *Justus Liebigs Ann. Chem.*. 1905. Vol. 339. P.1.
- [2]. Freeman, W.A., Mock, W.L., and Shih, N.-Y., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981. Vol. 103. P. 7367.
- [3]. E. Masson, X. Ling, R. Joseph, L. Kyeremeh-Mensah and X. Lu // *RSC Adv.*. 2012. V.2. P. 1213.
- [4]. Khaleel I. Assaf and Werner M. Nau *Chem. Soc. Rev.*, 2015, 44, 394–418
- [5]. O. A. Gerasko, E. A. Kovalenko and V. P. Fedin, *Russ. Chem. Rev.*, 2016, **85**, 795.
- [6]. Stenina E.V., Sviridova L.N.// *Mendeleev Commun.*. 2015. V. **25**. P. 59.
- [7]. Stenina E.V., Sviridova L.N., Ivanov D.A.// *Mendeleev Commun.*. 2016. V. **26**. P.1.
- [8]. Sarvin Moghaddam, Cheng Yang, Mikhail Rekharsky, Young Ho Ko, Kimoon Kim, Yoshihisa Inoue, Michael K. Gilson // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 3570.
- [9]. Lu Cui, Suresh Gadde, Wei Li, Angel E. Kaifer// *Langmuir*. 2009. V.25. P.13763.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00751).

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ И ИХ Zn-КОМПЛЕКСОВ

Тесакова М.В.¹, Сергеев С.А.², Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

mvt@isc-ras.ru

Порфирины обладают широким спектром свойств, которые позволяют использовать их в различных областях. Наиболее часто их применяют благодаря оптоэлектронным свойствам и каталитической активности. Кроме того, свойства порфиринов могут быть легко модифицированы путем включения металлов внутри кольца или с помощью заместителей в различных местах макрогетероцикла. В природе, порфирины, как правило, встроены в биологическую матрицу, которая контролирует окружающую среду и доступ к порфирину. В синтетических системах были разработаны аналогичные полимерные матрицы, включающие порфирины, подходящие для определенного применения. Наиболее часто, в качестве мономеров для получения полипорфиринов используются замещенные тетрафенилпорфины. Способность тетрафенилпорфинов образовывать полимерные цепи определяется наличием электроактивного заместителя в фенильном кольце.

В представленной работе электрохимическим методом получены полипорфириновые пленки на основе гидрокси-замещенных тетрафенилпорфинов: 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина, Zn(II)5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)-порфина, Zn(II)5,10,15,20-тетракис(3-гидроксифенил)порфина и Zn(II)5,10,15,20-тетракис(4-гидрокси-3,5-ди-тет-бутилфенил)порфина. Полимеризация осуществлялась при разных режимах осаждения: в процессе циклирования потенциала и при постоянном потенциале. Процесс электрополимеризации изучался с использованием метода электрохимического кварцевого микробаланса (рис. 1 б, в). В зависимости от природы и положения заместителя в фенильном кольце наблюдается разный характер образования пленки в потенциодинамическом режиме. С использованием метода кварцевого микробаланса определено количество электронов, участвующих в процессе электрополимеризации.

Спектральными методами установлено, что образование полимера происходит через ОН-группы фенильных колец. Поверхность пленок гладкая, микронеровности составляют менее 100 нм. Тип проводимости полученных полипорфириновых пленок определен с использованием подхода Мотта-Шотки.

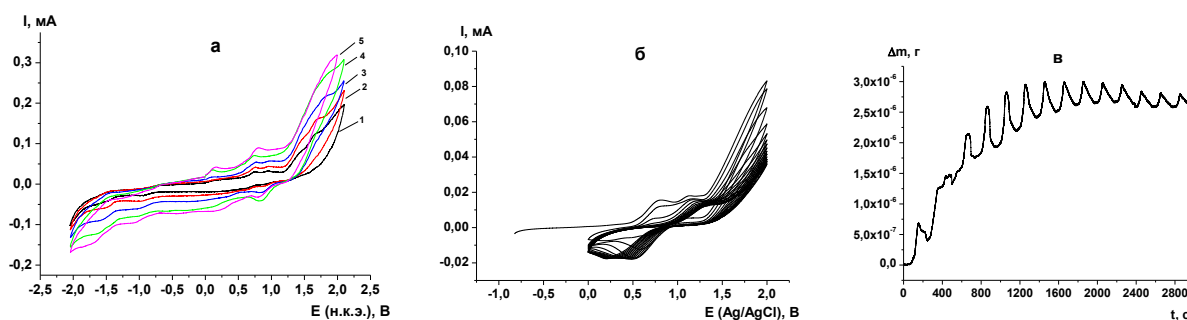


Рис. 1. а – ЦВА раствора Zn(II) 5,10,15,20-тетракис(4-гидрокси-3,5-ди-тет-бутилфенил)порфина Zn(II)T(4-ОН-3,5-di-t-BuPh)P в дихлорметане, ТВАР на СУ электроде при разных скоростях развертки потенциала: 1 – 10 мВ/с, 2 – 20 мВ/с, 3 – 50 мВ/с, 4 – 100 мВ/с, 5 – 200 мВ/с; б – ЦВА электрополимеризации Zn(II) 5,10,15,20-тетракис(4-гидрокси-3,5-ди-тет-бутилфенил)порфина на ИТО-электроде; в – изменение массы пленки в процессе электроосаждения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).

ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

Тесакова М.В.¹, Парфенюк В.И.^{1,2}

¹Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

mvt@isc-ras.ru

Некоторые соединения из класса порфиринов могут образовывать полипорфириновые цепи. В частности, способностью образовывать полипорфирины обладают замещенные тетрафенилпорфины, имеющие электроактивные заместители в фенильных кольцах. Интерес к исследованию полипорфириновых материалов вызван в связи с большим количеством потенциальных применений в различных областях таких, как преобразование и хранение энергии, создание фоторезисторов и химических сенсоров, в электрокатализе, благодаря их электрокаталитической активности и т.д.

Полипорфириновые пленки были получены методом электрохимической полимеризации, используя различные подходы в реализации процесса электроосаждения. В работе рассмотрены различные факторы, влияющие на процесс электрополимеризации и свойства образованных полипорфириновых пленок. Полипорфириновые пленки получены на основе amino- и гидроксизамещенных тетрафенилпорфинов и их металлокомплексов в процессе электроокисления, за исключением монозамещенного аминотетрафенилпорфина и метазамещенного гидрокситетрафенилпорфина, которые пленок не образуют.

Для получения пленок использовались различные растворители: дихлорметан, этанол и диметилсульфоксид. Выбор растворителя определялся, в первую очередь, растворимостью порфиринов. 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфин хорошо растворяется во всех трех растворителях. На его примере рассмотрено влияние режимов осаждения, используемого растворителя и фоновой соли на электрополимеризацию и свойства полученных пленок. Из ДМСО осаждение пленки не наблюдалось, для активации процесса использовали новый подход к электроосаждению – активировали процесс электрохимически синтезируемым супероксид анион-радикалом. При активации процесса на электроде образовывалась пленка.

Растворитель оказывает определенное влияние на рост массы полимера. Для пленок, полученных из ДХМ, наибольший прирост массы наблюдается в течение первого цикла. Режим электроосаждения практически не влияет на скорость роста пленки.

Использование различных растворителей и фоновых солей оказывает влияние на морфологию поверхности, пористость и толщину пленок. Пленка поли-5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфина находится в окисленном состоянии и имеет характеристики поглощения аналогичные дважды окисленному 5,10,15,20-тетракис(4'-аминофенил)порфину, электрополимеризация происходит через образование дигидрофеназиновых или феназиновых фрагментов.

Полученные полипорфириновые пленки обладают полупроводниковыми свойствами с разным типом проводимости. Электропроводность пленок, вероятно, обеспечивается за счет протекания редокс-процессов и допирования анионами фонового электролита.

Диапазон потенциалов устойчивости полипорфириновой пленки на основе $H_2T(4'-NH_2Ph)P$ составляет от +0.5 до -2.0 В, который можно рекомендовать для дальнейшего применения пленки. В области положительных потенциалов более +0.5 В происходит деградация пленки. Электроосажденные полипорфириновые пленки на основе металлокомплексов были исследованы на каталитическую активность в процессе электровосстановления кислорода, наибольшей электрокаталитической активностью в этой реакции обладает поли- $MnClT(3-NH_2Ph)P$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ №17-03-00678).

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Co-P

Фишгойт Л.А., Князев А.В.

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

dddyyyaq@gmail.ru

Известно, что аморфные сплавы обладают рядом уникальных свойств, уровень которых недостижим для их кристаллических аналогов – лучшие магнитомягкие свойства, высокая коррозионная стойкость, нечувствительность магнитных свойств к деформации. Большую часть промышленно производимых аморфных сплавов получают металлургическими способами – спиннингованием, закалкой в валки, вытягиванием из расплава. Суть металлургического получения сводится к созданию условий для существования переохлажденной жидкости, которая затвердевает не кристаллизуясь. Основным условием металлургического получения аморфных сплавов является скорость охлаждения расплава, которая составляет, в зависимости от состава расплава, $10^4 - 10^6$ К/с. Другим способом получения является интенсивное деформационное воздействие, приводящее к накоплению такого количества дефектов кристаллической решетки, при котором отсутствует дальний порядок расположения атомов. Наиболее известная реализация данного способа получения аморфных сплавов – метод равноканального углового прессования. Наконец, существуют методы, позволяющие создавать покрытия аморфными сплавами, сюда можно отнести методы напыления из газовой фазы (например, широко применяемое магнетронное распыление), химические и электрохимические методы. В этом случае, суть получения аморфных сплавов сводится к внесению необходимого количества дефектов в кристаллическую решетку за счет соосаждения сильно различающихся по размеру атомов (порядка 10 – 15 %). Элементы, применяемые для этого, называются аморфизаторами, а наиболее частое применение находят фосфор, бор, вольфрам, молибден.

В данной работе исследуются сплавы Co-P, то есть, в качестве ферромагнитного материала выбран кобальт, а в качестве аморфизатора – фосфор. Сплавы Co-P получены электрохимическим способом в гальваностатическом режиме при температуре 30 °С в течение 30 мин из сульфатно-цитратного электролита с добавлением гипофосфита натрия в качестве источника фосфора. Варьируя состав электролита были получены покрытия Co-P с содержанием фосфора от 1 до 10 ат.%. Согласно полученным данным, при содержании фосфора порядка 8 ат.%, сплав переходит в аморфное состояние. В аморфном состоянии сплавы Co-P ферромагнитны, их коэрцитивная сила колеблется в пределах 250 – 500 Э и снижается до 200 – 250 Э после термообработки (600 °С/2ч, охлаждение в вакуумной трубке на воздухе).

Полученные данные помогут в исследовании более сложных систем, содержащих два или все три ферромагнитных элемента и аморфизатор.

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАГНЕТИТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

**Хоришко Б.А.¹, Иванова О.В.¹, Журавлёв В.И.¹, Жиркова Ю.Н.¹, Немов В.А.²,
Станиславчик К.В.³**

¹Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (НИ РХТУ), Новомосковск, Россия

bhorishko@rambler.ru

²ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», Хабаровск, Россия

³АО «Нефтегазавтоматика», РОСТЕХ, Москва, Россия

Природный оксид железа переменного состава, магнетит $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ является электронным полупроводником (n-типа). Он отличается высокой коррозионной стойкостью в водных средах и считается перспективным электродным материалом для современных электрохимических технологий. Однако в научно-технической литературе количественной оценке коррозионной стойкости магнетита $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ уделяется недостаточно внимания. Можно отметить лишь работы научного коллектива НИ РХТУ [1,2].

В отмеченных работах используя гравиметрический метод (контроль массы образцов) и спектрофотометрический метод (анализ коррозионной среды) исследовано коррозионное поведение магнетита в водных сульфатсодержащих растворах в области $\text{pH} = 0,3 \div 14$ в отсутствие внешней поляризации. Установлено, что коррозия магнетита в этих растворах носит равномерный характер. Это позволило рассчитать из полученных экспериментальных данных глубинный показатель коррозии K_{Π} (ГОСТ 9.908-85) и оценить коррозионную стойкость (КС) оксида $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ согласно десятибалльной шкале коррозионной стойкости (ДШКС) [3].

В настоящей работе обсуждаются результаты изучения влияния электродного потенциала на коррозионную стойкость магнетита в сульфатсодержащих средах в плане продолжения исследований, начатых в работах [1,2]. По данным анализа на содержание железа (II) и железа (III) в коррозионной среде рассчитывалась убыль массы оксида и определялась величина K_{Π} [3]:

$$K_{\Pi} = 8,76 \cdot \Delta m_{\text{ок}} / S \cdot \tau \cdot \rho, \text{ мм / год},$$

где: $\Delta m_{\text{ок}}$ – убыль массы оксида, г; τ – длительность эксперимента, час; S – величина площади геометрической поверхности образца, м^2 ; ρ – плотность оксида $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$, г / см^3 [4]. По величине K_{Π} оценивалась группа стойкости материала согласно ДШКС. Полученные результаты представлены на рисунке (рис.).

Кривая 1 содержит экспериментальные данные, полученные в данной работе и в [1]. Она характеризует коррозионное поведение магнетита в зависимости от pH раствора. Видно, что в интервале $\text{pH} = 13,5 \div 2$ оксид проявляет себя как материал «совершенно стойкий» (группа стойкости I, скорость коррозии не превышает 0,001 мм/год, КС оценивается одним баллом [3]). В указанном интервале pH скорость коррозии растёт с увеличением кислотности, а зависимость $\lg K_{\Pi} = f(\text{pH})$ аппроксимируется линейным уравнением:

$$\lg K_{\Pi} = - 0,945\text{pH} - 2,9811 \quad (r^2 = 0,99)$$

При $\text{pH} = 2 \div 1$ коррозионная стойкость магнетита понижается и оценивается двумя баллами [3]. Это соответствует материалам «весьма стойким», со скоростью коррозии достигающей 0,005 мм / год.

Влияние анодной и катодной поляризации $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ на величину K_{Π} в растворах с различным pH , представлено на рисунке кривыми 2, 3, 4.

Поляризационное воздействие в сильноокислой среде (0,5 М H_2SO_4) проявляется значительным снижением коррозионной стойкости магнетита (рис., кривая 2). При анодных потенциалах в области $0,6 \div 1,8$ В (н. в. э.) $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ переходит в группу стойкости IV («понижено стойкие»). Согласно данным работы [5] такое поведение магнетита обусловлено окислением анионной подрешётки оксида. При более высоких потенциалах ($1,8 \div 2,0$ В) коррозионная стойкость материала быстро уменьшается, проходя последовательно группы стойкости V и VI. При $E > 2$ В скорость разрушения магнетита превышает 10 мм / год. Ещё более агрессивное влияние 0,5 М H_2SO_4 обнаруживается при катодной поляризации ($E < 0,6$ В). Здесь наблюдается экстремум скорости растворения вблизи $E = 0,3$ В. По данным работ [6-9] это связано с понижением термодинамической устойчивости магнетита из-за образования гидридных связей в поверхностных слоях оксида. Интенсивное снижение КС при $E < - 0,2$ В (рис., кривая 2) обусловлено восстановлением $\text{Fe}_3\text{O}_{4+x}$ выделяющимся водородом [6-8].

Рост скорости коррозии оксида с уменьшением pH и электродного потенциала (рис., кривые 1-4) связан с увеличением числа гидрогидроксильированных групп и с понижением степени гидроксильирования поверхности оксида.

Таким образом, исследовано влияние pH и электродного потенциала на коррозию магнетита в сульфатной водной среде при $T \sim 298$ К, $P \sim 101325$ Па. Оценена коррозионная стойкость материала в экспериментальных условиях по десятибалльной шкале. Наблюдаемые закономерности коррозионного поведения оксида Fe_3O_{4+x} объяснены на основании результатов квантовохимического моделирования системы «магнетит – водная среда».

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Хоришко Б.А., Земляков Ю.Д., Станиславчик К.В. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология - 2009. - Т.52, Вып.6. - С. 77-79.
- [2]. Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф., Давыдов А.Д. и др. // Материалы V международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» - г. Плётс 2013. - С. 10.
- [3]. Семёнова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376с.
- [4]. Самсонов Г.В., Борисова А.Л., Знатакова Т.Н. Физико-химические свойства окислов / Справочник – М.: Металлургия, 1978. - 472с.
- [5]. Мекаева И.В., Хоришко Б.А., Виноградов Е.И. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология - 2009. - Т.52, Вып.12. - С. 52 -56.
- [6]. Иванова О.В., Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф. и др. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXX, У78 № 3 (172). – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2016. – С. 49 - 52.
- [7]. Иванова О.В., Хоришко Б.А., Давыдов А.Д. и др. // Материалы VIII Всероссийской (с международным участием) научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» - г. Плётс 2016.–С. 5.
- [8]. Иванова О.В., Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология - 2009. - Т.52, Вып.6. - С. 59 - 62.
- [9]. Хоришко Б.А., Ермаков А.И., Давыдов А.Д. и др. // Электрохимия - 2009. - Т. 45, № 8. – С. 1–5.
- [10]. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе – Л.: Химия. Ленинградское отделение - 1989. – 320 с.
- [11]. Хоришко Б.А., Давыдов А.Д., Ермаков А.И. и др. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология - 2009. - Т.52, Вып.6. - С. 67 – 73.
- [12]. Ermakov A.I., Horishko B.A. // Journal of Structural Chemistry - 2018. - Vol. 59, no. 1. – P. 1–10.
- [13]. Ермаков А. И., Хоришко Б. А. // Журнал структурной химии - 2018. - Т. 59, № 1. - С. 7–17.
- [14]. Иванова О.В., Хоришко Б.А., Кизим Н.Ф. и др. // Материалы VII международной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» - г. Плётс 2015. - С. 116.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ОБНОВЛЯЕМОМ Al - ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Чоба М.А., Сафонов В.А., Долов М.С., Алешин Ю.К.

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

machoba@mail.ru

Строение двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела твердых электродов с растворами электролитов на основе апротонных растворителей, особенности кинетики и механизма реализующихся на них процессов представляют важное направление фундаментальной электрохимии и электрохимического материаловедения. Вместе с тем, при переходе от классических ртутеподобных металлов (Hg, Bi, Ga, Cd, Sn, сплавы In-Ga, Tl-Ga и ряд других) к более широко используемым на практике металлам, таким, как Fe, Ni, Cr, Ti, Al и т.д., количество надежных данных о строении ДЭС резко уменьшается. Особенно это

относится к химически активным металлам, и, в частности, к алюминию. Причиной такого положения являются серьезные методические трудности при проведении таких исследований, среди которых в первую очередь следует выделить сложность создания поверхности алюминия, свободной от оксидных слоев.

Значительного прогресса в этом отношении удалось достичь при использовании методики измерений на электродах, поверхность которых обновляется *in situ* без разрыва цепи поляризации. Обновление механическим срезом тонкого слоя металла (~10 мкм) непосредственно в растворе электролита позволяет избежать контакта металла с атмосферой и проводить измерения хорошо воспроизводимого начального состояния поверхности электрода. В пионерских работах [1, 2] нам удалось получить надежные и хорошо воспроизводимые данные о строении ДЭС на Al - электроде в растворах поверхностно неактивных электролитов в диметилсульфоксиде, диметилформамиде и γ -бутиролактоне.

В качестве примера на Рис.1. приведены С, Е – кривые, полученные на Al- электроде в растворах тетрафторбората TBA^+ (TBAF_4) различной концентрации в ДМСО. Как видно из рисунка, приведенные зависимости имеют характерный вид – с разбавлением электролита на емкостных кривых наблюдаются расширяющиеся и углубляющиеся минимумы, потенциал которых практически не зависит от концентрации фоновое электролита. На том же рисунке пунктирной линией показаны результаты расчета зависимости емкости от потенциала для 0.005 М раствора, выполненного по методу Грэма. Хорошее соответствие между теоретически рассчитанными и экспериментальными кривыми служит дополнительным подтверждением гипотезы о том, что минимумы на С, Е – кривых связаны с максимальной диффузностью ДЭС при потенциале нулевого заряда.

В развитие этих исследований в представленной работе анализируются данные, полученные на Al электроде в пропиленкарбонатных растворах тетраалкиламмониевых солей. С помощью циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии и электрохимического импеданса установлены области потенциалов, в которых механически обновляемый Al-электрод в хорошем приближении можно рассматривать как идеально поляризуемый. По положению минимума емкости в разбавленных растворах тетраалкиламмониевых солей установлены значения потенциала нулевого заряда металла. Следует отметить, что из всех систематически исследованных к настоящему времени металлов Al характеризуется наиболее отрицательным положением потенциалов нулевого заряда.

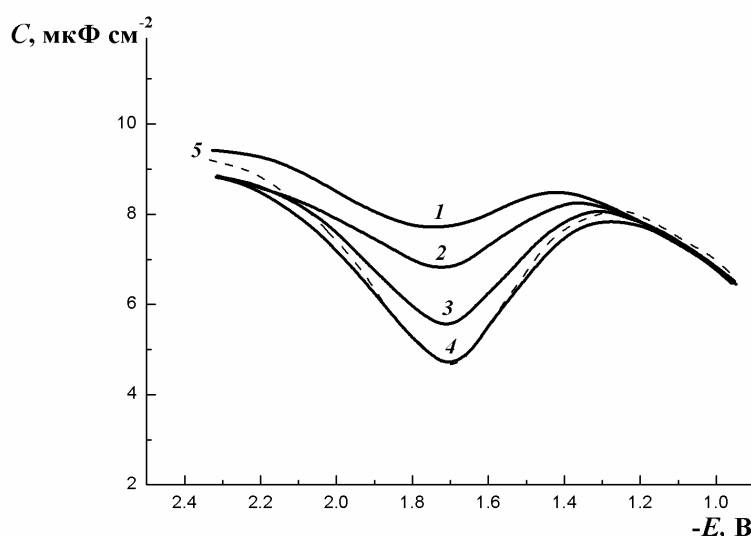


Рис. 1. С, Е – кривые Al - электрода в ДМСО растворах TBAF_4 различной концентрации, М: 1 - $1 \cdot 10^{-1}$, 2 - $4 \cdot 10^{-2}$, 3 - $1 \cdot 10^{-2}$, 4 - $5 \cdot 10^{-3}$; 5 – теоретически рассчитанная по методу Грэма зависимость для концентрации $5 \cdot 10^{-3}$.

При переходе от растворов тетраалкиламмониевых солей к растворам солей щелочных металлов характер емкостных кривых существенно изменяется. Так, на С, Е – кривых в присутствии солей щелочных металлов отсутствует характерный минимум, связанный с максимальной диффузностью ДЭС при потенциале нулевого заряда. Оказалось, что даже небольшие добавки солей щелочных металлов к используемым фоновым электролитам приводят к подавлению минимумов. Мы предполагаем, что наблюдаемое изменение характера емкостных кривых может быть связано с восстановлением на поверхности Al молекул воды из сольватной оболочки катионов щелочного металла, адсорбирующихся при отрицательных зарядах поверхности, и образованием малорастворимых слоев, состоящих из оксидных и гидроксидных соединений щелочных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Safonov V.A., Sokolov S.A. // Soviet Electrochemistry. 1991. V. 27. P. 1161.
- [2]. Safonov V.A., Sokolov S.A. Gerovich V.M., // Doklady Akademii nauk SSSR. 1988. V. 299. P. 1438.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00616).

СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 6,6'-БИС(ДИКАРБОЛЛИД)НЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Шмалько А.В., Ануфриев С.А., Сиваев И.Б.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
akimbend@yandex.ru

Бис(дикарболлид)ные комплексы переходных металлов и их производные продемонстрировали широкие возможности для создания различных функциональных материалов, включая солнечные батареи [1], молекулярные проводники [2], пористые металлоорганические координационные полимеры (металлоорганические решетки) [3], молекулярные машины [4].

Для синтеза замещенных производных бис(дикарболлид)ных комплексов переходных металлов существует два общих подхода. Первый из них заключается во введении заместителей непосредственно в остов бис(дикарболлид)а металла; а второй — в сборке комплекса из уже замещенных в нужные положения дикарболлидных лигандов. Прямое замещение в 6-е положение бис(дикарболлид)ных комплексов невозможно — поэтому для получения необходимых производных требуется использовать второй подход.

Так, *орто*-толильное производное *клозо*-карборана было получено реакцией внедрения дихлор(*орто*-толил)борана в открытую пентагональную грань *нидо*-карборана (Схема 1). Также, это соединение было получено иным способом: на первой стадии, реакцией внедрения BI₃ в открытую грань *нидо*-карборана был получен 3-иод-*орто*-карборан [5], который, затем, вводили в реакцию кросс-сочетания с реактивом Гриньяра, в результате чего было также получено *орто*-толильное производное *клозо*-карборана (Схема 1).

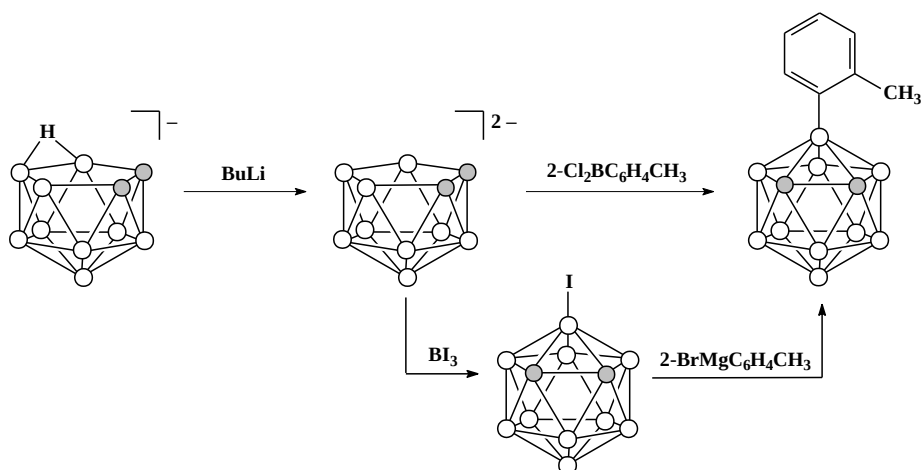


Схема 1

На следующей стадии метильную группу орто-толильного производного клозо-карборана окислили до карбоксильной. Далее, реакцией частичного деборирования карбоксифенильного производного фторид-ионом в кипящем этаноле получили соответствующий нидо-карборан с заместителем в 3-м положении (Схема 2).

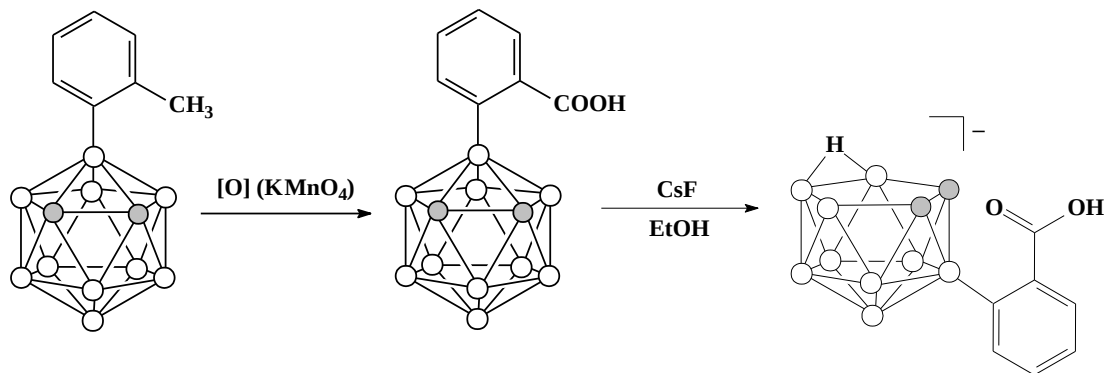


Схема 2

Полученное производное планируется в дальнейшем вводить в реакцию комплексообразования с ионами переходных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Li T.C., Spokoyny A.M., She C., Farha O.K., Mirkin C.A., Marks T.J., Hupp J.T. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 4580-4582.
- [2]. Bregadze V.I., Dyachenko O.A., Kazheva O.N., Kravchenko A.V., Sivaev I.B., Starodub V.A. // CrystEngComm. 2015. V. 17. P. 4754-4767.
- [3]. Kennedy R.D., Clingerman D.J., Morris W., Wilmer C.E., Sarjeant A.A., Stern C.L., O'Keeffe M., Snurr R.Q., Hupp J.T., Farha O.K., Mirkin C.A. // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 1324-1330.
- [4]. Hawthorne M.F., Ramachandran B.M., Kennedy R.D., Knobler C.B. // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 1299-1304.
- [5]. Li J., Logan C.F., Maitland J. Jr. // Inorg. Chem. 1991. V. 30. P. 4866-4868.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект 18-33-00336).

POSTER SESSION

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

STUDY ON COPPER (II) ABSORPTION USING Fe₃O₄/C NANOCOMPOSITE

Godaev B.S., Kozlov V.V.

National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

bsgodaev@gmail.com

In the modern world, various technologies, such as reverse osmosis and ion exchange systems, precipitation, electrolysis and absorption, are used to solve ecological problems. The last method is low-costing and quite fast compared to others. The main issue in the development of absorption technology is the synthesis of new absorbents with high absorbance capacity.

Nanomaterials have made a huge contribution to the development of all industries including the field of water purification. One of such functional materials is carbon and its modifications, e.g. nanotubes, graphene and carbon nanoparticles. To increase the efficiency of the absorption rate and capacity carbon materials are improved with magnetic nanoparticles [1]. Accordingly, the creation of Fe₃O₄/C nanocomposite – multifunctional material for the removal of heavy metals such as copper [1, 2], chromium [3], lead [4], medical contamination [5, 6, 7] – is an up-to-date topic for the development of wastewater treatment technologies.

The synthesis of Fe₃O₄/C nanocomposite was produced by the dissolution of iron (II) chloride tetrahydrate, the source of magnetite nanoparticles, and polyacrylonitrile (PAN), the future stabilizing carbon matrix for the nanoparticles, in N,N-dimethylformamide (DMF) and the further air pyrolysis of the obtained film up to 400°C. Next, the nanocomposite with the mass of 122 mg was investigated on its sorption capacity towards the aqueous solution copper acetate monohydrate (II) with the concentration of copper $6.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l using UV-Vis spectroscopy. The maximum absorption of copper (II) in water was observed at about 770 nm [8]. The sorption capacity of this composite was 123 mg/g quite more than other composite materials had [9].

Analysis of kinetic curves using models of diffusion and chemical kinetics makes it possible to characterize the sorption mechanism and the limiting factors. The kinetics of sorption of Cu (II) ions on the Fe₃O₄/C nanocomposite and the suitability of mathematical models for determining the kinetic regularities of sorption have been studied. Different models have been used such as the Weber-Morris diffusion model, the Lagergren pseudo-first order model, the Ho and McKay pseudo-second order and the Elovich model to determine the kinetic parameters. A pseudo-second order model ($R^2 > 0.98$) showed the best convergence.

REFERENCES

- [1] Zhao L., Chang X.-L., Liao R. et al. // J. Materials Letters. 2014. V. 135. P. 154.
- [2] Iconaru S.L., Beuran M., Turculet C.S. et al. // AIP Conference Proceedings. 2018. V. 1932. № 1. P. 1.
- [3] Zhao R., Li X., LiY. Et al. // J. of Colloid and Interface Science. 2017. V. 505. P. 1018.
- [4] Malik H., Qureshi U.A., Muqet M. et al. // Environ. Sci. Pollut. Res. 2018. V. 25. № 4. P. 3357.
- [5] Bao X., Qiang Z., Chang J.-H. et al. // J. of Environmental Sciences. 2014. V. 26. P. 962.
- [6] Kakavandi B., Esrafil A., Mohseni-Bandpi A. et al. // Water Science & Technology. 2014. V. 69. № 1. P. 147.
- [7] Liu Q., Zheng Y., Zhong L. et al. // J. of Environmental Sciences. 2014. V. 28. P. 29.
- [8] Grigoryan G.S. The complex formation of copper (II) ion with leucine and isoleucine in aqueous solution. // Chemical Journal of Armenia. 2013. V. 66. № 1. P. 148.
- [9] Le G.H., Ha A.Q., Nguyen Q.K. et al. // Materials Research Express. 2016. V. 3. № 10. P. 1.

CHARACTERIZATION OF Fe₃O₄/C NANOCOMPOSITE SYNTHESIZED WITH THE USE OF AIR HEAT TREATMENT

Godaev B.S., Kozlov V.V., Korovushkin V.V., Vasiliev A.A.

National University of Science and Technology "MISIS", Moscow, Russia

bsgodaev@gmail.com

The development of a synthesis of multifunctional Fe₃O₄/C nanocomposite used as the enhanced microwave absorption material [1], the supercapacitor anode [2, 3], the catalyst for various purposes [4, 5, 6] and the medical material, e.g. for the cancer cell treatment [7] is an undoubtedly perspective sphere to do research in.

The Fe₃O₄/C nanocomposite was made with the air pyrolysis up to 400 °C of FeCl₂·4H₂O as the nanoparticles source and polyacrylonitrile (PAN) as the stabilizing carbon matrix for the nanoparticles. The nanocomposite was analyzed with IR spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and Mossbauer spectroscopy.

After FeCl₂·4H₂O addition to PAN solution and further pyrolysis of their total film the amount of graphite-like phase (002) in XRD is decreased, that is caused by the polymer bonds degradation to low-molecular gases, e.g. carbon monoxide, carbon dioxide, ammonia, hydrogen etc. Therefore, the quantity of such phase reduced by 85.3 % in area relative units for the Fe₃O₄/C.

Depending on the magnetic ordering, such as ferrimagnetic and superparamagnetic orders, magnetite crystallites are seen differently in XRD patterns and Mossbauer spectra. At room temperature, superparamagnetic particles with the size of less than 13 nm [9, 10] cannot be seen merging with noise and without external magnetic field their Mossbauer spectrum is a doublet for Fe³⁺ in tetrahedral and octahedral sites because Larmor frequency of nuclear spin precession is assumed lower than the relaxation rate of each nanoparticle's magnetization vector [10].

In terms of ferrimagnetic crystallites with the size of more than 13 nm their reflexes (311) and (440) can be detected in the patterns, however small intensity indicates narrow particle size distribution, in Mossbauer spectra all sextets clearly determining the magnetite phase. According to the Selivanov-Smyslov method, the size distribution of coherent scattering regions is calculated, the size is varied from 2 to 29 nm, where 84% of the total number are particles up to 13 nm considered to be with superparamagnetic ordering.

Many absorption bands in IR spectroscopy are supposed to be superposition of several ones. The band near 1370 cm⁻¹ can be considered as the superposition of 4 others: bending modes of C-H and N-H in rings and stretching modes of Fe-O [11] and C-O in carbonate anions CO₃²⁻ [12]. Such carbonate ion is located in siderite, which is detected as the corresponding doublet in Mossbauer spectrum. Moreover, the band near 1250 cm⁻¹ is responsible for C-H bending vibrations and C-O stretching vibrations. Also the peak of 1167 cm⁻¹ is associated with the stretching modes of C-O-C bonds [13, 14]. In addition, the peak of 649 cm⁻¹ corresponding to stretching vibrations of Fe-O bond [12] appears in IR spectrum as well as the stretching modes of C=N and C=C conjugation systems of carbon matrix PAN in the form of a peak near 1589 cm⁻¹ [12, 13].

REFERENCES

- [1] Billas M. L., Chatelain A., de Heer W. A. // Science. 1994. № 265. P. 1682.
- [2] Pu J., Shen L., Zhu S. et al. // J. Solid State Electrochem. 2014. V. 18. № 4. P. 1067.
- [3] Wang J., Zhao H., Zeng Z. et al. // Materials Chemistry and Physics. 2014. V. 148. № 3. P. 699.
- [4] Hou Y., Wang Y., Yuan H., et al. // J. Nanopart. Res. 2016. 18(11):343. P. 1.
- [5] Chai F., Li K., Song C. et al. // J. Colloid Interface Sci. 2016. V. 475. P. 119.
- [6] Mei N., Liu B. // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. № 40. P. 17960.
- [7] Zhang Q., Zhang L., Li S. et al. // Chemistry – A European Journal. 2017. V. 23. № 68
- [8] Takehiro K., Yasuhiro W., Takeshi T. et al. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2017. V. 42. № 15. P. 10014.
- [9] Petrakovskaya E.A., Isakova V.G., Bayukova O.A. et al. // Journal of technical physics. 2005. V.75. № 6. P. 1.

- [10] Gabbasov R., Polikarpov M., Cherepanov V. et al. // J. Magnetism Magnetic Materials. 2014. V. 380. P. 111.
- [11] Dao.V.Q., Nguyen M.H., Pham T.T. et al. // J. of Nanomaterials. 2013. V. 2013.
- [12] Wei Y., Hang B., Hu X. et al. // Procedia Engineering. 2012. V. 27. P. 632.
- [13] Loginova E.V., Mikheev I.V., Volkov D.S. et al. // Anal. Methods. 2016. V. 8. P. 371.
- [14] Zhao J., Zhang J., Zhou T. et al. // RSC. Adv. 2016. V. 6. P. 4397.

THE QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE NICKEL SILICIDES STRUCTURES

Makrushin N.A.¹, Ermakov A.I.¹, Dulnev A.V.², Hartmann V.L.²

¹Novomoskovsk Institute of the FSBEI HE “Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia” (NI MUCTR), Novomoskovsk, Russia

nmakrushin@gmail.com

²LLC “NIAP-KATALIZATOR”, Novomoskovsk, Russia

The hydrogenous gases in industry are preferably produced using a catalytic process of natural gas reforming. The nickel catalysts have the highest catalytic activity in this process, their activity being strongly dependent on their operating conditions [1]. In particular, one of the reasons for catalyst deactivation is its deterioration under the influence of poisons, including silicon compounds. In the situation described in [1], the presence of silicon is observed both on the surface of the catalyst granules and in other parts of the reforming unit. It is known that nickel reacts with silicon to form silicides [2]. Therefore, the presence of silicon compounds in the system under consideration can result in the formation on the surface of the catalyst granules of Ni_xSi_y incongruously melting in the temperature range of 1000-1290 °C. These compounds are capable to form nanoscale complexes, ultimately affecting notably the catalyst activity.

The behavior of the silicide melt can be fully described only in the presence of some experimental data and energy characteristics of gaseous silicides, i.e., the energy required to break the molecule into individual atoms, in particular nickel and silicon, which would allow various thermodynamic calculations of the most likely occurring processes [1].

To obtain the necessary data for such calculations, a quantum-chemical simulation of the nickel silicides Ni_xSi_y simplest structures was carried out both on the basis of the Hartree-Fock method and in the framework of the density functional theory.

The calculations performed confirm the fact that as the number of silicon atoms in silicides increases, a transition is observed from one-dimensional to two- and three-dimensional formations of silicon atoms. Lower silicides have metallic structures, at that silicon atoms are isolated [2]. The configurations and electronic structure of Si_xNi clusters ($x = 1-14$) calculated in the framework of the density functional theory show that the Ni atom prefers to occupy a place on the surface for $n < 9$, and for clusters with $x \geq 9$ the Ni atom begins to encapsulate in the cell [3]. In addition, for Si_xNi clusters, it is established that the Si_{12}Ni cluster is the most stable structure. The presence of Ni in the system increases the stability of silicon clusters.

The results obtained confirm the possibility of the Ni_xSi_y silicides formation on the nickel catalyst granules surface capable to influence its activity.

REFERENCES

- [1]. Eshchenko L.S., Gavriluk A.N. On the reasons of nickel methane reforming catalyst deactivation in the course of its operation // Proceedings of BSTU. Chemistry and Technology of Inorganic Substances. 2014. N 3. P. 10-13. (in russian).
- [2]. Sokolovskaya E.M., Guzej L.S. Metal chemistry. Moscow: Moscow University. 1986. 264 pages. (in russian).
- [3]. Jing Wang, Qing-Min Ma, Zun Xie, Ying Liu, You-Cheng Li. From Si_nNi to $\text{Ni}@\text{Si}_n$: An investigation of configurations and electronic structure // Phys. Rev. B **76**. 035406 (2007). P. 1-7.

FEATURES OF THE SYNTHANOL MOLECULES AND NICKEL IONS INTERACTION IN AQUEOUS SOLUTION

Makrushin N.A.¹, Hartmann V.L.²

¹ Novomoskovsk Institute of the FSBEI HE “Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia” (NI MUCTR), Novomoskovsk, Russia

nmakrushin@gmail.com

² LLC “NIAP-KATALIZATOR”, Novomoskovsk, Russia

The wide practical use of synthanols – oxyethylated alcohols, which are a mixture of polyethylene glycol ethers with various amounts of oxyethyl groups and sizes of hydrocarbon radicals (non-ionogenic surfactants) is well known [1]. They are part of detergents, used as suspension stabilizers, emulsifiers, antistatics, as well as degreasers, leveling agents for dyeing with vat dyes, wetting agents, as additives to detergent compositions, as dispersants [2]. Due to their surface-active properties, they are widely used in electrolyte solutions as wetting agents in the preparation of cathode coatings with various metals and alloys [3-5].

In this presentation, we discuss the possibility of synthanols using in the production of supported catalysts by means of carriers immersing in aqueous solutions of salts. Along with the advantages (homogeneity of the composition, applicability of widespread equipment, the possibility of high production volumes), this method has a number of drawbacks. In particular, in the preparation of a methane reforming catalyst impregnating of corundum carriers with a solution of nickel nitrate and aluminum nitrate [6], one of such drawbacks is the solution hang-up in the carrier (catalyst or semi-product in the case of multiple impregnations) layer at the points of granules contact among themselves and the walls of the apparatus, as well as in the holes of the granules. This leads to:

- Increasing of the solution draining time;
- Nonuniform chemical composition on the catalyst geometric surface;
- Blocking the granules holes with nickel and aluminum oxides (after calcination);
- Bad marketable appearance;
- Impregnating solution components losses.

In whole, this results in a decrease of the equipment productivity, increase of raw materials and labor costs, especially manual labor, and a decrease of product quality. In order to eliminate these shortcomings, an attempt was made to reduce the time and increase the solution draining flow from the granules by means of reducing the surface tension of the impregnating solution introducing a surfactant therein. This led to the following problems:

- What is the lowest possible surfactant concentration to reduce the risk of the catalyst surface carbonization?
- Is there any probability of the metal ions carryover by surfactant molecules (present in the solution) as a result of the stable complex compounds formation among them?

We have investigated the possibility of using synthanol in order to reduce the surface tension of the impregnating solution containing Ni^{2+} ions.

In practice, different brands of synthanols are used: ALM - with the general formula $\text{C}_n\text{H}_{(2n+1)}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m$ where $n = 10-13$ is the carbon chain length, $m = 7-10$ is the degree of ethoxylation; and DS - with the general formula of hydrocarbon radical $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$ (hydrophobic group) and oxyethylated part $(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_m\text{OH}$ (hydrophilic group).

In this work we used ALM-7 synthanol, which is convenient to use in the production of supported catalysts, since it does not contain sulfur and chlorine, which are strong poisons for most catalysts.

The results of the experiments showed that, for the best catalyst quality, the minimal concentration of the synthanol in the solution is 6.3 g/m^3 (0.00042 wt %), being 700 times less than that of other surfactants [6], avoiding the undesirable coke formation on the catalyst surface. However, at the same time, it is possible to bind some of the Ni^{2+} ions in the solution due to their

intermolecular interaction with the synthanol molecules. It can reduce in the amount of metal deposited from the impregnating solution on the carrier or intermediate product surface.

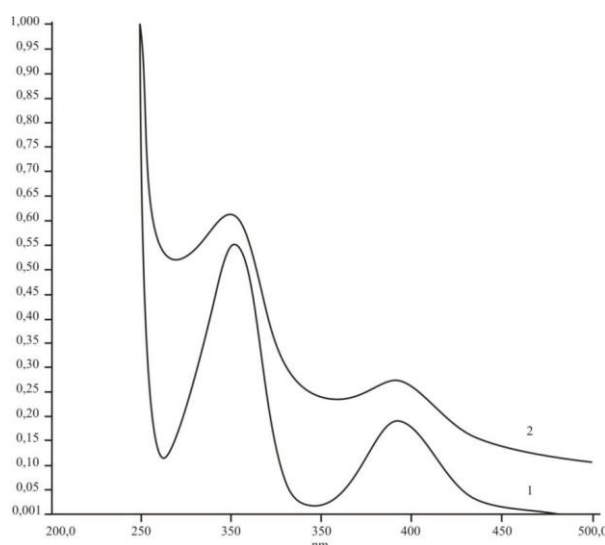


Fig. UV spectrums of (1) an Ni(II) nitrate aqueous solution and (2) this solution containing synthanol

In order to establish experimentally the fact of such interaction of nickel ions with synthanol molecules, at the first stage of the work the ultraviolet spectra of ALM-2 and ALM-7 synthanols in the spectral range of 190–800 nm were recorded. [7]. As follows from the UV spectrum (Fig.), the addition of the synthanol to the aqueous solution of nickel nitrate leads to a shift of the observed spectral bands maxima to the short-wave region, which is obviously due to the interaction of hydrated nickel ions with the molecules of the synthanol in the solution.

Quantum-chemical calculations in the non-empirical basis of HF/6-31G ** (table) were performed for a theoretical evaluation of the possible intermolecular interaction between Ni^{2+} ions and synthanol molecules (C).

Table. Some descriptors of synthanols molecules and their associates with Ni^{2+} ions calculated using the HF/6-31G** method

Config. No.	Name	HOMO, eV	LUMO, eV	$\Delta_{\text{LUMO-HOMO}}$, eV	Bond length, pm		Valence angle, degrees		
					$\text{C}_g\text{-O}_1$	$\text{O}_1\text{-C}_f$	CC_gO_1	$\text{C}_g\text{O}_1\text{C}_f$	$\text{O}_1\text{C}_g\text{C}_f$
1	ALM-2	-10,43	5,99	16,42	1,43	1,45	112,4	116,4	110,8
2	$[\text{ALM-2}\dots\text{Ni}]^{2+}$	-17,72	-5,01	12,71	1,47	1,50	105,5	118,1	112,3
3	ALM-7	-10,32	6,13	16,45	1,40	1,40	108,8	115,2	108,8
4	$[\text{ALM-7}\dots\text{Ni}]^{2+}$	-14,54	-1,53	13,01	1,41	1,43	109,5	114,5	109,7

The following molecular fragments are of the greatest interest concerning the values of descriptors characterizing the geometric structure:

- Oxygen atom (O_1) between the globular and fibrillar parts, that is surrounded from one side by the atoms of the globular part (C_g), and from the other - by the fibrillar part (C_f);
- C-O-H group, which is the end part of the globular part of the synthanol molecule.

When the synthanols interact with the Ni^{2+} ion, the molecules structure changes significantly. The nickel ion is coordinated at a distance of 180-190 pm with oxygen atoms of the oxyethylated group of the molecule, which form an almost regular tetrahedron as a result of distortion of the synthanol molecule fibrillar part structure, in accordance with the data of [8]. This may be due to both the relatively low symmetry of the ligands field for the d-orbitals splitting and the steric hindrances between the atoms that make up the independent ligands [9]. In this case, the nature of the main contributions to both the HOMO and the LUMO of the synthanol molecules

changes substantially: in both cases, these are contributions of the carbon and hydrogen atoms of the fibrillar part of the molecule. The reason for this is the stabilization of the n-electrons of oxygen atoms as a result of their interaction with the Ni^{2+} ion. A significant decrease in the energies of HOMO and LUMO, as well as the decrease of the value of the difference between them ($\Delta_{\text{NSMO-HSMO}}$, Table) confirm this fact.

In the process of adsorption of homopolymer macromolecules, the establishment of equilibrium proceeds slowly enough because of the long-term diffusion of macromolecules to the surface. It follows that the major part of the surfactant molecules associated with Ni^{2+} ions is situated in the impregnating solution. After the stage of impregnation of the support (catalyst), Ni^{2+} ions are carried away from the catalyst together with the solution. Obviously, the lower the surfactant concentration in the solution (as in the case of the synthanol), the smaller is the loss of Ni^{2+} ions.

Thus, it is established in this work that the synthanol used to reduce the surface tension of the impregnating solution of the nickel and aluminium salt is much more effective than other surfactants. This makes it possible to reduce the chance of the catalyst surface carbonization and the possible carryover of some metal ions with the impregnating solution, as well as to reduce toxicity and explosiveness within the production zone.

The catalyst production plant of “NIAP-KATALIZATOR”, LLC [10] produces catalysts for the conversion of hydrocarbons using technology with the synthanol ALM-7 from year 2010. To date, about 600 tons of such catalysts are successfully used in 18 plants of 9 Russian and foreign enterprises.

REFERENCES

- [1] Gluzman E.M., Gerner M.M., Batovskiy V.N. // Russ. J. Applied Chem. 1972. V. 47. P. 1650–1652. (in russian).
- [2] Schönfeldt N. Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte. Stuttgart: Wissensch. Verlagsges., 1976
- [3] Averin E.V., Smirnov K.N., Grigoryan N.S., Kharlamov V.I. // Advances in Chemistry and Chemical Technology. 2007. V. XXI. N 9 (77). P. 61–63. (in russian).
- [4] Medvedev G.I., Makrushin N.A., Dubenkov A.N. // Protection of Metals. 2003. V. 39. N 4. P. 381–384. (in russian).
- [5] Medvedev G.I., Makrushin N.A. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2012. V. 85. N 1. P. 52–56). (in russian).
- [6] Dulnev A.V., Obysov A.V., Golovkov V.I., Sokolov S.M. et al // Gazohimiya. 2008. N 3 (2). P. 82–89. (in russian).
- [7] Makrushin N.A., Rybin A.A., Zamuruev O.V., Dulnev A.V. // Proceedings of VII international conference “Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry”, Plyos. 2015. P. 144. (in russian).
- [8] Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements / 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann. 1997. 1340 pages.
- [9] Wells A.F. Structural Inorganic Chemistry / 5th ed. Oxford [Oxfordshire]: Clarendon Press/ Oxford University Press. 2012. 1416 pages.
- [10] “NIAP- KATALIZATOR”, LLC (URL: <http://www.niap-kt.ru>)

COMPLEXES OF BOVINE SERUM ALBUMIN WITH CHOLESTEROL SIMULATING LIPOPROTEINS FOR CHOLESTEROL SORPTION RESEARCH

**Mitusova K.A.¹, Osipenko A.A.², Polyakova I.V.², Borovikova L.N.²,
Kipper A.I.², Pisarev O.A.^{1,2}**

¹ Department of Medical Physics of Peter the Great St. Petersburg polytechnic university,
St. Petersburg, Russia

² Institute of macromolecular compounds of Russian academy of sciences, St. Petersburg, Russia
mitusova.kseniya@mail.ru

As a high lipophilic water insoluble molecule, cholesterol (Ch) is transported in the bloodstream as part of the soluble protein-lipid complexes – lipoproteins (LPs). Low density lipoproteins (LDL) transport all fat molecules around the body in the blood and extracellular water and deliver Ch molecules to the cells. If LDL become oxidized within the arteries walls, they can drive the progression of atherosclerosis [1]. Early development of atherosclerosis is inherently associated with patients with hereditary dislipidemia, in particular with familial hypercholesterolemia (FHCh), which can be effectively treated with the use of efferent therapy [2].

For the FHCh treatment, it is still necessary to create new effective polymeric sorbents for selective sorption of Ch and LDL-Ch [3]. The optimization of sorbents synthesis is based on the systematic studies of the sorption properties. For these purposes, the stable complexes of bovine serum albumin (BSA) with Ch (BSA-Ch) in water-ethanol solution that simulate LDL-Ch in blood plasma were elaborated.

The water-ethanol solvent was used, since its properties can closely simulate a biological medium, and both BSA and Ch can be dissolved in this solvent. First, the effect of the alcohol concentration on the behavior of both the individual components and the BSA-Ch complex in water-ethanol solutions was studied.

The 0.2 % BSA solutions were prepared and studied. The protein solubility worsened with the increase of alcohol concentrations. The Tyndall effect showed that colloids became to form at 40 vol. % and more concentration of ethanol when a gradual turbidity of solutions was observed (Fig. 1). At the same time the increase of the alcohol concentrations led to the pH increase. The pH value closest to the blood pH was achieved at 50 and 60 vol. % of ethanol.

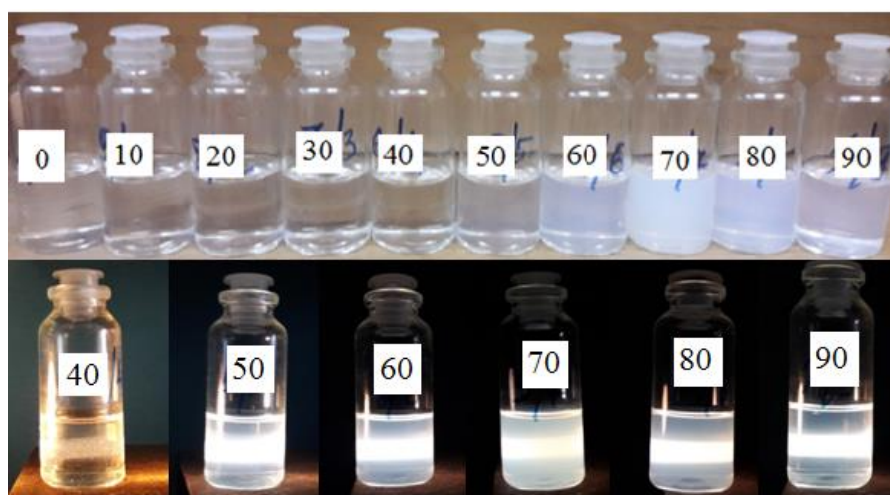


Fig. 1. The effect of alcohol concentration on the 0.2 % BSA water-ethanol solutions. The flasks bellow demonstrate the Tyndall effect. The numbers on the flasks correspond to the volumetric concentrations of ethanol in solutions

To interpret the effect of ethanol concentration on the formation of colloidal BSA particles in water-ethanol solvents, values of hydrodynamic radii (R_h) were measured by the method of dynamic light scattering (DLS). The DLS study confirmed that BSA colloidal particles began to form at 40 vol. % ethanol. In molecular solutions of BSA with less than 40 vol. % of ethanol there were formed numerous protein associates, which made it difficult to diffuse light. Therefore, in the DLS study, the instrument recorded light scattering in the form of continuous broadened peaks (Fig. 1). The unimodal particles size distribution was observed when the alcohol concentrations were 50 vol. % – 80 vol. %.

The most stable BSA-Ch complex was prepared in water-ethanol solutions (50 vol. % / 50 vol. %) at BSA concentration 0.2 % and Ch concentration 4.5.mmol/L or 0.17 %. In the stable complex, the ratio BSA to Ch was 53.5 wt. % / 46.5 wt. % and corresponded to the ratio protein to Ch in LDL-Ch. At the same time, the pH of the solution with this complex was the closest to the pH of the blood. This will allow for further studying the sorption of cholesterol from model system on new sorbents.

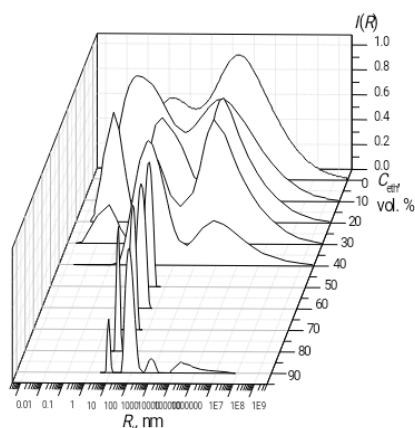


Fig. 1. The effect of alcohol concentration on the R_h of BSA colloidal particles in water-ethanol solutions

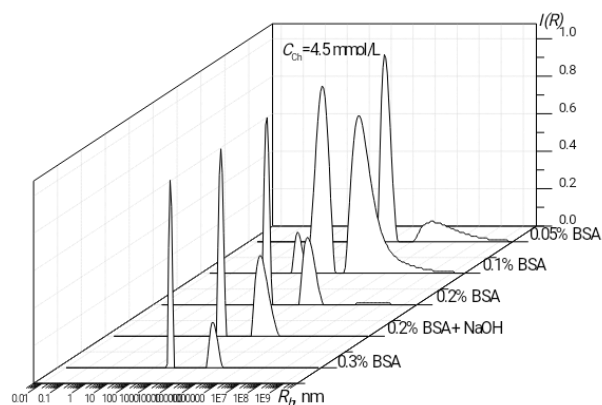


Fig. 2. The effect of BSA concentration on the R_h of colloidal complexes BSA-Ch in water-ethanol solutions (50 vol. % / 50 vol. %) containing 4.5 mmol / L of cholesterol

REFERENCES

- [1] "LDL and HDL: Bad and Good Cholesterol. Centers for Disease Control and Prevention. CDC. Retrieved 11 September 2017.
- [2] Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // Eur. J. Clin. Invest. 1991. V. 21. N. 4. P. 375.
- [3] Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. // React. Funct. Polymers. 2016. V.109. P. 88.

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-33-00710_a).

THE COMPETITIVE SALT MECHANISM OF SORPTION/PROTODESORPTION OF HEAVY METAL CATIONS BY CHITOSAN

Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia.

tatianaenik@mail.ru; kozlov@isuct.ru; mkimailster@gmail.com

Chitosan is quite affordable, biosafety and promising polymer for the development of new types of sorbents. The main advantages of chitosan sorbents are: nontoxicity, biodegradability, availability, high capacitive and kinetic characteristics. Analysis of literature shows that the sorption capacity of chitosan varies greatly depending on the source of production, physico-chemical characteristics, degree of chitosan deacetylation, sorption conditions, and nature of sorbed metal.

Chitosan in the form of powder or flake was often used to adsorb various metal ions. But low mechanical strength, difficult separation and poor acid resistance restrict development of chitosan adsorbent. Even at pH<5.5, chitosan begins to dissolve in aqueous solutions. Therefore, the search for suitable forms of chitosan application as a sorbent, which lacks the listed disadvantages, is being done.

The most commonly sorbent is used in the form of beads, in which chitosan is previously converted into a gel by dissolving in acetic or hydrochloric acids and then crosslinked with glutaraldehyde or epichlorohydrin.

Despite the fact that a variety of functional groups of chitosan is able to participate in the sorption of heavy metals: $\text{CS}[(-\text{O}^-)-\text{NH}_2]$, $\text{CS}[(-\text{OH})-\text{NH}_2]$, $\text{CS}[-\text{NH}_2\cdot\text{H}_2\text{O}]$, $\text{CS}[-\text{NH}_2]$, the problem of substantiating mechanism of sorption/desorption of M^{2+} by chitosan from/in aqueous solutions of acids remains to be unresolved.

The aim of this work was establishment of the regularities and the mechanism of sorption/protodesorption of heavy metal ions running in aqueous acid solutions on chitosan.

The chitosan gel was obtained by dissolving of 1 g of chitosan (CS)-flakes in 30 g of 1 vol. % acetic acid solution, intensive stirring for 1 h and staying at least 48 h. After that 1 g of epichlorohydrin as cross-linker was added step-by-step to CS gel. The mixing went on until homogeneous mixture was received. The mixture was added by a syringe into 250 mL of aqueous solution of sodium tripolyphosphate, under mild magnetic stirring. During this procedure chitosan beads were formed. The beads were kept for 5 h at room temperature and then were separated from the aqueous solution of sodium tripolyphosphate, intensively washed with distilled water to a neutral pH.

Sorption process was investigated under static conditions by a method of limited solution volume. The samples of a sorbent (m; 0.1 g) were placed into several flasks filled with 10 ml (vol) of aqueous solution of metal chloride and kept under stirring at 273 K.

The initial concentration (C_0) of metal ions was $1.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L in kinetic experiments; in the pH studies C_0 of each solution was the same but with a certain pH in the range of 1–6.5. Freshly prepared solutions were used for each experiment. The pH was adjusted with hydrochloric acid and controlled with Multitest PL-311 pH-meter before and after metal sorption. To obtain the sorption isotherms initial concentrations were ranging from $1.5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-2}$ mol/L. The initial (C_0), current (C_t) and the equilibrium (C) concentration of metal ions were determined by atomic absorption spectroscopy (apparatus «210VGP»).

The relative error of the experiments was calculated based on equilibrium and kinetic experiments in which each point represents an average value taken from three parallel experiments. The error in determining the concentration of metal ions using the VGP apparatus was 3 %, and the experimental error did not exceed 10%.

To determine the parameters characterizing the maximum sorption capacity (A_∞) of chitosan, the sorption isotherm for M^{2+} ions from aqueous solution of metal chloride by cross-linked chitosan and chitosan in the form of flakes were obtained. The experimental isotherms were examined within the framework of Langmuir model of sorption.

Sorption of heavy metals is strongly dependent on the acidity of the aqueous phase. For the given heterophase system "metal salt aqueous solution sorbent", there is an optimal pH when its sorption capacity reaches a maximum.

To determine the optimum pH interval, the influence of pH of aqueous solution on the sorption of Cu^{2+} by chitosan was studied. It was found that the degree of copper ions sorption is sharply increased within the pH range 1-7 reaching a maximum at pH 6-6.5.

In the region with low acidity ($\text{pH} > 6.5$) the decrease in the copper ions content in the aqueous phase can be due to the transition of Cu^{2+} to the phase of the sorbent and to the precipitation. Many researchers combine these processes, believing that in this case copper hydroxide can also be on the surface of the sorbent in a linked form: $\text{CS}[(-\text{O}^-)_2(-\text{NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}]$.

The beginning of the joint running of these processes can be determined from an blank experiment or can be calculated from the reference data of the solubility product constants of metal hydroxides. These processes proceed only at $\text{pH} > 7$.

One can assume that in the aqueous phase of higher acidity ($\text{pH} \leq 2$), the lowering in sorption of heavy metal ions is due to the strong competition between metal ions and protons for electron-donating amino groups. Proton deactivates the sorption sites, transferring amino groups from the basic, active form ($\text{CS}[-\text{NH}_2]$) to the H-acid-salt inactive form - ($\text{CS}[\text{NH}_3^+\text{X}^-]$) for the sorption of d-

metals cations. The decreasing of acidity of the medium in the interval of pH 2-6 leads to the increasing of a number of free sorption sites in the basic form and to a significant increasing in the sorption degree of chitosan.

In aqueous solutions with a lower acidity, at $\text{pH} \geq 6$ the sorption degree tends to a constant value. At pH 6-6.5 the sorbent shows its maximum sorption capacity. This is due to the fact that the sorption sites of the sorbent are in the basic, active form, capable to sorb metal cations (M^{2+}) in an equivalent ratio with the anions - their carriers (Cl^-). Ligands, being strong Lewis bases which can form chelate cycles, give the most stable complexes.

It was found that the pH of the solution with the sorption of Cu^{2+} increases. This indicates that there is a joint, competitive sorption of metal cations and protons on the base sorption sites of sorbent. The sorption process usually can be described as an ordinary but a two-phase chemical reaction and the distribution law can be applied to sorption systems. It can be represented by a competitive, equivalent, consistent, interphase equilibrium distribution of $\text{M}^{2+}/2\text{H}^+$ ions in phases and by the equilibrium between the sorption sites in basic and bounded forms: the H-complex and the metal complex.

To shift the equilibrium and thereby to increase or decrease the distribution coefficient (K_D) of the metal ions in phases, it is necessary to change the concentration of hydrated protons in the aqueous phase, at practically constant ratio of the anion concentration in phases.

The assumption was done that the structure of salts and acids in the heterophase system “crosslinked chitosan – water” at the reaction site of the chitosan should be close to their state at the reaction site of ethanolamine in the presence of water and without it (Table 1).

The modeling of initial and metal-complex structures $\{[(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{-NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)_2], [(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{-NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}(\text{OH}^-)_2], [(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{-NH}_3^+\text{Cl}^-)_2]\}$ having functional groups of the same type as that of the chitosan sorption sites was carried out by quantum chemistry methods at DFT/B3LYP/pcseg-2 level.

The competitive distribution of salts and acids in the heterophase system “aqueous solution/chitosan” taking place at electroneutrality of phases causes an increase in the sorption of protons in the sorbent phase and an equivalent decrease in metal cations on the basic sorption sites of chitosan.

The equivalent ratio of electron acceptors ($\text{Cu}^{2+}/2\text{H}^+$) in competitive equilibrium for the electron-donating, basic sorption centers $\text{CS}[-\text{NH}_2]$ in the sorbent is confirmed by means of the experimental results. The competitive sorption of Cu^{2+} and a proton takes place on the amino groups of chitosan in the equivalent ratios with participation of anions.

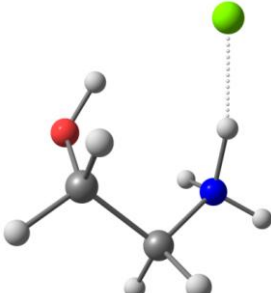
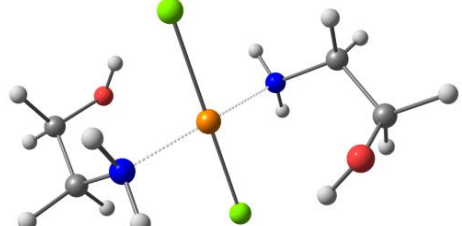
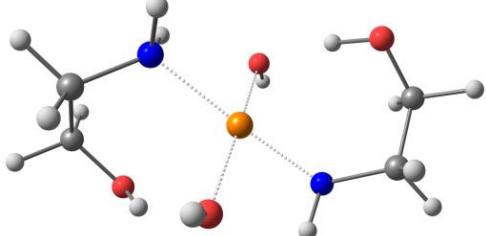
The elemental composition of the sorbent, analyzed at equilibrium in the system «aqueous CuCl_2 solution/sorbent», confirms that the sorption of Cu^{2+} is accompanied by a consistent sorption of the Cl^- ions.



In aqueous solutions of acids and salts at $[\text{H}^+] > [\text{M}^{2+}]$ the sorption of the proton restricts the sorption of metal cations, which is accompanied by an increase in the pH of the aqueous phase. At electroneutrality of phases in the process of equivalent exchange of metal cations for protons, their anions participate in the same proportions in the interphase equilibria at the main sorption sites of chitosan ($\text{MX}_2/2\text{HX}$).

As a result, the competitive mechanism of salt sorption of heavy metal ions and protons from electrically neutral aqueous solutions together with the participation of amine groups of the solid phase in the basic form of $\text{CS}[-\text{NH}_2]$ in the formation of electrically neutral complexes (H-salt, $\text{CS}[-\text{NH}_3^+\text{Cl}^-]$ and chelate metal complexes $\text{CS}[(\text{-NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)_2]$) is preferable in compare with all other hypotheses of the distribution of heavy metals and protons in the heterophase system an “aqueous solution of acids and salts of d-metals/chitosan”.

Table 1. The Total Energies E_{tot} and Dipole moments of initial compounds and Cu-complexes structure optimized by DFT/B3LYP/pcseg-2

Compound	Views of Optimized Configurations	E_{tot} , a.u.	μ , D
$[(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{-NH}_3^+\text{Cl}^-)_2]$		-671.157293	7.68
$[(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{-NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}(\text{Cl}^-)_2]$		-2981.719274	0.00
$[(\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{-NH}_2)_2\text{Cu}^{2+}(\text{OH}^-)_2]$		-2212.948784	1.07

This work was supported by RFBR grant no. 18-03-00221.

HEAVY METAL IONS SORPTION BY WOOL KERATIN FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Sionikhina A.N.

Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, Russia

tatianaenik@mail.ru, kozlov@isuct.ru, sandra904@yandex.ru

To time, it is important to continue investigation of sorption, ion-exchange and the complexing properties of natural protein-based materials for expansion of the range of the sorbents allowing purifying aqueous solutions and to establish peculiarities of the competitive exchange mechanism of metal cations in heterophasic system “aqueous solution – protein-based biosorbent”. Sorption of heavy metal ions by wool keratin proceeds due to a chemical bond formation between functional groups of wool keratin and metal ions. It was suggested that there is a complex formation between a keratin of wool and metal ions (W/Cu(II)) and that adsorption sites are not only the amino and carboxyl groups, but also the cleavage sites of disulfide bonds. Carboxyl groups of the wool can react with copper(II) in weakly acidic aqueous medium forming green Cu(II) / wool complex.

The aim of this work was to study the regularities of reversible process of distribution of Fe(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) ions in heterophasic system “metal sulfates aqueous solution – a proteinaceous sorbent (wool keratin)” with respect to temperature of solution and background electrolyte concentration.

Sorption experiments were carried out using the steadiest form of proteins such as keratin. Wool is convenient object of research as it represents almost pure keratin with large surface of sorption. Wool keratin is a water insoluble fibrillar protein. It has the α -spiral polypeptide chains stabilized by hydrogen bonds and intrachain disulfide cross-links as the basic structural elements. In this work, we used metal sulfates: Fe(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) and NaCl (all reagents of chemical grade).

The sorption process was studied using the method of limited solution volume. To obtain the sorption isotherms, the samples of a 0.1-g sorbent (m) were placed into a series of test tubes, and the metal sulfate aqueous solution (10-ml portions by volume) was added into these test tubes with initial concentrations (C_0) ranging from $1.5 \cdot 10^{-4}$ to $5 \cdot 10^{-2}$ mol l^{-1} . The heterophasic sorbent–water solution of the metal sulfate system was used to achieve the equilibrium state at 283, 293, 313, 333, 353 K. The solution was then separated from the sorbent by filtration. Under the conditions of established equilibrium in the system, we measured the equilibrium concentration of metal ions in solution (C) and calculated the equilibrium sorption capacity of sorbents (A) as follows:

$$A = \frac{(C_0 - C)}{m} \cdot V$$

The relative error of the experiments was calculated based on equilibrium and kinetic experiments in which each point represents an average value taken from three parallel experiments. The error of determining the concentration of metal ions using the Saturn apparatus was 3 %, and the experimental error did not exceed 10 %.

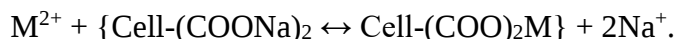
To determine the parameters characterizing the limiting sorption capacity of wool fiber, sorption isotherms of Fe(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II) ions from aqueous solutions of their sulfates were obtained at 293°K. The experimental data can be described by the equation of the Langmuir adsorption isotherm. The limiting sorption capacities of the sorbent are 0,37, 0,34, 0,31 and 0,29 mol/kg for Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} ions respectively.

The temperature effect on metal ion sorption from aqueous solutions at 283, 293, 313, 333, 353 K is well linearized in the Arrhenius coordinates, $\lg K_D - 1/T$, showing that the process of heavy metal ions sorption by natural polyamide sorbent is endothermic. With increasing temperature in the range from 283 to 353 K, the sorption degree of heavy metal ions increases by 20-25%. The ΔH and ΔS values of sorption of Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} and Zn^{2+} cations by wool fibers were determined. The endothermic nature of sorption of heavy metal ions by wool keratin indicates the imposition to the sorption process on the amino- and carboxyl groups of a competitive energy-consuming process of desorption of the proton from the same centers.

The effect of temperature on the sorption of M^{2+} ions onto natural protein and cellulose sorbents is the opposite. This is due to the fact that sorption of cations takes place in both types of natural sorbents on acidic (carboxyl) groups, and the differences in the effect of temperature on their sorption can be attributed to differences in their nature: cellulose is polyanionite and keratin sorbent is ampholyte.

It should be noted that sorption process on a polysaccharide sorbents is exothermic, and sorption process on a polyamide sorbents, on the contrary, is endothermic. The opposite signs of heat effects of metal cations sorption by the sorbents possessing different nature can be connected with distinctions in the sorption mechanism and participation of anions in sorption process.

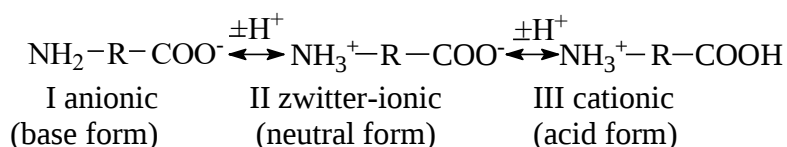
The mechanism of purely ionic exchange in the case of sorption process on cellulose can be expressed:



To express ion exchange mechanism in the system “cellulose sorbent - aqueous solution of metal salts” more correctly it is necessary to take into account participation in sorption process of anions in a water phase:



Proteins as amphoteric compounds can exist in aqueous solutions in the following forms depending on pH:

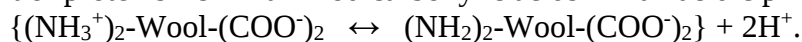


The $\text{pK}_{\text{a}(3-2)}$, $\text{pK}_{\text{a}(2-1)}$, pH values and the value of the isoelectric point (pI) of the wool fiber protein affect the ratio of forms as $\text{pK}_{\text{a}-\text{NH}_3^+} \approx 10$, $\text{pK}_{\text{a}-\text{COOH}} \approx 4$. The isoelectric point of wool keratin is shifted to acidic pH range (pH 3,4-4,5) due to the fact that acid groups predominate to some extent over the basic ones.

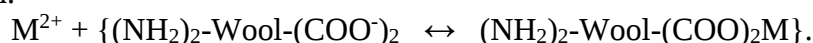
It is known that amino acids form with heavy metal ions chelated complexes. Analysis of the structures of protein complexes with metals showed that the amino acid metal complexes have an octahedral structure with two amino acid residues possessing the amino and carboxyl groups linked to the central metal atom and the free coordination sites are occupied by water. Particularly stable complexes are formed with different amino acids possessing functional groups in side chains, such as histidine, imidazole nitrogen of which forms an additional bond to the central atom.

The protein molecule is zwitter-ionic (ampholytic) which is based on the content of acidic and basic groups in the side chains and their distribution along the chains, as generally terminal amino- and carboxyl- groups contribute slightly to the total charge of the molecule. Depending on the pH of solution the protein molecules have positive (acidic region) or negative (in alkaline region) excess charge, and in both cases their hydration and solubility increase. Regardless of the sign of the charge the decisive factor determining the hydration is the difference between positive and negative charges on the protein molecule.

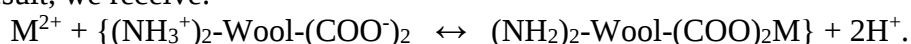
At the isoelectric point the protein molecule is a zwitter-ion, i.e. positive and negative charges in the molecule are in balance with each other and the total charge of the molecule is zero. Isoelectric point of proteins with high content of basic amino acids is located in alkaline pH region and isoelectric point of proteins rich in aminodicarboxylic acids - in an acidic pH region.



Sorption of metal cations M^{2+} by sorbent in the zwitter-ionic form proceeds via the deprotonation of $-\text{NH}_3^+$ groups and formation of chelate complexes between amino- and carboxyl groups and the central metal atom.



As a result, we receive:

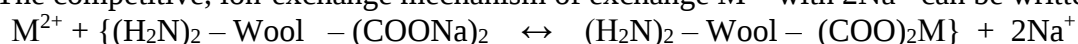


Deprotonation of $-\text{NH}_3^+$ groups requires energy consumption. This process causes endothermicity of heavy metal ions sorption onto proteins resulting to formation of strong helate complexes through the ion-exchange mechanism.

The effect of NaCl background electrolyte concentration in the concentration range of 0-1 mol/l to the metal ion distribution coefficient (K_D) from aqueous sulfate solutions with protein sorbent in $(\log K_D) - (-\log C_{\text{Na}^+})$ coordinate axes is well described by empirical linear relationship with slope $n = 2$ and correlation coefficient of 0.99. Such linear dependence proves the equivalent ion exchange mechanism ($\text{M}^{2+}/2\text{Na}^+$) in the heterophasic system " $\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 - \text{NaCl} - \text{wool keratin}$ " caused by competition between cations for sorption sites (viz., carboxyl groups of the sorbent).

At higher concentration of NaCl in aqueous solution of metal sulfate, one can see a rather significant decrease in the heavy metal ion distribution coefficient. This fact indicates replacement of metal cations from the sorbent by sodium ions (desorption process). This process can be accounted by the competitive mechanism of heavy metal ion sorption in the presence of sodium chloride. Na^+ ions occupy the sorption sites of the sorbent and displace heavy metal ions to the solution.

The competitive, ion-exchange mechanism of exchange M^{2+} with 2Na^+ can be written as:



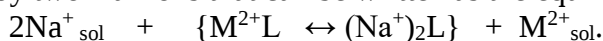
At a NaCl concentration of about 0.9 mol/l in the system, the sorption capacity of wool keratin with respect to metal ions decreases to $A \approx (1-3) \cdot 10^{-3}$ mol/kg.

The presence of NaCl imposes the least effect on the sorption of Fe^{2+} ions that evidences the stronger bonds of iron cations as compared to those of other metal cations with the sorption sites of the sorbent. The bivalent metal cations form the following series by weakening bonds with sorption sites of wool keratin: $\text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

The desorption mechanism of bivalent metals by monovalent metal salts (NaCl) can be represented as cation-cation resolution on sorption sites of the sorbent. The desorbing effect of Na^+ ions to the sorbed metal cations is due to the fact that if the solution contains ions of several metals, sorption of cations takes place on the same sorption sites and involves competition (conjugated reversible reactions and processes). This cation-cation desorption is well described by the empirical linear relationship with constant $(\log K) > 0$, while the slope (n) should express the stoichiometry of the substitution process as follows:

$$\log K_D = \log K + n (-\log C_{\text{Na}^+})$$

In the course of reversible desorption one transition metal ion (M^{2+}) is displaced into solution from the sorbent by two Na^+ ions that can be written as the equilibrium as follows:



In the coordinate axes $\log K_D - \log C_{\text{Na}^+}$ a linear dependence with $\text{tg} \alpha = 2$ is observed which corresponds to the equivalent ion exchange mechanism ($\text{M}^{2+}/2\text{Na}^+$) caused by competition between cations for sorption centers – carboxyl groups of the sorbent in the heterophase system " $\text{H}_2\text{O} - \text{CuSO}_4 - \text{NaCl} - \text{wool keratin}$ ":

This work was supported by RFBR grant no. 18-03-00221.

AMPHIPHILIC POLYMERS BASED ON HYDROXYETHYL METHACRYLATE AND ETHYLENEGLYCOL DIMETHACRYLATE MOLECULARLY IMPRINTED WITH CHOLESTEROL

Osipenko A.A.¹, Polyakova I.V.¹, Borovikova L.N.¹, Pisarev O.A.^{1,2}

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, St.Petersburg, Russia

²Department of Medical Physics, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
St.Petersburg, Russia

osipeno4kalexa@mail.ru

The accumulation of cholesterol (CS) in an organism and its level in human blood exceeding 6 mM promotes development of atherosclerosis, which is one of the main causes of morbidity and mortality in developed countries. A high level of triglycerides, very low-density lipoproteins, and low-density lipoproteins (LDLs), known as atherogenic lipoproteins, as well as a low level of antiatherogenic high-density lipoproteins, is attributed, together with cholesterol, to main atherosclerosis factors. The level of cholesterol in blood can be substantially reduced by diet and pharmacotherapy with hypolipidemic preparations (e.g., statins). However, there exists a particular category of medical cases with a homozygotic form of familial hyperlipoproteidemia or hypercholesterolemia, in which an extremely high level of cholesterol and LDLs is preserved in blood even after a special-purpose medicinal therapy. In these cases, the most efficient methods are those of efferent therapy, in which cholesterol and LDLs are selectively removed from the blood of an ill person in the extracorporeal mode. In Russia, the method of LDL-apheresis on expensive immunoaffine sorbents is the most widely used [1,2]. A possible alternative to these sorbents are those simulating the natural receptors, the so-called molecularly imprinted polymers (MIPs) synthesized in the presence of a biologically active target molecule serving as a pattern or template

[3]. Simultaneously, the development of MIPs will solve the problem of biocompatibility of hemosorbents because the contact of blood with animal antibodies serving as affine ligands in immunosorbents is unsafe for humans [4].

Molecularly imprinted polymers (MIPs) are crosslinked polymers obtained in the presence of a target molecule as a template. After the template is removed by washing, cavities with molecular recognition sites that can bind selectively to the original template are stored in the polymer networks. MIPs are highly selective to capture the target analyte as the antibody. But as artificial receptors, MIPs are easy and rapid to prepare, very stable in harsh conditions, and allow the usage of a great variety of binding/eluting conditions without the risk of losing binding activity.

The aim of our study was to prepare cholesterol-imprinted polymers (Ch-MIPs) by the bulk and emulsion copolymerization. The bulk Ch-MIPs were prepared by the Ch-imprinting in copolymerized hydroxyethyl methacrylate (HEMA) as an amphiphilic monomer and ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA) as a crosslinker in *n*-propanol. The Ch-imprinted core-shell particles were prepared by emulsion copolymerization. In this method, imprint-cavities were formed in the HEMA-EGDMA copolymer layer at the surface of nanocomposites (NCs) of selen(Se) stabilized with polyvinylpyrrolidone (PVP). An excess amount of Se/PVP-NCs in processes involving contact of comonomers and water, and then contact of water and butanol resulted in the formation of stabilized Pickering emulsions oil/water/oil. It is remarkable that the copolymerization was carried out in aqueous microdroplets in conditions close to bioseparation medium. More over, PVP made the hybrid polymer prominently amphiphilic [5].

The size and surface morphologies of the formed bulk and hybrid polymer particles were studied using the scanning electron microscopy (SEM). The block sorbents had the dense homogeneous porous structure with meso- and micropores, whereas the surface of the hybrid particles consisted of microglobules ranging from 0,5 to 1 μm crosslinked together. It is obvious that in that case, the obtained composite microparticles acquired a well-defined spherical shape indicative of a successful emulsification using Se/PVP-NCs as a Pickering stabilizer.

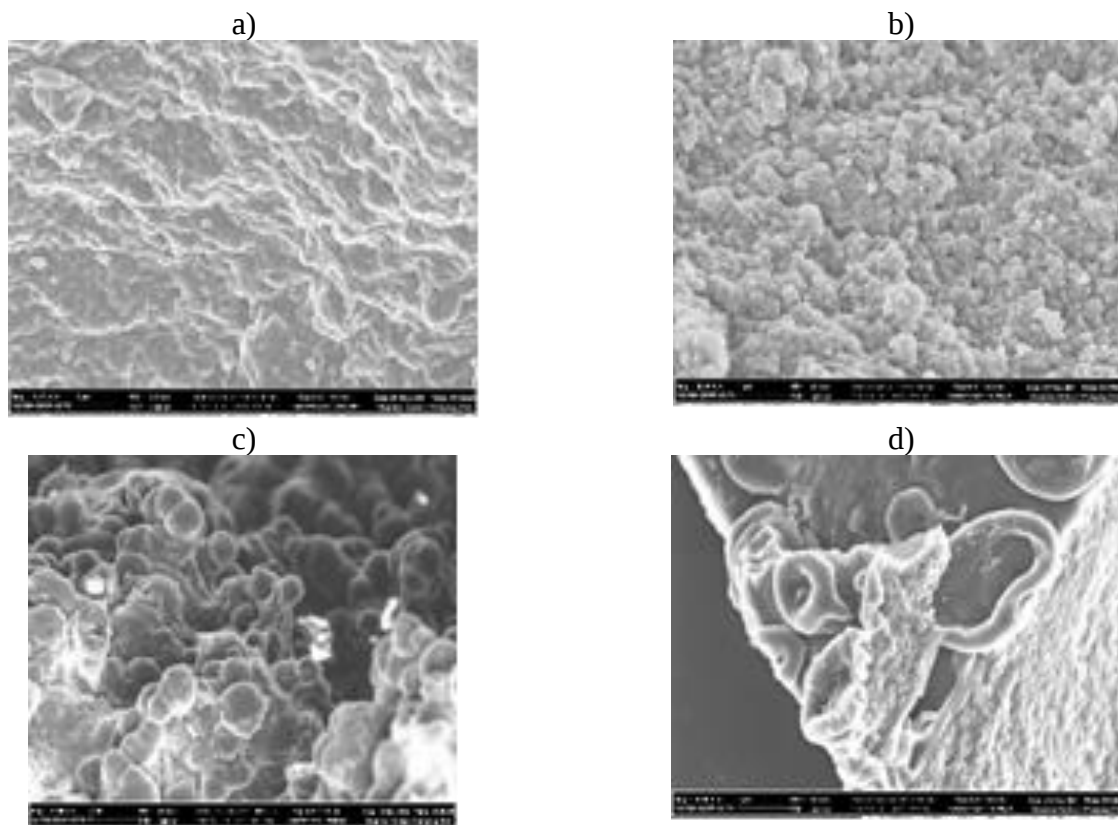


Fig. 1. SEM images of the surface of the non-imprinted HEMA-EGDMA copolymer (a); the imprinted HEMA-EGDMA (b); the non-imprinted HEMA-EGDMA@Se/PVP granulated hybrid copolymer (c); the imprinted HEMA-EGDMA@Se/PVP granulated hybrid copolymer (d).

In the process of plasma sorption *in vitro*, it was shown that the sorption selectivity increased on the Ch-imprinted polymers if compare with the corresponding non-imprinted polymers. At the same time, hydrodynamics of sorption on the hybrid polymers were better than on the bulk polymers due to more prominent amphiphilicity and narrow surface sorption layer in the hybrid networks.

REFERENCES

- [1] Seidel D., Armstrong V.W., Schuff-Werner P. // Eur. J. Clin. Invest. 1991. V. 21. N. 4, P. 375.
- [2] Whitcombe M.J., Rodriguez, M.E., Villar, P., et al. // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. N. 24. P. 7105.
- [3] Piletska, E.V., Guerreiro, A.R., Whitcombe, M.J., et al. // Macromolecules. 2009. V. 42. N. 29, P. 4921.
- [4] Altynova, E.V., Afanas'eva, O.I., Boldyrev, A.G., et al. // Efferent. Ter. 2006. V. 12. N. 4. P. 3.
- [5] Polyakova, I., Borovikova, L., Osipenko, A., Vlasova, E., Volchek, B., Pisarev, O. Surface molecularly imprinted organic-inorganic polymers having affinity sites for cholesterol // Reactive and Functional Polymers. 2016. V.109. P. 88.

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 18-33-00710).

NEW DERIVATIVES OF HYDROGENATED PYRIDO [4,3-b]INDOLES AS POTENTIAL NEUROPROTECTORS: SYNTHESIS AND BIOLOGICAL TESTING

Sharapova A.V., Blokhina S.V., Ol'khovich M.V.

Institute of Solution Chemistry of RAS, Ivanovo, Russia

avs@isc-ras.ru

Statistics of the last few years allow us to consider age-related neurodegenerative disorders, along with cardiovascular and oncological diseases, the most serious medical and social problem of developed countries. This fact makes the development and implementation of the strategy of directed synthesis of new neuroprotectors and cognitive function stimulants one of the priority problems of modern organic chemistry of drugs [1]. A considerable interest of researchers in the field of pharmacology has been lately drawn by the antihistamine drug Dimebon that has shown high therapeutic efficacy in patients with Alzheimer's disease [2]. The aim of the work was to synthesize heterocyclic derivatives of tetrahydro-1H-pyrido[4,3-b]indole with substituents of different chemical nature in the carboline fragment, to study their neurocorrection activity. Synthesis of the investigated derivatives of hydrogenated pyrido [4,3-b] indoles was carried out according to Scheme.

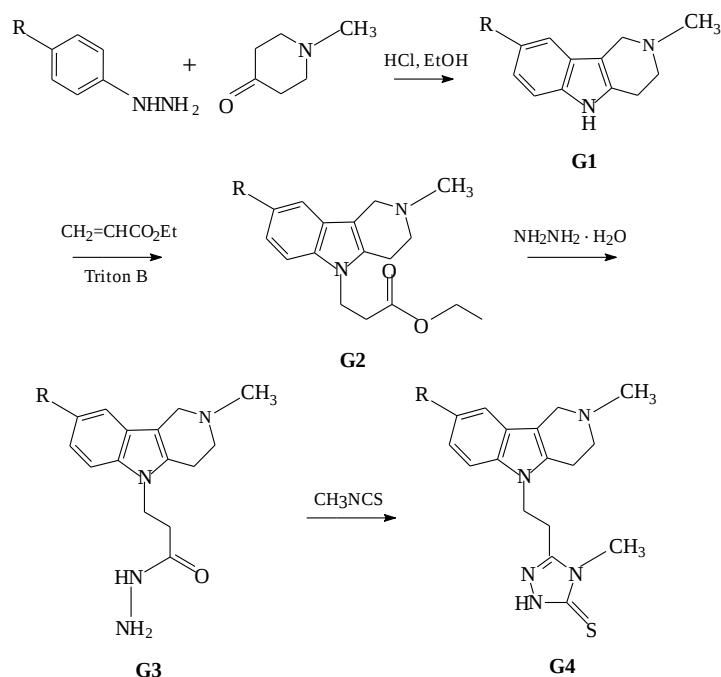
The structures of these synthesized compounds were characterized by ^1H NMR, ^{13}C NMR, MS methods and elemental analysis.

Biological activity

Determination of the effect of compounds on glutamate- induced $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake into synaptosomes of rat brain cortex was performed according to the method presented in the work [3]. The interaction between the compounds and the glutamate-dependent calcium uptake system was studied on P_2 -fraction of mitochondrial crude synaptosomes [4]. The specific $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake was estimated using the following equation:

$$\text{Percentage } ^{45}\text{Ca}^{2+} \text{ of Control} = [(Ca_4 - Ca_3) / (Ca_2 - Ca_1)] \cdot 100\%$$

where Ca_1 - $^{45}\text{Ca}^{2+}$ is the uptake for the Control (without glutamate and the tested compound), Ca_2 is the glutamate-induced $^{45}\text{Ca}^{2+}$ uptake (glutamate only), Ca_3 - $^{45}\text{Ca}^{2+}$ is the uptake in the presence of the tested compound (without glutamate), Ca_4 - $^{45}\text{Ca}^{2+}$ is the uptake in the presence of glutamate and the tested compound.



Scheme. Synthesis of 2,4-dihydro-1,2,4-triazole-3-thiones:
 R – H (**I**); –CH₃ (**II**); –OCH₃ (**III**); –F (**IV**); –Cl (**V**).

The results of studying the biological activity of the synthesized compounds are given in Figure. As these data show, the concentration dependences of the inhibitory factor have a dome shape, just like those of Dimebon.

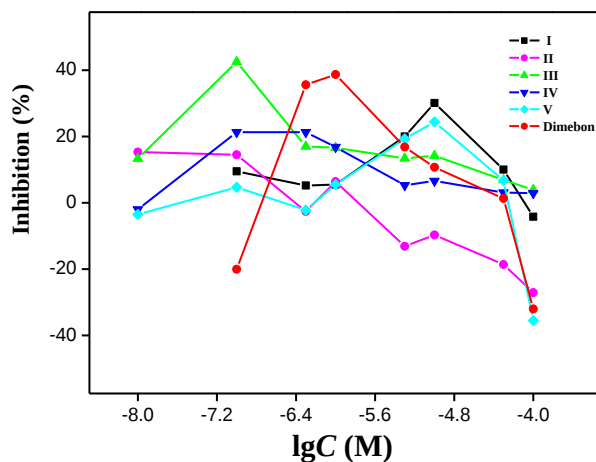


Fig. Glutamate-induced ⁴⁵Ca²⁺ uptake into synaptosomes of rat cortex at different concentrations (lgC) of compounds studied introduced into the incubation mixture of the suspension of synaptosomes.

As the obtained results show, all the studied compounds have inhibiting activity in this test. And their biological activity depends on the chemical nature of the substituent introduced into position 8 of the tetra-hydro-1H-pyrido[4,3-b]indole fragment of the molecule. The highest inhibiting activity within a wide concentration range (0.01 – 10 μM) comparable to the Dimebon action was found in compound **III** with a methoxy-substituent, which allows to recommend it for further studies. Compounds **IV** and **V** with fluorine and chlorine atoms as substituents are weak inhibitors of calcium ion uptake, and methyl-derivative **II** even potentiates the uptake at high concentrations. Besides, by comparing the inhibiting ability of compound **II** and Dimebon (Figure 1), can conclude that the biological activity of the studied compounds depends both on the substituent nature in the tetrahydro-

carboline group and on the structure of the fragment bound through an ethyl linker connected to the nitrogen atom of the pyrrole cycle.

Conclusion

The hydrogenated pyrido[4,3-b]indoles as potential drug compounds with neurocorrecting activity have been synthesized. The obtained compounds differ in the chemical nature of the substituent (H-, CH₃-, CH₃O-, F- Cl-) introduced into position 8 of the carboline fragment of the molecule. The biological tests have shown that all the studied compounds can modulate glutamate-dependent uptake of calcium ions in rat cerebral cortex synaptosomes. The compound with a methoxy-substituent has been found to have the highest inhibiting activity within a broad concentration range, which allows to recommend it as the object of further research.

REFERENCES

- [1] Chang RC-C. Advanced Understanding of Neurodegenerative Diseases. Rijeka, InTech. 2011.
- [2] Doody R.S., Gavrilova S.I., Sano M., Thomas R.G., Aisen P.S., Bachurin S.O., Seely L., Hung D. Effect of dimebon on cognition, activities of daily living, behaviour, and global function in patients with mild-to-moderate Alzheimer's disease: a randomised, double-blind, placebo-controlled study. // Lancet. 2008. 372. 207-215.
- [3] Hung D.T. et al. // Tetracyclic compounds. 2015. Patent US8999978 B2.
- [4] Gylys K.H., Fein J.A., Cole G.M. Quantitative characterization of crude synaptosomal fraction (P-2) components by flow cytometry. // J. Neurosci. Res. 2000. 15. 186-192.

This work was supported by the grant of RFBR No. 18-43-370016.

CHARACTERIZATION OF WATER-SOLUBLE MODIFIED CHITOSAN BY METHODS OF MOLECULAR HYDRODYNAMICS AND OPTICS

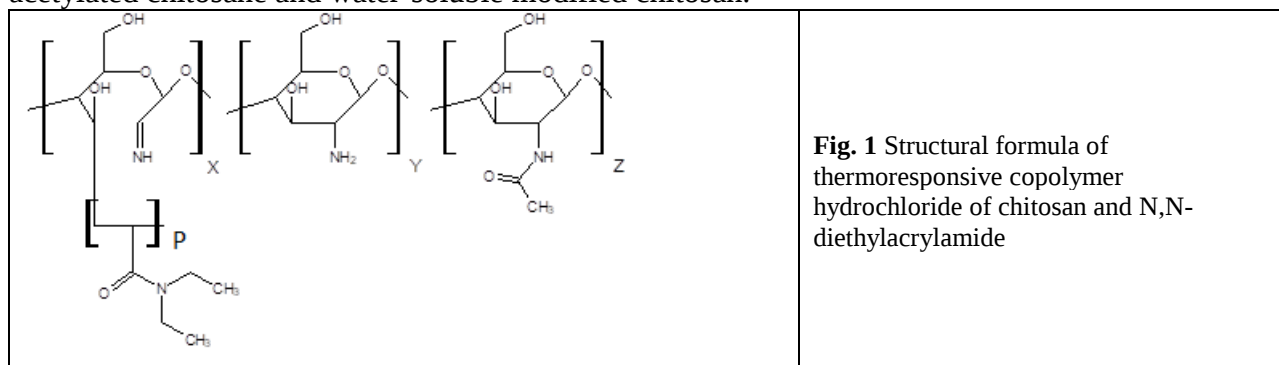
Zakharova N.V.¹, Filippov A.P.¹, Zelinskiy S.N.², Annenkov V.V.²

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

²Limnological Institute Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Irkutsk-33, Russia

Chitosan, natural and linear biopolyaminosaccharide, has received much attention as a functional biopolymer with applications in pharmaceuticals, food, cosmetics and medicines. Nevertheless, chitosan application is limited by its unsolubility in water.

The aim of this work is to investigate molar-mass, hydrodynamic characteristics of started acetylated chitosane and water-soluble modified chitosan.



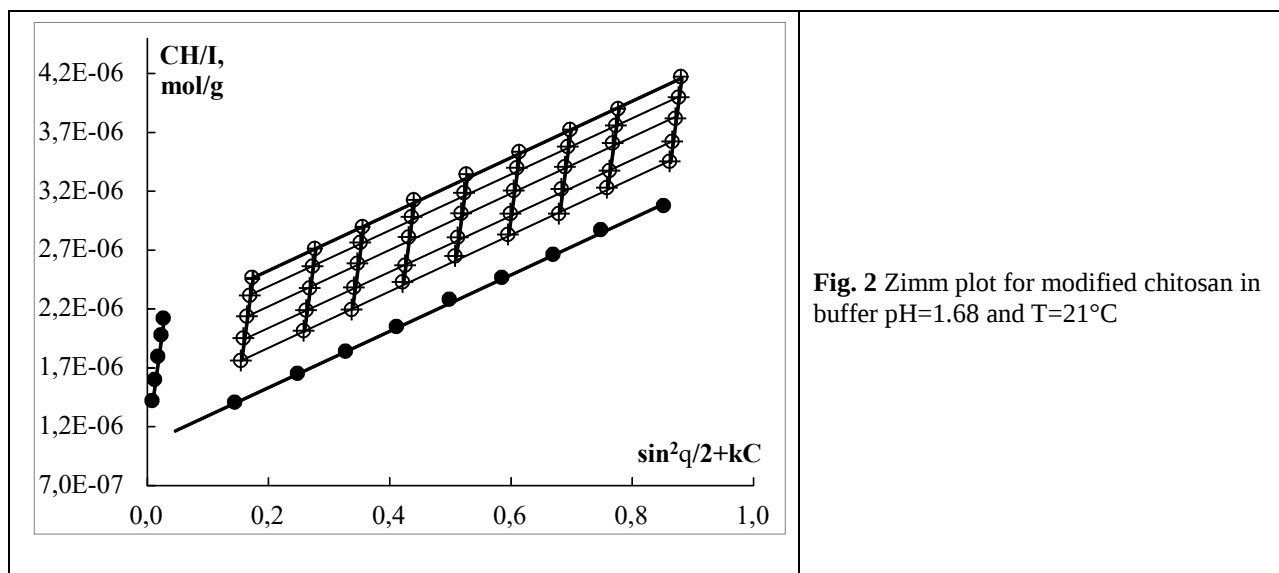


Fig. 2 Zimm plot for modified chitosan in buffer pH=1.68 and T=21°C

Solubility for modified chitosan in buffer solutions («Hanna» Instr., pH=1.68) of sample were investigated by methods of molecular hydrodynamics and optics. The values of MM, radius of gyration R_g , and second virial coefficient (A_2) were determined. Hydrodynamic radius (R_h) and intrinsic viscosity $[\eta]$ were obtained by dynamic light scattering and viscometry, respectively. Molecular weight M_w of the modified chitosan (copolymer) was calculated $M_w = 950$ kDa, of the started chitosan $M_w = 270$ kDa. Extent of polymerization of a side chain is equal P (Degree of Polymerization P) in copolymer to 30, grafting efficiency (% of grafted deacetylated units) as 11%. The modified chitosan can be used for binding of BAV, including nucleinic acids.

THERMOSENSITIVE PROPERTIES OF POLY- METHYLACRYLAMIDE IN WATER-SALT SOLUTIONS AT DIFFERENT PH AND CONCENTRATION

Zakharova N.V.¹, Filippov A.P.¹, Zelinskiy S.N.², Danilovtseva E.N.², Annenkov V.V.²

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

²Limnological Institute Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

Polymeric amines are intensively studied for application in smart systems, for example as matrices for the design of composite materials, including bioinspired substances. The aim of this work is to study the solution behavior the homopolymers of N-(3-(diethylamino)propyl)-N-methylacrylamide (poly-DEAPMAA), N-(3-(diethylamino)propyl)-N-methylmethacrylamide (poly-DEAPMMAA) and N-(3-(dipropylamino)propyl)-N-methylacrylamide (poly-DPAPMAA). The structures of polymers are given on figure 1.

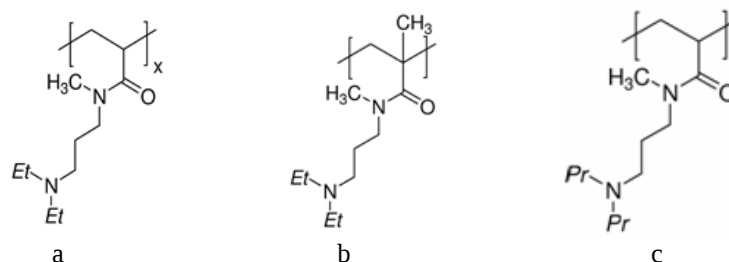


Fig. 1 Structur of poly-DEAPMAA (a), poly-DEAPMMAA (b), poly-DPAPMAA (c)

Thermal behavior of poly-DEAPMAA, poly-DEAPMMAA and poly-DPAPMAA has been studied in water-salt solutions using the light scattering and turbidimetry methods. The study was carried out in pH interval from 9 to 13 and in concentration range c from 0.03 to 3.00 g/dl.

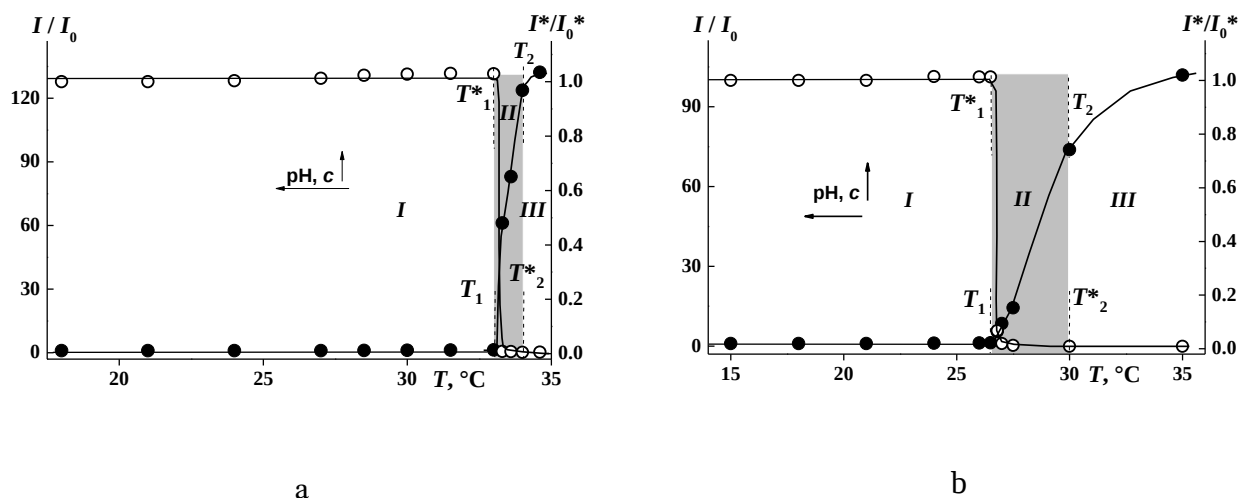


Fig. 2. Dependences of I/I_{21} and I^*/I_{21}^* on T in solutions at concentration $c = 0.99$ g/dl and pH=13 for poly-DEAPMAA (a) and poly-DEAPMMAA (b)

Increase pH and concentration causes the decrease of the both onset T_1 and finishing T_2 phase transition temperatures, and poly-DPAPMAA is insoluble at pH=13 at the room temperature. This behavior is caused by the change in the average degree of protonation of the amine groups in chain of DEAA. The phase separation temperatures (T_1 and T_2) for poly-DEAPMAA are lower, than for poly-DEAPMMAA (Fig.2)

ПАССИВАЦИИ СТАЛИ 08X18H10T В Ce(III)/Ce(IV)-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
ilyakhinaa@mail.ru

Нержавеющие стали нашли широкое применение во всех отраслях промышленности. В судостроении из нержавеющей сталей изготавливают трубопроводы и арматуру, гребные винты, крыльевые устройства, столы, шнеки, бадьи и противни морозильных установок, детали насосов для морской воды, крышки, патрубки, фланцы и другие детали котельных установок. Из двухслойной стали (углеродистая сталь, облицовочная нержавеющая сталь) производят цистерны для питьевой, дистиллированной и пресной воды. В химической промышленности из нержавеющей сталей делают аппаратуру для производства кислот, резервуары для их перевозки и хранения, детали теплообменных аппаратов, фильтров и адсорберов [1].

Нержавеющие стали и сплавы широко используются в авиастроении в качестве конструкционного материала. Расширяются масштабы применения нержавеющей сталей для медицинского инструмента, аппаратуры, оборудования текстильной и пищевой промышленности (аппаратура для переработки молока, рыбы, овощей и фруктов, котлы для варки пищи, узлы холодильных камер и т. п.) [1].

Наряду с высокой стойкостью против химической коррозии нержавеющие стали имеют существенный недостаток – они склонны к локальным видам коррозии (пит-тинговая, межкристаллитная и др.).

С целью повышения коррозионной стойкости нержавеющей сталей к локальным видам коррозии их пассивируют в агрессивных растворах, содержащих хромат-ионы (до 250 г/л) и серную (до 500 г/л) или азотную (до 300 г/л) кислоту [2,3].

Известно, что растворы хромирования весьма токсичны из-за входящих в их состав ионов шестивалентного хрома. Очевидными недостатками процесса пассивации нержавеющей сталей в кислых растворах является высокая агрессивность применяемых растворов хромирования.

В последние годы в качестве альтернативы слоям, полученным из данных растворов все большее применение находят церийсодержащие покрытия [2,4].

В связи с изложенным, настоящая работа посвящена разработке процессов пассивации нержавеющей сталей.

Предварительно в качестве объекта исследования для разработки процесса нанесения церийсодержащих защитных покрытий на нержавеющую сталь был выбран раствор, ранее разработанный для пассивации низкоуглеродистых сталей и содержащий в своем составе:

$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 10 г/л

H_2O_2 (37 %) 2,5 мл/л

Параметры процесса: pH 3-3,5; t 40°C; τ 150 с

В качестве аналога для сравнения был выбран раствор пассивации нержавеющей стали следующего состава:

CrO_3 145 г/л

H_2SO_4 140 мл/л

Параметры процесса: t 80-90°C; τ 15-20 с

Определена средняя условная скорость питтинговой коррозии нержавеющей стали до и после нанесения церийсодержащего покрытия. Установлено, что пассивация нержавеющей стали в предложенном растворе позволяет снизить условную скорость питтинговой коррозии нержавеющей стали с 3 до 2,3 г/(м²·ч). Следует обратить внимание, что по защитной способности данное покрытие значительно уступает хроматному (скорость питтинговой коррозии нержавеющей стали с хроматным покрытием составляет 1,1 г/(м²·ч)).

В настоящей работе изучено влияние концентрации нитрата церия на защитную способность получаемых покрытий (рис. 1).

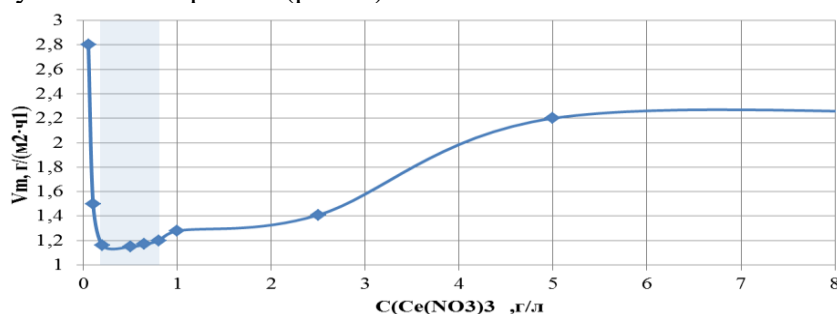


Рис 1. Средняя условная скорость питтинговой коррозии нержавеющей стали с церийсодержащим покрытием в зависимости от концентрации $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ в растворе

Установлено, что наименьшая средняя условная скорость питтинговой коррозии нержавеющей стали с церийсодержащим покрытием достигается при концентрации нитрата церия в рабочем растворе 0,2-0,7 г/л (1,15-1,19 г/(м²·ч)).

Следует отметить, что при увеличении концентрации нитрата церия выше 0,8 г/л происходит снижение защитной способности получаемого покрытия.

Проведенные эксперименты позволили определить концентрацию компонентов раствора при которой удастся получить покрытия хорошего качества с высокой защитной способностью.

Изучено влияние температуры раствора на защитную способность получаемых покрытий. Выявлено, что нагревание раствора до 70°C приводит к увеличению защитных характеристик. Таким образом, за рабочий диапазон может быть выбран интервал 70-90°C

(V_m нержавеющей стали с покрытием составляет 0,92-0,95 г/(м²·ч)).

Определена защитная способность покрытия в зависимости от продолжительности процесса его формирования. Показано, что наибольшая защитная способность церийсодержащих покрытий достигается при продолжительности процесса 360-900 с (V_m нержавеющей стали с покрытием 0,85 г/(м²·ч)).

Методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии определен состав получаемых покрытий.

Установлено, что формирующееся покрытие состоит из Fe, Ce, Cr и O. Индивидуальные спектры Fe, Cr и Ce позволили определить в виде каких соединений данные элементы присутствуют в покрытии (рис. 2).

Железо присутствует в покрытии в виде оксида Fe₂O₃ (рис. 2 а), а церий в виде смеси оксидов Ce₂O₃ и CeO₂ (рис. 2 б). Индивидуальный спектр хрома позволил определить, что хром включается в покрытие в виде оксида Cr₂O₃ (рис. 2 в). Следует отметить, что присутствующие в нержавеющей стали никель и титан в состав покрытия не включаются.

Эллипсометрическим методом была оценена толщина церийсодержащих и хроматных покрытий. Установлено, что толщина церийсодержащих покрытий составляет 190 нм, в то время как хроматных слоев 500 нм.

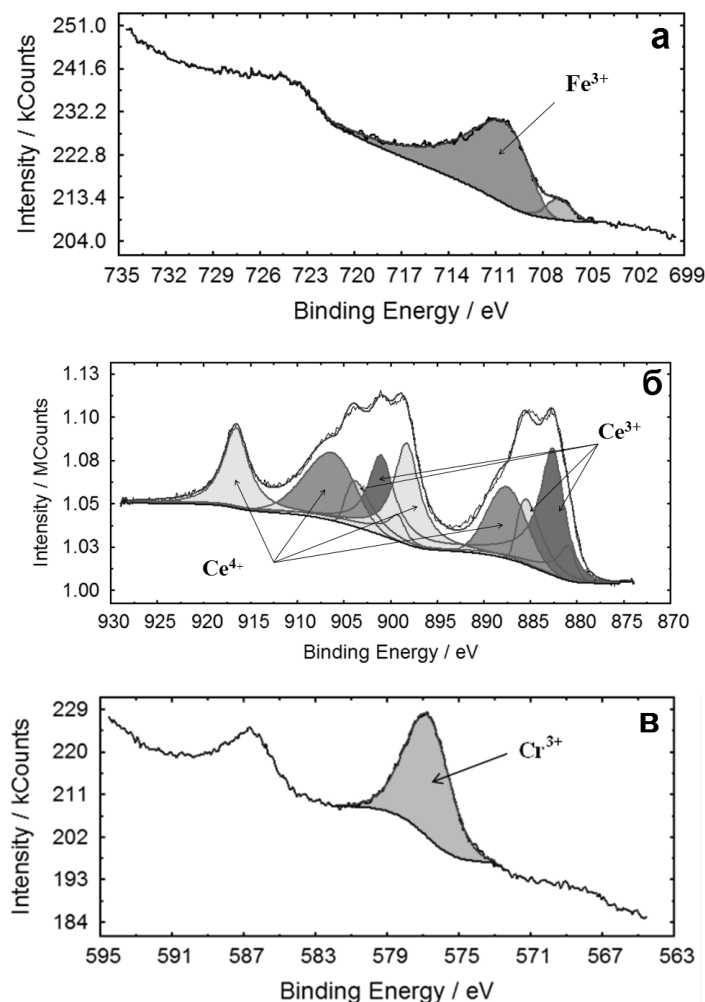


Рис 2. РФЭ спектр железа (а), церия (б) и хрома (в)

Таким образом, разработан раствор, позволяющий осаждать церийсодержащие покрытия на нержавеющую сталь 08X18Н10Т, удовлетворяющие требованиям по защитной способности к хроматным защитным покрытиям на нержавеющей стали.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Петров, В.Н. Сварка и резка нержавеющей стали. Л. : Судостроение, 1970. 287 с.
- [2] Cheng Wang, Feng Jiang, Fuhui Wang // Corrosion Science. 2004. No 46. P. 75–89.
- [3] Гальванотехника / Под редакцией А. М. Гинберга, А. Ф. Иванова, Л. Л. Кравченко. М.: Металлургия, 1987. 736 с.
- [4] Guergova D., Stoyanova E., Stoychev D., Avramova I.. et. al. // Journal of rare earths. 2015. V. 33. No. 11. P. 1212-1227.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-03-00523

КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА

Абрашов А.А., Григорян Н.С., Солопчук М.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия
abr-aleksey@yandex.ru

Производителями фосфатирующих концентратов предлагается для различных целей ряд фосфатирующих растворов для формирования аморфных и кристаллических фосфатных покрытий. В состав фосфатирующих растворов входят ионы тяжелых металлов, фосфаты, азотсодержащие и др. токсичные соединения. Сточные воды процессов фосфатирования содержат указанные загрязнения в количествах, в десятки раз превышающих санитарные нормы, и, следовательно, требуют очистки их перед сбросом. Другим недостатком процессов фосфатирования является их высокая энергоемкость, обусловленная высокими рабочими температурами процессов – 70-90°C. 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. [1-3].

Расширяющийся ассортимент лакокрасочных покрытий и новые технологии их нанесения постоянно требуют улучшения качества подготовки поверхности перед окрашиванием.

В последние годы в качестве альтернативы адгезионным фосфатным слоям в мировой практике окрашивания металлических поверхностей все большее применение находят наноструктурированные керамические титансодержащие адгезионные покрытия. Преимуществами новых технологий является их меньшая энергоемкость и технологичность по сравнению с процессами фосфатирования. Растворы для нанесения данных покрытий не требуют нагрева, не требуют такого строгого контроля параметров, просты в применении, образуют гораздо меньше шлама и более экологичны [4-7].

Настоящая работа посвящена разработке технологического процесса осаждения конверсионных титансодержащих адгезионных покрытий под ЛКП. В качестве объекта исследования выбран раствор следующего состава [5]: $\text{H}_2\text{TiF}_6 = 2$ г/л; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 = 0,5$ г/л; Параметры процесса: $t = 18-22$ °C; $\text{pH} = 4,5-5,0$; $\tau = 4-6$ мин; $t_{\text{сушки}} = 80-130$ °C.

Защитная способность покрытий оценивалась методом капли, как время (в секундах) до появления продуктов коррозии основы, с применением раствора Акимова: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - 82$ г/л; $\text{NaCl} - 33$ г/л; $\text{HCl} (0,1\text{н}) - 13$ мл/л. Толщина покрытий определялась эллипсометрически на приборе SentechSENresearch 4.0 SER 800.

Была опробована возможность улучшения защитных характеристик покрытий за счет введения в раствор таких добавок, как м-НБС, гидроксилламин серноокислый, нитрит натрия,

нитрат натрия, пероксид водорода, а также парамолибдат аммония. Установлено, что введение в раствор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ в количестве 0,1-0,3 г/л приводит к резкому повышению защитной способности в 1,5 раза. Положительных эффектов от введения других веществ не наблюдалось, более того, во всех других случаях снижалась защитная способность и ухудшался внешний вид покрытий.

Определена толщина и защитная способность покрытий в зависимости от продолжительности процесса. Установлено, что в растворе, не содержащем $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, покрытия с наибольшей толщиной (70 нм) и защитной способностью (15 с) формируются время 4-8 мин (рис. 1). Пребывание покрытия в растворе более 8 мин нежелательно, поскольку это приводит к снижению ЗСА и ухудшению внешнего вида покрытий.

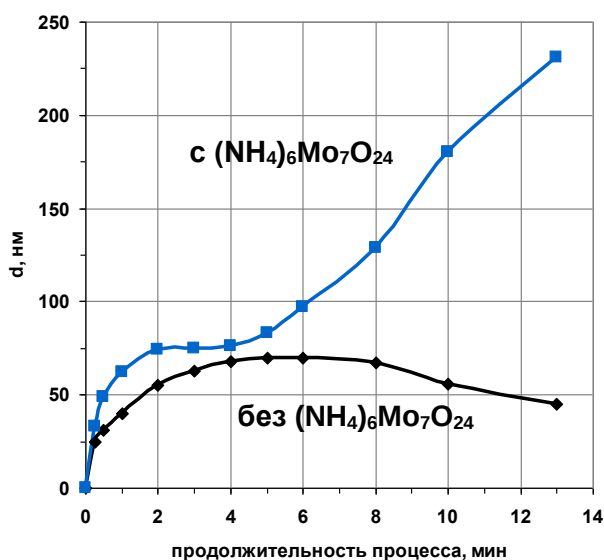


Рис 1. Зависимость толщины покрытий от продолжительности процесса

Введение в раствор парамолибдата аммония не только ускоряет процесс формирования конверсионного покрытия, но и приводит к значительному увеличению защитной способности. Слои с защитной способностью 40 с формируются в течение 2-4 мин процесса. Толщина получаемых покрытий в данном случае составляет примерно 75 нм.

Следует обратить внимание, что в присутствии парамолибдата аммония в растворе, начиная с 5-й минуты процесса, наблюдается резкое возрастание скорости формирования толщины покрытия (75 до 240 нм), что сопровождается заметным снижением защитной способности. Увеличение толщины и снижение ЗСА, по-видимому, связано с изменением структуры получаемых покрытий.

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) было установлено, что в покрытиях, сформированных в течение 5 и более минут, резко возрастает содержание Мо, и происходит растрескивание покрытий. Кроме того, происходит снижение защитной способности этих покрытий.

Было сделано предположение, что наблюдаемое возрастание молибдена в покрытии после 5-ти минут осаждения связано с включением в покрытия новых соединения молибдена. Рентгеновские фотоэлектронные спектры покрытий подтвердили эту гипотезу.

Установлено, что покрытия, сформированные за 5 минут содержат только один оксид молибдена – MoO_3 , а покрытия, сформированные за 10 мин, наряду с оксидом молибдена (VI) содержат оксид молибдена (V) – Mo_2O_5 .

Были проведены циклические коррозионные испытания (ASTM B117) окрашенных полиэфирной порошковой краской стальных образцов с адгезионным Ti,Mo-содержащим покрытием в сравнении с другими адгезионными покрытиями. Следует отметить, что Ti, Mo-содержащие покрытия имеют наименьшую толщину в сравнении с другими покрытиями.

Испытания показали, что, сформированные в оптимальных условиях Ti,Mo-

содержащие покрытия по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этих случаях не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Эти покрытия по защитным характеристикам не уступают кристаллическим и аморфным фосфатным покрытиям.

Была исследована прочность сцепления ЛКП с основной в зависимости от продолжительности процесса формирования адгезионного слоя и концентрации парамолибдата аммония в растворе. Кроме того определялось снижение адгезии ЛКП после коррозионных испытаний в камере соляного тумана. Установлено, что при оптимальных условиях (время осаждения покрытий – 3 мин, концентрация $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ – 0,3 г/л) покрытие проявляет самую высокую прочность сцепления – 5,5 МПа, а также, минимальное снижение адгезии после коррозионных испытаний (30 %). Покрытия, формирующиеся за 10 минут и дольше, характеризуются наименьшими показателями адгезии.

Таким образом, разработан раствор, позволяющий осаждать конверсионные наноразмерные Ti,Mo-содержащие покрытия, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым к адгезионным слоям под лакокрасочные покрытия

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Н.С., Акимова Е.Ф., Ваграмян Т.А. Фосфатирование: учеб. пособие. М.: Глобус. 2008. 144 с.
- [2] T.S.N. Sankara Narayanan // Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No. 9. P. 134-152
- [3] Mazurova D.V., Grigoryan N.S., Abrashov A.A., Vagramyan T.A. et. al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2009. Vol. 45. No. 7. P. 838-842.
- [4] I. Milosev, G. S. Frankel // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165. No. 3. P. C127-C144.
- [5] Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Колесников А.В. и др. // Стекло и керамика. 2014. № 11. С. 17-21.
- [6] H. Eivaz Mohammadloo, A.A Sarabi // Applied Surface Science. 2016. No. 387. P. 252-259.
- [7] H. Eivaz Mohammadloo, A.A Sarabi // Progress in Organic Coatings. 2016. No. 101. P. 391-399.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00440

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДЕНДРИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

Балмасова О.В., Королев В.В., Рамазанова А.Г., Груздев М.С.

Институт химии растворов Российской академии наук, Иваново, Россия

ovb@isc-ras.ru

Магнитные материалы, в частности молекулярные магнетики, привлекают внимание исследователей не одно десятилетие, а создание спин-переходных систем с контролируемыми физическими свойствами за счет внешних воздействий (свет, температура, давление, магнитное поле) – одно из важнейших направлений современной химии. Наиболее изученными среди таких систем являются дендримерные макромолекулы с ионами металлов (Fe(II), Fe(III), Co(II), Mn(III) и Cr(III)). В результате проведенных исследований важное место среди молекулярных магнетиков заняли комплексы оснований Шиффа (d^5 электронной конфигурации) как наиболее устойчивые спин-переменные системы [1]. Благодаря своей биологической активности комплексы железа(III) с основаниями Шиффа играют важную роль в медицине, в качестве моделей железосодержащих энзимов в координационной химии.

Определенный интерес представляют работы направленные на определении типов лигандов, которые склонны к образованию металлокомплексов с магнитными свойствами.

В представленной работе впервые было проведено экспериментальное исследование магнитотепловых свойств бисхелатных комплексов железа(III) на основе азометина 4,4'-додецилоксибензоилоксибензоил-4-салицилиден-2-аминопиридина (комплексы: **1**- $C_{76}H_{82}N_4O_{12}Fe \cdot NO_3$, **2**- $C_{76}H_{82}N_4O_{12}Fe \cdot PF_6$, **3**- $C_{76}H_{82}N_4O_{12}Fe \cdot BF_4$) (рис.1).

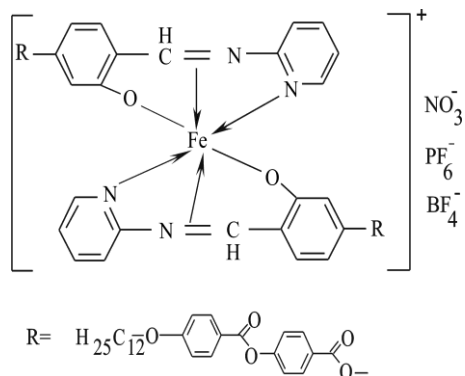


Рис. 1. Молекулярная структура комплексов.

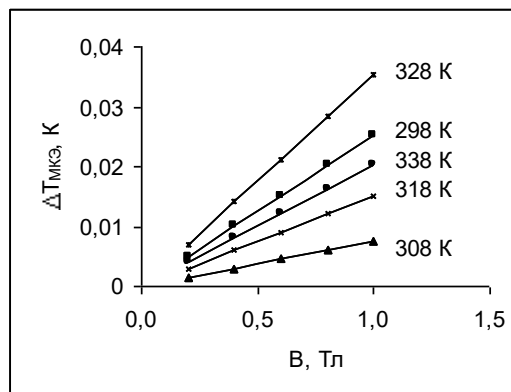


Рис. 2. Полевая зависимость магнитокалорического эффекта комплекса 3 от величины индукции магнитного поля при различных температурах.

Калориметрическим методом в магнитных полях от 0 до 1.0 Тл и в диапазоне температур 278 ÷ 320К была определена удельная теплоемкость и магнитокалорический эффект (МКЭ) изучаемых комплексов. МКЭ наблюдается в магнитных материалах при воздействии внешнего магнитного поля. При таком воздействии происходит изменение магнитного состояния вещества, которое сопровождается изменением температуры в адиабатических условиях. Экспериментально полученные значения МКЭ комплексов положительны при включении магнитного поля и с увеличением поля линейно растут (рис. 2 для комплекса 3, для комплексов 1 и 2 зависимости аналогичны и здесь не приведены). Впервые были получены температурные зависимости МКЭ дендримерных комплексов железа(III) с основаниями Шиффа. Для всех изученных образцов показано наличие экстремальной температурной зависимости МКЭ в интервале температур 300÷350К в результате магнитного фазового перехода. Проводя анализ результатов поляризационной термомикроскопии и микрокалориметрии наблюдается корреляция магнитного фазового перехода наряду с термотропным мезоморфизмом (рис. 3-5).

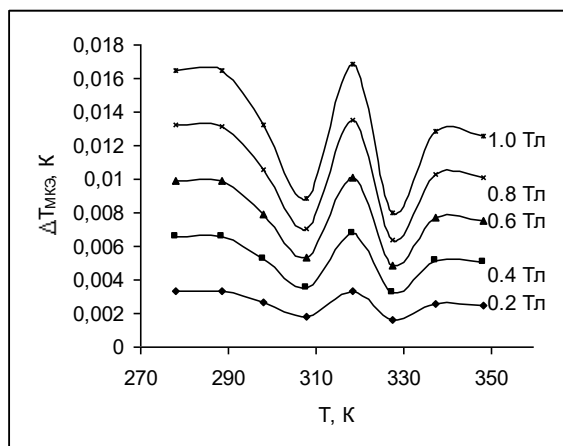


Рис. 3. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта комплекса 1 при различных магнитных полях

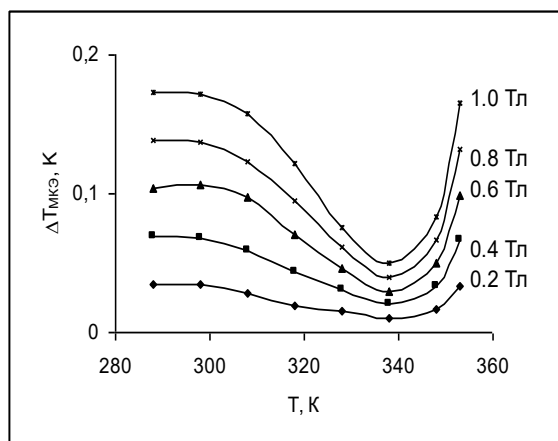


Рис. 4. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта комплекса 2 при различных магнитных полях

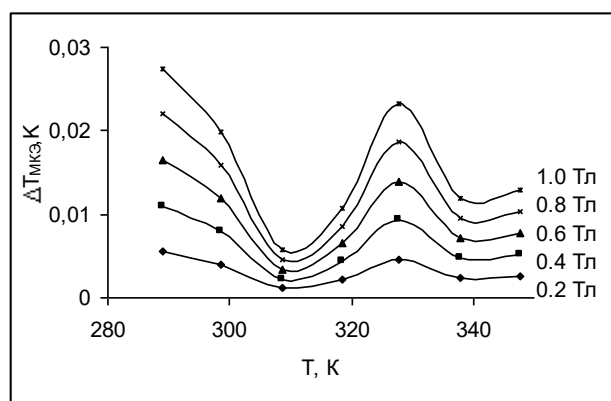


Рис. 5. Температурная зависимость магнитокалорического эффекта комплекса **3** при различных магнитных полях

По данным термомикроскопии комплекс **2** с противоионом PF_6^- показывает фазовый переход кристалл – мезотроп при 339К, затем при 370К наблюдается переход в смектическую структуру с последующим переходом в изотроп при 410К (табл.1).

Таблица. Термотропный мезоморфизм комплексов 1–3.

Соединение		Термотропный мезоморфизм
номер	противоион	
1	NO_3^-	(Mes ₁) (Mes ₂) Cr → 331–365 → 377 → 412 → (Iso)
2	PF_6^-	(Mes) (Sm) Cr → 339–356 → 360 → 413 → (Iso)
3	BF_4^-	(Mes) (N) Cr → 305–370 → 411 → 425 → (Iso)

По результатам микрокалориметрии у комплекса **2** наблюдается возможный магнитный фазовый переход в интервале 330 ÷ 350К с минимумом при 338К (рис.4). Аналогичные корреляции присущи комплексам с противоионами NO_3^- и BF_4^- (рис.3, 5), однако вид зависимости МКЭ от температуры имеет более сложный характер. Комплекс с противоионом BF_4^- (**3**) образует негеометрическую текстуру при температуре 370К с дальнейшим переходом в нематик около 411К. Полная деструкция образца начинается около 425К. Предполагаемый же магнитный фазовый переход наблюдается при температуре ниже фазового перехода кристалл – мезотроп при 308К.

Сложный характер зависимости МКЭ от температуры, вероятно, говорит о ступенчатом магнитном фазовом переходе в подрешетке комплексов [2]. В заключение необходимо отметить, что метод микрокалориметрии позволяет определить наличие или отсутствие магнитного фазового перехода в молекулярных магнетиках.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Binnemans K., Galyametdinov Y.G., R. Van Deun, et. al. //J. Am. Chem. Soc. 2000. 122. P. 4335-4344.
- [2] Spiering H., Kohlhaas T., Romstedt H. et. al. Correlations of the distribution of spin states in spin crossover compounds // Coord.Chem.Rev. 1999. Vol. 190-192. P. 629-647.

Работа выполнена в ИХР РАН в рамках Государственного задания, проект "Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокмпозитов" (тема плана № 0092-2017-0003). Работа выполнена при частичной помощи научного оборудования «Верхневолжского центра коллективного пользования физико-химических исследований» и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-03-00578-а и 18-43-370022-р-а).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ХЛОРА

Барбин Н.М.¹, Барбина Т.М.²

¹Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург, Россия

²Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

NMBarbin@mail.ru

Хлор высокой чистоты необходим для получения кварцевого оптического волокна. Для подобных технологий содержание примесей в хлоре должно составлять не более (мас. %): переходных металлов – $1 \cdot 10^{-6}$, воды – $1 \cdot 10^{-5}$, водорода – $1 \cdot 10^{-5}$. Содержание пылевидных частиц размером 0,04 мкм – не более 200 частиц/л.

Высокоочищенный хлор можно получать электролизом хлорида свинца в эквимольном расплаве NaCl – KCl. Основные реакции:

на аноде $2\text{Cl}^- - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cl}_2$,

на катоде $\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}$.

Табелевский коэффициент для реакции выделения хлора в эквимольном расплаве NaCl – KCl при 750° С составляет 92 – 112 мВ, ток обмена по лимитирующей стадии анодного процесса 10 – 30 мА/см². Это позволяет проводить процесс электролиза при получении хлора при анодной плотности тока около 1 А/см² в 0,1 – 0,2 В. Напряжение разложения расплава хлорида свинца при температуре 400 – 500 ° С составляет 1,2 – 1,3 В.

В качестве материала анода используют киноуголь или спектрально чистый графит. Из-за наличия оксидсодержащих примесей в расплаве, абсорбированного кислорода и воды в графите, попадания воздуха в электролизер электроды подгорают с течением времени.

Чтобы снизить испарение хлорида свинца и примесей соединений переходных металлов, что может привести к загрязнению хлора пылевидными частицами, целесообразно использовать эквимольную смесь NaCl – KCl с PbCl₂. Хлориды натрия и калия образуют с хлоридами свинца и переходных металлов комплексы и способствуют уменьшению испарения солей в ходе электролиза. Летучесть хлорида свинца над расплавленным PbCl₂ составляет около 38 мм рт. ст. при 510 ° С, а над расплавами NaCl – KCl – PbCl₂, содержащими 48 – 79 мол. % PbCl₂, при той же температуре она составит 0,10 – 0,05 мм рт.ст. Следовательно, испарение хлорида свинца понизится примерно в десятки раз. Аналогичный эффект понижения парциального давления будет достигнут и для примесей соединений переходных металлов.

Электролизер для получения хлора состоял из кварцевой пробирки длиной 50 см и диаметром 8 см. Пробирка закрывалась фторопластовой пробкой с резиновым уплотнением. В пробке с помощью резинового уплотнения была закреплена стеклоуглеродная труба (СУ – 2500) диаметром 4,5 см, служащая анодом. На дно пробирки помещали около 400 г металлического свинца чистотой 99,99 %, сверху засыпали 1000 г электролита состава PbCl₂(79 мол.%) – NaCl – KCl. Пробирку помещали в селитровую печь сопротивления и нагревали до температуры 500 ° С. Температура в печи поддерживалась с точностью ± 2 ° С терморегулятором Р–25.32. После расплавления свинца и соли в расплавленный свинец опускали токоподвод. Затем в расплавленную соль опускали стеклоуглеродную трубку. Расплавленный металлический свинец служил катодом. Токоподвод к нему был сделан из железной проволоки диаметром 5 мм (так как железо не дает со свинцом сплавов), которую от взаимодействия с расплавленной солью защищала кварцевая трубка. Расстояние между жидким свинцом и нижним краем стеклоуглеродной трубы составляло 4 см.

Рекомендуемая плотность тока: анодная – 0,2-1 А/см², катодная – 0,5-1 А/см². Суммарный ток электролиза при производстве 1 моля Cl₂ в час в единичном агрегате составлял 55 – 60 А.

Расходным материалом в процессе электролиза является в основном хлорид свинца. Его расход в расчете на 1 моль хлора составляет 280 – 300 г при выходе по току 95 – 100 %. В результате приращение катодного свинца составляет 205 – 210 г. Количество наплавляемого в ячейке электролита (мол. доли) 0,2 (NaCl – KCl) – 0,8 PbCl₂ должно быть достаточным, чтобы к концу электролиза мольная доля хлорида свинца не упала ниже 0,5 из-за опасности повышения температуры ликвидуса солевой смеси и ее замерзания при установленной рабочей температуре.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ В ВИДИМОМ СВЕТЕ ДИОКСИД ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫЙ НИКЕЛЕМ В NaOH ИЛИ NH₄OH

Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, Апатиты, Россия
belikov@chemy.kolasc.net.ru

Эффективное использование солнечной энергии в фотокаталитических процессах разрушения органических загрязнений известным фотокатализатором TiO₂ связано с созданием на его базе оксидных композитов с шириной запрещенной зоны (ШЗЗ) менее 3.1 эВ, что осуществляется легированием его иновалентным катионам, в частности Ni²⁺.

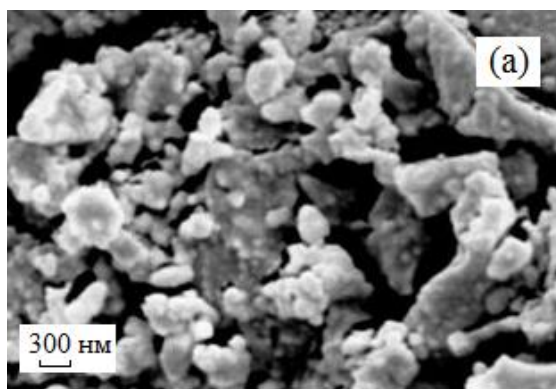
В работе представлены результаты исследования физико-химических и фотокаталитической активности (ФКА) продуктов легирования диоксида титана никелем в процессе совместного щелочного гидролиза хлоридов Ti и Ni в различных щелочных средах NH₄OH или NaOH с последующей термообработкой осадков аналогично [1-3]. Исследования направлены на разработку доступных фотокатализаторов (ФК), активных в видимом свете при $\lambda \geq 420$ нм.

Продукты синтеза охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрии, а также методами РФА и SEM-микроскопии. ФКА образцов оценивали фотоколориметрически по степени обесцвечивания ферроина.

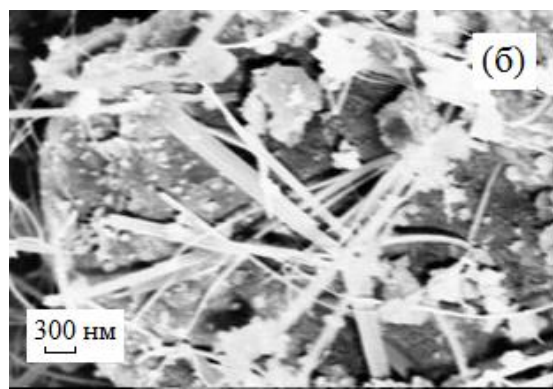
Гидролитическое легирование диоксида титана Ni в аммиачной воде осложнено образованием растворимого дихлоргексааммина никеля, что ограничивает допирование до 2 мас.% Ni, в то время как использование NaOH расширяет интервал введения Ni в оксид до 40 мас.%. При этом продукты аммиачного гидролиза представляют собой нанодисперсные порошки, с последовательными фазовыми переходами при термообработке: аморфная, анатаз, рутил с NiTiO₃ (рис. 1а, таблица). Для гидролиза в NaOH характерно образование протяженных микроразмерных кристаллов титанатов натрия разнообразного состава вроде Na_{0.5}Ti₂O₄ и Na_{0.57}Ti₂O₄, а также Na_{0.79}Ni_{0.8}Ti_{1.2}O₄ (рис. 1б, таблица), особенно при содержании менее 30% Ni, когда содержание Na в продукте колеблется на уровне 5÷10 мас.% Na.

С введением более 30% Ni содержание Na в легированном образце диоксида титана снижается до 0.16%, а фазовые переходы все более представлены кристаллизацией из аморфной матрицы оксидов NiO, NiTiO₃, Ni₃TiO₅.

ФКА синтезированных образцов имеет сложный характер, что вероятно определяется многообразием состояний полифазных структур (таблица). Оптимальные составы синтезированных композитов проявляют более высокую ФКА относительно чистого TiO₂ аналогичного генезиса и коммерческого P25 (Degussa), особенно, при облучении светом с $\lambda \geq 420$ нм, что соответствует снижению ШЗЗ до 2.96 эВ.



РФА: анатаз, рутил, NiTiO_3 ; БЭТ: $36 \text{ м}^2/\text{г}$



РФА: $\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$; БЭТ: $1.38 \text{ м}^2/\text{г}$

Рис. 1. РЭМ-микрофотография поверхности частиц диоксида титана, легированного Ni, в процессе совместного гидролиза TiCl_4 и NiCl_2 в NH_4OH (а) или в NaOH (б)

Таблица. Зависимость ФКА (Е, %) Ni-легированных образцов диоксида титана по ферроину при облучении видимым светом, $\lambda \geq 420 \text{ нм}$, от содержания Ni, температуры термообработки, фазового состава, удельной поверхности (S) и дисперсности (d).

Ni, мас. %	t, °C	РФА	S, $\text{м}^2/\text{г}$	d, нм	Е, %
0	400	анатаз	155	9.9	58
0	P25	86% анатаз, 14% рутил	48	29.5	36
Исходная среда Ti-NH ₄ -O-Ni					
2	80	аморфная	303	7.6	79
	400	анатаз	163	9.4	79
	600	анатаз, следы рутила, сл. NiTiO_3	48	30	76
	800	рутил, следы NiTiO_3	4.2	340	20
Исходная среда Ti-Na-O-Ni					
1	80	аморфная	0.006	400 000	61
	400	аморфная	0.88	2 600	31
	600	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	1.72	700	35
	800	$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	0.74	1 600	45
5	80	аморфная	0.017	135 750	71
	400	аморфная	0.75	3 100	49
	600	$\text{Na}_{0.57}\text{Ti}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Ti}_7\text{O}_{15}$	1.38	870	41
10	80	аморфная	0.32	10 500	58
	400	аморфная	0.72	3 200	34
	600	NiTiO_3 , NiO	3.17	380	66
	800	$\text{Na}_{0.79}\text{Ni}_{0.8}\text{Ti}_{1.2}\text{O}_4$, $\text{Na}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_4$, NiO	1.83	656	37
20	80	аморфная	0.26	8 880	60
	400	аморфная	21.1	110	51
	600	NiO, NiTiO_3	9.43	127	61
	800	NiO, NiTiO_3 , Ni_3TiO_5	3.15	380	38
40	80	аморфная	268	8.6	75
	400	аморфная	260	8.9	73
	600	NiO, NiTiO_3	22	55	72
	800	NiO, NiTiO_3	7.44	160	39

Некоторые составы синтезированных ФК демонстрируют и достаточную устойчивость фотокаталитических характеристик при повторном использовании (рис.2). При этом наблюдается некоторое преимущество ФК, полученных в щелочной среде Ti-NH₄-O-Ni и содержащих до 2 мас. % Ni. Повышение его содержание в композите, осуществляемое в натриевой щелочи в исследованной области его фотокаталитических свойств не обнаруживает явных преимуществ.

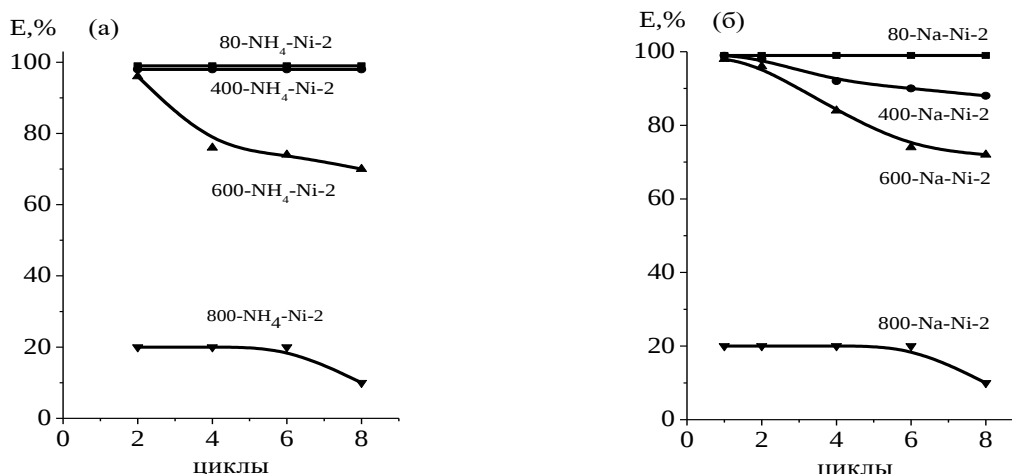


Рис. 2. Температурная (цифры в маркировке от 80 до 800 °С) зависимость ФКА (E, %) Ni-легированных (2% Ni) образцов диоксида титана в NH₄OH (а) или в NaOH (б) в циклических процессах разрушения ферроина при облучении видимым светом, $\lambda \geq 420$ нм

Таким образом, разработаны условия синтеза полифазных мезопористых фотокаталитически активных композитов на основе оксидов титана(IV) и никеля(II) в щелочных растворах NH₄OH или NaOH с определенными физико-химическими свойствами.

Особенностью продуктов синтеза в системе Ti–Na–O–Ni является формирование двух основных типов кристаллических структур, включающих разновалентные катионы, в условных системах Ti–O–Na и Ti–O–Ni. Следует заметить также в ряде случаев образование нестехиометрических соединений, свидетельствующих о наличии наряду с Ti⁴⁺ и Ti³⁺, увеличивающие электронные вакансии, тем самым усиливающих полупроводниковые свойства композита.

Особенностью продуктов синтеза является большое разнообразие микро- и нанокомпозитов различного состава, фотокаталитическая активность некоторых из них превышает ФКА промышленного диоксида титана P25 фирмы Degussa, проявляя сенсibilизацию в область видимого света с $\lambda \geq 420$ нм.

Полученные результаты могут быть полезны для разработки высокоэффективных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. // Патент 2435733 РФ, 2011.
- [2] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. // ДАН. 2012. Т. 447. № 5. С.523-526.
- [3] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. // НМ. 2015. Т.51. № 6. С.597-608.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-48-510350.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ «IN SITU»/ «EX SITU» ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ И ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА

Гладких Н.А., Рыбкина А.А., Максеева Л.Б., Петрунин М.А., Маршаков А.И.
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН, Москва, Россия
fuchsia32@bk.ru

Эффективным способом снижения коррозионной опасности при эксплуатации подземных магистральных нефте- и газопроводов является одновременное применение электрохимической защиты (ЭХЗ) и полимерных покрытий [1]. Считается, что трубопровод эффективно защищен, если нижний предел защитного потенциала составляет -1050 мВ (м.с.э.) [2]. Наличие различных видов блуждающих токов не всегда позволяет поддерживать безопасный уровень ЭХЗ[3]. Результатом реализации такой ситуации является возникновение и развитие локальных коррозионных поражений (питтингов), которые могут инициировать такой опасный вид коррозионного разрушения как коррозионное растрескивание под напряжением (КРН). Ранее было высказано предположение, что условиями, приводящими к локальной коррозии трубной стали в грунтовых электролитах, является чередование периодов достаточно продолжительной (несколько часов) катодной и кратковременной (несколько минут) анодной поляризации металла. В катодный период поляризации происходит наводороживание металла и появление очагов высокого давления водорода на межфазной границе «включение - матрица»; в анодный период поляризации происходит растворение наводороженного металла вокруг неметаллического включения и образование питтинга[4].

Цель настоящей работы - изучение кинетики дефектообразования на трубных сталях класса X70 (марки «ХТЗ» и «MANNESMAN») в смеси 0,1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +0,4 М H_3BO_3 (рН = 6.7) + 0,1 М NaCl с добавкой промотора наводороживания железа (10^{-2} М $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$) при потенциалах свободной коррозии и в условиях потенциостатического циклического импульса (ЦПИ) [5]. Электрохимический метод представляет собой ступень потенциала: $E_{\text{кат}} = -1200$ мВ продолжительностью $\tau_{\text{кат}} = 60$ мин и $E_{\text{анод}} = -500$ $\tau_{\text{ан}} = 3$ мин. Количество циклов в опыте = 72. Циклирование ступени потенциала осуществляли с помощью потенциостата ИРС Рго – MF. Все потенциалы даны относительно х.с.э.. За происходящими процессами на поверхности рабочего электрода наблюдали с использованием оптического микроскопа БИОМЕД ПР-3. После эксперимента, полученные изображения обрабатывались в графическом редакторе[6].

Ранее [7] было отмечено появление питтингообразных дефектов в области потенциалов катодной защиты подземных сооружений. В настоящей работе изучен начальный период возникновения и роста дефектов на трубных сталях в присутствии промотора наводороживания при чередовании катодной и анодной поляризации. На рис. 1 представлены значения средней площади дефекта, рассчитанные из фотографий, полученных с использованием «In situ» микроскопии.

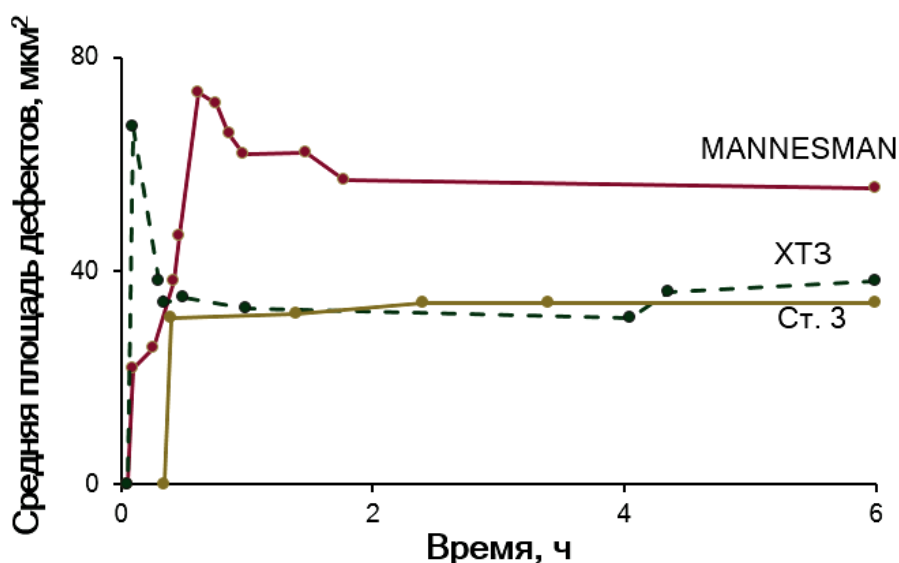


Рис. 1 Зависимость средней площади дефектов от времени в растворе 0,1 М $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +0,4 М H_3BO_3 + 0,1 М NaCl + 10^{-2} М $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (рН 6,7)

Использование “Ex situ” микроскопии (рис. 2) позволило оценить плотность заполнения поверхности дефектами ($\rho_{\text{деф}}$) и их реальные геометрические размеры (средний диаметр дефекта $D_{\text{ср}}$). Полученные результаты представлены в табл. 1.

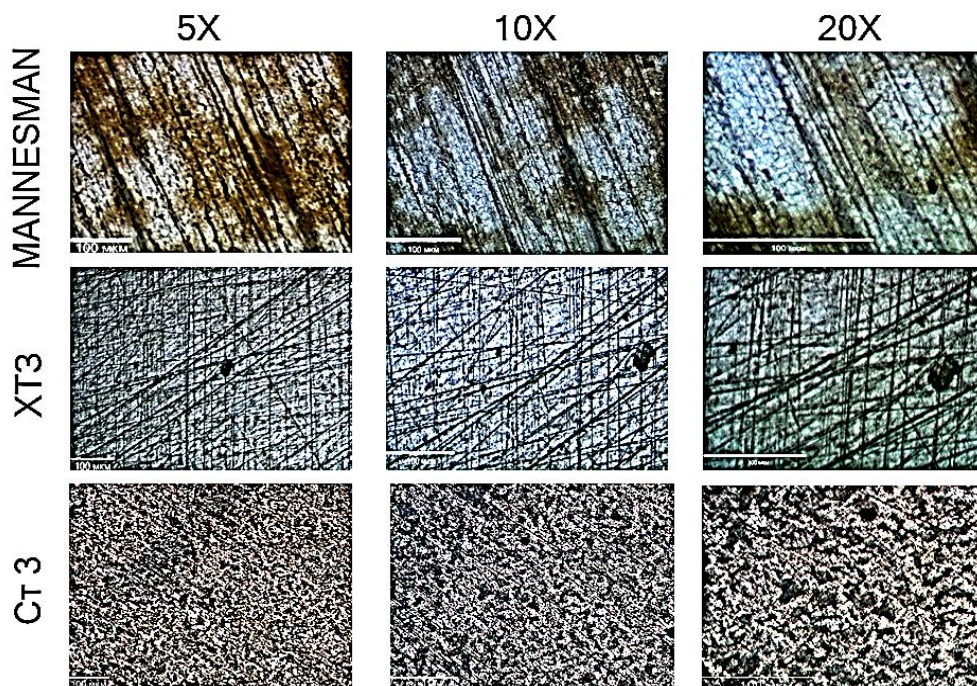


Рис. 2 «Ex situ» фотографии (ЦПИ, N = 72)

Таблица 1. Значения плотности заполнения поверхности дефектами и среднего диаметра питтинга на сталях в растворе $0,1 \text{ M Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 0,4 \text{ M H}_3\text{BO}_3 + 0,1 \text{ M NaCl} + 10^{-2} \text{ M CH}_4\text{N}_2\text{S}$ (pH 6,7) в условиях свободной коррозии и при циклического потенциостатического импульса.

Условия выдержки образца	MANNESMAN		ХТЗ		Ст 3	
	$\rho_{\text{деф}}$, шт/мм ²	$D_{\text{ср}}$, мкм	$\rho_{\text{деф}}$, шт/мм ²	$D_{\text{ср}}$, мкм	$\rho_{\text{деф}}$, шт/мм ²	$D_{\text{ср}}$, мкм
$E_{\text{кор}}(-620 \div -640 \text{ мВ})$	2,75	29	2,3	36	4,6	30
ЦПИ (N = 72)	3,5	16	6,5	10	3,3	18

Из табл. 1 видно, что переменная поляризации на трубных сталях проявляется следующим образом: происходит увеличение плотности заполнения поверхности дефектами в 1,5 – 2 раза, по сравнению с потенциалом свободной коррозии. При этом наблюдается уменьшение размеров индивидуального дефекта. С помощью металлографического микроскопа Neophot-2 определили глубину питтингов. Она одинакова для обеих марок трубной стали и составляет $\approx \frac{1}{2}$ диаметра питтинга, что свидетельствует о сферической форме растущего дефекта. Согласно литературным данным [8], именно такие могут быть концентраторами напряжений, следовательно, и инициаторами КРН.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ying Huo and Mike Yongjun Tan. Localised corrosion of cathodically protected pipeline steel under the effects of cyclic potential transients. // Corrosion Engineering Science and Technology. 2018. No. 4. P. 5.
- [2] ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные.
- [3] Притула В.А. Катодная защита от коррозии. М: Госэнергоиздат, 1962. С. 9 – 12, 77 – 87.
- [4] А.И. Маршаков, А.А. Рыбкина, М.А. Малеева, А.А. Рыбкин Влияние атомарного водорода на кинетику пассивации железа в нейтральных растворах // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2014. Т.50. № 3. С. 297-304.

- [5] А.А.Рыбкина, М.А. Малеева, А.И.Маршаков Применение импульсного метода измерения импеданса железа в кислых ингибированных средах. // Коррозия: материалы, защита. 2006. №. 10. С.43-47.
- [6] Н.А.Гладких, М.А.Петрунин, М.А.Малеева, М.Р.Еникеев. Изучение начальных стадий локального растворения углеродистой стали в хлоридном растворе. // Коррозия: материалы, защита 2016. №. 6. С.17-22.
- [7] Гладких Н.А., Максаева Л.Б., Малеева М.А., Петрунин М.А. Формирование условий локального растворения углеродистой стали при постоянно действующей катодной поляризации. «Новые функциональные материалы и высокие технологии» V Международная научная конференция, Тиват, Черногория, 25-29 сентября 2017г.: тезисы докладов. С. 74-76.
- [8] Van Bonen G., Chen W., Rogge R. The role of residual stress in neutral pH stress corrosion cracking of pipeline steels. Part I: Pitting and cracking occurrence. // Acta Materialia. 2007. № 55. PP. 33 – 37.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 16-08-00445, 17-03-00232

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАТИОАРСЕНАТА МЕДИ(I) ГИДРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Гусейнов Г.М.

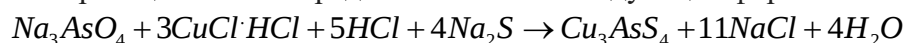
Институт Природных Ресурсов Нахчыванского Отделения НАНА, Нахчыван, Азербайджан
qorxmazhuseynli@rambler.ru

Двойные и тройные халькогениды мышьяка обладают полупроводниковыми свойствами. Эти соединения широко используются в радиоэлектронной промышленности в качестве перспективных материалов или же считаются важными для исследования. В связи с тем, что фотоэлектрические и термоэлектрические свойства наблюдаются в тетратиоарсенатах, образованных мышьяком(V) с d-металлов, они также считаются перспективными функциональными материалами [2].

В литературе можно встретить много информации об условиях получения тетраоксоарсенатов, образующихся из мышьяка (V) d-металлов. В прошлом веке были проведены обширные исследования в этой области и были определены основные методы синтеза тетраоксоарсенатов. Тетраоксоарсенаты d-металлов синтезировались гидрохимическим, гидротермальным и твердофазным методами. Однако индивидуальное получение этих соединений осуществлялось непосредственно из элементарных компонентов методом синтеза [1-3]. В современную эпоху представляет большой интерес синтез гидрохимическим методом ряда двойных и тройных халькогенидов d-металлов. Таким образом, гидрохимическим методом можно получить химически чистые вещества в правильном условии. Гидрохимическим методом для получения тетраоксоарсенатов и тетратиоарсенатов используют растворимые в воде соответствующие солевые растворы. В зависимости от pH среды реакции получения тетраоксоарсенатов и тетратиоарсенатов происходят в нормальных условиях.

Целью нашего исследования было исследование гидрохимическим методом условия получения и некоторых физико-химических свойств тетратиоарсената меди (I) (Cu_3AsS_4).

В качестве основного компонента для получения тетратиоарсената меди (I) использовали растворы тетраоксоарсената натрия ($\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), хлорида меди (I) ($\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$) и сульфида натрия (Na_2S). pH смешанного раствора $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O} / \text{CuCl} \cdot \text{HCl}$ в мольном соотношении 3:1 находится в интервале 2-3. Когда раствор Na_2S , который используется в качестве сульфидирующего реагента, превышает 5-10% от теоретического расчетного количества, pH среды повышается до 7. В этом случае образуются черно-бурые осадок. Уравнение реакции можно представить в нижеследующей форме:



Реакционную смесь поместили в автоклав (100 мл) и подвергли термической обработке в микроволновой печи при температуре 423 К в течение 12 часов. После фильтрования, промывки и сушки осадок подвергли термической обработке в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 6 часов при температуре 673 и 873 К.

Индивидуальность соединения Cu_3AsS_4 была подтверждена рентгенофазовым методом (РФА) (2D PHASER «Bruker» $\text{CuK}\alpha$, 2θ , 20-80 град.,) и дифференциально-термическим (ДТА) (дерватограф NETZSCH STA 449F3) методами. Значения максимумов интенсивности в дифрактограмме соединения Cu_3AsS_4 хорошо согласуются с результатами других исследований [1-3]. По результатам РФА было определено, что низкотемпературная модификация соединения Cu_3AsS_4 кристаллизуется в орторомбической (П.гр.: $Pmn2_1$, $a=0,7427 \text{ nm}$, $b=0,6453 \text{ nm}$, $c=0,6155 \text{ nm}$ и $Z=2$; $d=4,38 \text{ q/sm}^3$), а высокотемпературная модификация в тетрагональной структуре (П. гр.: $I42m$, $a=0,5288 \text{ nm}$, $b=1,0455 \text{ nm}$; $d=4,47 \text{ q/sm}^3$).

В составе полученного гидрохимическим методом соединения Cu_3AsS_4 содержится определенное количество серы. Это можно объяснить тем, что, при смешивании растворов $\text{Na}_3\text{AsO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CuCl} \cdot \text{HCl}$, среда становится кислой. В таких условиях при добавлении к раствору Na_2S выделяется свободная сера, которая остается и в составе соединения.

Микроморфология соединения Cu_3AsS_4 изучалась с помощью микроскопа HITACHI TM3000. Как видно из изображений СЭМ, соединение Cu_3AsS_4 , полученный из раствора при 423 К, имеет хлопкообразную форму (рис., а). При подвержении термической обработке соединения в вакуумированной кварцевой ампуле ($\sim 10^{-2} \text{ Pa}$) при температуре 673 К в течение 2 часов в результате сцепления наночастиц образуются крупные агрегаты (рис., в). А при температуре 873 К образуются высокоадгезионные нанокристаллы (рис., с).

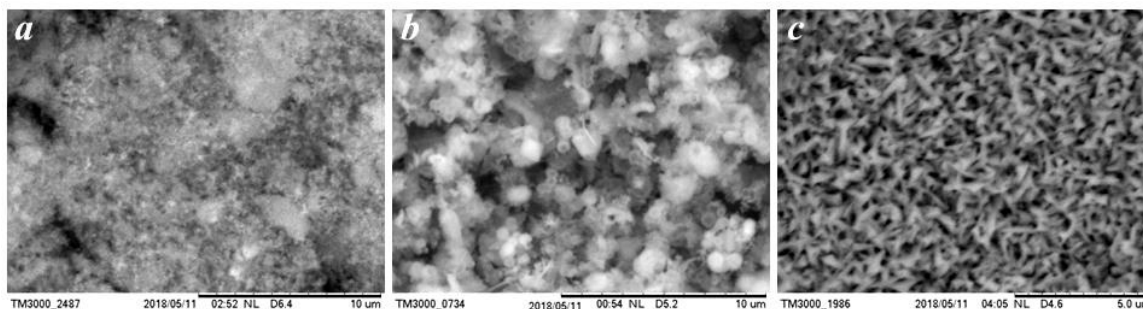
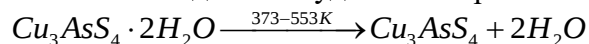


Рис. Микроморфология соединения Cu_3AsS_4 : а) 423 К (полученный из раствора), термически обработанный при б) 673 К и с) 873 К.

Наблюдались два эндотермических эффекта в кривой ДТА соединения Cu_3AsS_4 при температурах 545,8 К и 943,4 К. Эти эффекты согласуются с полиморфными превращениями и температурами плавления соединения. На кривой ДТА осажденного соединения Cu_3AsS_4 , при 386 К, наблюдается более слабый эндотермический эффект, который относится к плавлению свободной серы.

Для выяснения стехиометрического состава соединения Cu_3AsS_4 , проводили термогравиметрический (ТГ) анализ полученного осадка. Установлено, что кристаллизационная вода в составе соединения удаляется при 373-553 К:



Совершается окисление и редукция соединения Cu_3AsS_4 в температурном интервале 553-736 К ($280-460^\circ \text{C}$), а потеря массы составляет 33,43%. Исходя из результатов РФА, было определено, что состав остатка полученного в этом температурном интервале состоит из смеси Cu_2S , Cu_2O , Cu_3AsS_3 , Cu_3AsO_3 , As_2S_3 , As_2O_3 и AsS . В результате изгнания As_2O_3 при температуре 898 К, общая потеря массы составляет 46,69%. На основе массовых потерь в

разных температурных интервалах, было установлено, что общей формулой соединения, полученной гидротермальным методом, является $\text{Cu}_3\text{AsS}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бейлина А.З., Жуманова К.М., Мулдахметов З.М., Саргазина Л.Ю. Исследования соединений арсената меди, никеля, железа, титана, полученных в системе $\text{M}(\text{OH})_n\text{-As}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ // Химия и технология соединений мышьяк и сурьма. Алма-Ата, 1980, с. 80-89.
- [2] Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. Двойные и тройные системы. Изд. «Наука», Москва 1984, 173 с.
- [3] Махметов М.Я., Сагадиева А.К., Чупраков В.Н. Исследования растворимости арсената железа. // Ж. Прикладной Химии. 1981, v.54. №5, с. 1009-1011.

ОБРАЗОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ С ДОБАВКАМИ ПАВ

Далбанбай А.^{1,2}, Нефедов А.Н.², Наурызбаев М.К.^{1,2}

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

²Центр физико-химических методов исследования и анализа, Алматы, Казахстан

Amantay.d@gmail.com

Порошки меди нашли применение в различных отраслях производства благодаря своей электропроводности, трибологическими каталитическим свойствам [1,2]. Существует множество методов для получения медных порошков, включающих химическое восстановление [3], метод электрического взрыва проводников [4], измельчения и другие. Одним из перспективных методов получения порошковых материалов является катодное электроосаждение. Основными преимуществами этого метода являются низкая энергоемкость, компактность и экологичность.

Как известно, при повышении потенциала в катодном процессе увеличивается скорость зародышеобразования по сравнению со скоростью роста кристаллов и дисперсность порошка можно регулировать, управляя параметрами электролиза.

В электролитах с низкими значениями pH, выделяющийся газообразный водород изменяет условия переноса ионов и pH прикатодного слоя, что способствует образованию сотообразной морфологии катодного осадка [5].

Использование ПАВ также влияет по кинетику электродного процесса, морфологию образующегося электролитического осадка и размер частиц порошка меди.

В работе исследовано влияние ряда ПАВ и их смесей на средние размеры частиц медного порошка, выделяющегося при электролизе сульфатных электролитов состава: 0,1М CuSO_4 , с pH 1 и 0,3.

В качестве ПАВ были использованы карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и ДЦУ, представляющий собой продукт взаимодействия дициандиамида с формалином в среде уксусной кислоты. Исследовалось влияние как индивидуальных КМЦ и ДЦУ, так и их смесей.

Измерение размеров полученных при электролизе порошков меди проводили на приборе HORIBA LA-960 в жидких средах.

Показано, что при уменьшении концентрации ионов меди в электролите и снижении его pH, средний размер частиц порошка уменьшается. Аналогичный эффект наблюдается при добавлении индивидуальных ПАВ, однако их смесь дает увеличение средних размеров порошков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mularski J. et al. Electrolytic copper as cheap and effective catalyst for one-pot triazole synthesis // Sci. Rep. 2018. Vol. 8, № 1. P. 4496.
- [2] Li Y. et al. Study on the tribological behaviors of copper nanoparticles in three kinds of commercially available lubricants // Intdustri Lubr. Tribol. 2018. Vol. 70, № 3. P. 519–526.
- [3] Musa A. et al. Synthesis of Nanocrystalline Cellulose Stabilized Copper Nanoparticles // J. Nanomater. 2016. Vol. 2016.
- [4] Kotov Y.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // J. Nanoparticle Res. 2003. Vol. 5, № 5–6. P. 539–550.
- [5] Orhan G., Hapçi G. Effect of electrolysis parameters on the morphologies of copper powder obtained in a rotating cylinder electrode cell // Powder Technol. 2010. Vol. 201, № 1. P. 57–63.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

Добрыднев С.В., Александрова О.А.

Новомосковский институт ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Россия

SDobrydnev@nirhtu.ru

Повышение производства и использования электроэнергии, является одной из глобальных проблем современности. В настоящее время особое внимание уделяется технологиям водородной и электрохимической энергетики, которые характеризуются высоким КПД генерации энергии, практически полным отсутствием вредных выбросов за счет применения топливных элементов (ТЭ). Проблема высокой стоимости существующих водородных ТЭ может быть решена путем создания новых электрокатализаторов, которые содержат меньше дорогих материалов (таких как металлы платиновой группы) и менее требовательных к чистоте водорода. Использование сплавов платины с переходными металлами (Ni, Co и др.), металл-оксидных или оксидных систем повышает их каталитическую активность и стойкость к отравлению СО [1].

Электроды современных конструкций ТОТЭ имеют многослойную структуру. Как минимум твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) состоят из трех основных компонентов: анод, катод и электролит. Анод как минимум изготавливается из двух слоев – функционального, на котором протекает реакция окисления топлива, и токосъемного. В качестве анодного материала наиболее часто используют кермет из никеля и твердого оксидного электролита. В качестве материала для изготовления анода могут служить пористый никель, кобальт, рутений, платина медь или сплавы никеля с кобальтом. Однако, как правило, и функциональный, и токосъемный слой анода изготавливают из материала на основе композита оксида никеля и анионного проводника $\text{NiO-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (NiO/YSZ), поскольку никель относительно недорогой, обладает хорошей каталитической активностью парового риформинга природного газа [2-3].

В ТЭ основой является металлическая фаза и керамический электролит, включающий Al_2O_3 , TiO_2 , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 , VO_x , TaO_x , MnO_x , NbO_x , CaO , Bi_2O_3 , LnO_x , MgCr_2O_4 , MgTiO_3 , CaAl_2O_4 , LaAlO_3 , YbCrO_3 , ErCrO_4 , NiTiO_3 , NiCrO_4 , на который наносится каталитический слой оксида никеля. Керметный анод может содержать от 20 до 99 мол.% NiO, но его основным недостатком является низкая устойчивость к спеканию и росту зерен, что приводит к снижению каталитической активности в процессе его эксплуатации [4]. С целью решения данной проблемы были проведены исследования влияния температуры и состава формовочной массы включающей никельсодержащие соединения и инертный носитель. В качестве инертного носителя был использован высоко глиноземистый цемент (талюм),

который подвергали термической обработке по режиму: нагрев 0–400°C (30 минут) и изотермическая выдержка при 400°C (30 минут), состав термообработанного образца талюма соответствует: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (84,3%); $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гибсит) (6,7%); Al_2O_3 (γ) (6,5%); CaCO_3 (кальцит) (2,6%).

Навеску прокаленного талюма массой 5 г помещали в круглодонную колбу с мешалкой и наливали 200 мл аммиачно-карбонатного раствора с концентрацией аммиачного комплекса Ni^{2+} 0,214 М. Реакционную смесь подвергали гидротермальной обработке в термостате при температуре 80°C при непрерывном перемешивании в течение 8 часов. Осадок отделяли фильтрованием и сушили на воздухе в течение 15 часов, а затем в сушильном шкафу при температуре 50°C в течение 7 часов. Затем частицы талюма состава (после гидротермальной обработки): $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (72,8%) + $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ (15,4%) + CaCO_3 (кальцит) (11,8%), покрытые основным карбонатом никеля, подвергались прокаливанию при температурах 400°C, 700°C, 1000°C. В результате чего, основной карбонат никеля разлагался с выделением газообразного диоксида углерода и воды и образованием ультрадисперсного оксида никеля [5].

Средний размер частиц кристаллитов ультрадисперсного оксида никеля, определялся по уширению формы рентгеновского дифракционного профиля (данные рентгенофазового анализа) и составил: 10 нм ($T_{\text{прок.}} = 400^\circ\text{C}$), 20 нм ($T_{\text{прок.}} = 700^\circ\text{C}$), 38 нм ($T_{\text{прок.}} = 1000^\circ\text{C}$). С увеличением температуры прокаливания средний размер частиц кристаллитов увеличивается, однако, это не приводит к существенному снижению каталитической активности полученного оксида никеля.

Таким образом, образцы полученного оксидно-никелевого катализатора, обладают повышенной устойчивостью к спеканию и могут использоваться при изготовлении анодов для средне- и высокотемпературных топливных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. — М: Энергоиздат, 1981. 360 с.
- [2] Стойкий к окислению-восстановлению анод: пат. 2354013 Рос. Федерация. № 2007124934/09; заявл. 31.01.2006; опубл. 27.04.2009, Бюл. №12.
- [3] Z. Cheng, J.-H. Wang, M. Liu. Anodes in Solid Oxide Fuel Cells. Materials Properties and Performance. Eds. J.W. Fergus, R. Hui, X. Li, D.P. Wilkinson, J. Zhang // CRC Press. 2009. P. 73-129.
- [4] Керметный инертный анод, используемый при электролитическом получении металлов в ванне электрической ячейки холла: пат 2251591 Рос. Федерация. №2002113645/02; заявл. 27.10.2000; опубл. 10.05.2005, Бюл. №13.
- [5] Александрова О.А., Добрыднев С.В. Получение ультрадисперсных частиц оксида никеля для анодов твердооксидных топливных элементов. Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) 18-22 сентября 2017 г. Сборник докладов, Екатеринбург, -2017. – с. 61- 63.

КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Ефанов М.В., Ананьина И.В., Сартаков М.П., Коньшин В.В.

ФГБОУ ВО «Югорский государственный университет», Ханты-Мансийск
m_efanov@tp86.ru

Гуминовые препараты на основе торфа получили широкое применение в различных отраслях техники [1]. Целью настоящей работы является разработка нового водорастворимого карбоксиметилированного препарата на основе торфа в качестве полимерного ПАВ [2].

Полимерный ПАВ получали карбоксиметилированием низинного торфа механохимическим способом под действием монохлорацетата натрия в присутствии гидроксида натрия, при мольном соотношении реагентов 1:1:1 при механическом измельчении на мельнице VML-2 в течение от 10 до 60 мин при комнатной температуре. Свойства полученных продуктов приведены в таблице.

Таблица. Влияние продолжительности механохимической обработки (t, мин) на свойства продуктов карбоксиметилирования торфа*

Образец	t, мин	Содержание карбоксиметильных групп, %	Растворимость в 2 %-ном NaOH, %
1	10	17,9	42
2	20	20,5	69
3	30	20,7	71
4	40	21,1	71
5	50	21,4	76
6	60	24,7	76

*мольное соотношение $\text{ОН:NaOH:NaMXУК} = 1:1:1$, температура окружающей среды – 25 °С.

Как показывают результаты экспериментов, при карбоксиметилировании торфа механохимическим методом получают водорастворимые на 42 – 76 % карбоксиметилированные препараты, содержащие до 24,7 % карбоксиметильных групп.

Показано, что при увеличении продолжительности механохимического синтеза от 10 до 30 мин происходит закономерное увеличение содержания связанных карбоксиметильных групп от 17,9 до 24,7 % при одновременном увеличении растворимости полученных продуктов в водном растворе гидроксида натрия.

Таким образом, при карбоксиметилировании торфа получают препараты, содержащие до 27,7 % карбоксиметильных групп, растворимые в воде до 76 %, которые могут быть использованы в качестве полимерных ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горовая А.И., Орлов Д.С., Щербенко О.В. Гуминовые вещества. - Киев: Наукова думка, 1995. - 304с.
- [2] Ефанов М.В., Яговитин Д.В. Способ карбоксиметилирования торфа. // Патент РФ № 2656461. Опубликовано 05.06.2018. Б.И. № 16.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства ХМАО-Югры (проект № 18-43-860001_p_a).

САМОРЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

Желудкова Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Маленкова А.А., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия

ilyakhinaa@mail.ru

Широко применяемым способом повышения коррозионной стойкости металлических поверхностей является их пассивация в растворах на основе соединений шестивалентного хрома. Растворы хроматирования весьма агрессивны и токсичны из-за входящих в их состав хромат ионов, и в случае несанкционированного попадания в окружающую среду (вследствие аварий и утечек, терактов) нанесут ей непоправимый ущерб. Кроме того, формирующиеся в этих растворах пассивирующие покрытия также содержат токсичные

соединения Cr(VI). Например, хромированные детали современных автомобилей содержат до 200 мг/м² шестивалентного хрома, что также губительно для контактирующих с ними людей и окружающей среды.

В настоящее время в большинстве развитых стран приняты законы, ограничивающие или полностью запрещающие присутствие соединений Cr(VI) в конверсионных покрытиях, наносимых на детали автомобилей [1-5].

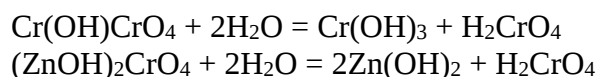
Другим существенным недостатком процессов хромирования является низкая термостойкость формирующихся покрытий: при нагревании (до 160°C и выше) их защитная способность резко снижается, что недопустимо для деталей, работающих, например, в подкапотном пространстве или других «горячих точках» автомобиля. Кроме того, в результате термошока исчезает способность хроматных пленок к «самозалечиванию» [6].

Анализ научно технической и патентной литературы показал, что наиболее перспективной заменой хроматных пассивирующих покрытий являются конверсионные церийсодержащие покрытия.

Настоящая работа посвящена изучению процесса саморегенерации церийсодержащих покрытий на оцинкованной и алюминиевой поверхностях.

Известно, что при наличии небольших повреждений хроматная пленка способна регенерироваться, так как имеющаяся на поверхности влага выщелачивает ионы хромовой кислоты, которые, попадая на оголенные места, вновь пассивируют цинк или алюминий.

В основе способности хроматных плёнок к «самозалечиванию», например, на оцинкованной поверхности лежат следующие реакции:



С целью определения способности церийсодержащих покрытий к саморегенерации на них наносилась сетка поперечных надрезов, и образцы помещались в 0,003 М раствор NaCl. Изменение в состоянии поверхности покрытий оценивали с помощью конфокального микроскопа. Выявлено, что в случае оцинкованной поверхности, сеть царапин на церийсодержащем покрытии начинает зарастать через 10 часов испытаний (рис. 1). Следует отметить, что церийсодержащие термообработанные покрытия обладают более высокой склонностью к самозалечиванию (сеть царапин полностью зарастает через 12 часов). С целью установления механизма самозалечивания исследован состав церийсодержащего покрытия до и после испытаний. Установлено, что в процессе испытаний часть церия (IV) в покрытии переходит в церий (III) (рис.2), соотношение $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ в покрытии становится равным 1/4.

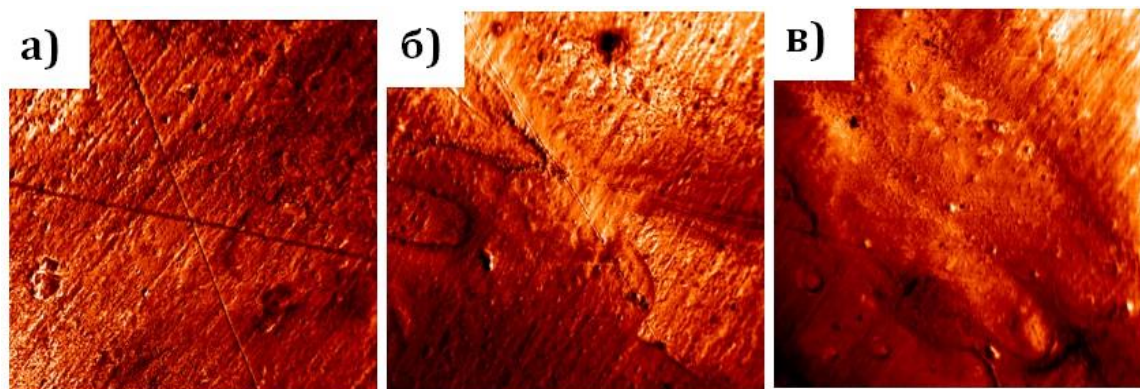


Рис. 1. Фотографии поверхности церийсодержащего покрытия на оцинкованной стали а) до начала испытаний, б) 10 часов испытаний, в) 17 часов испытаний

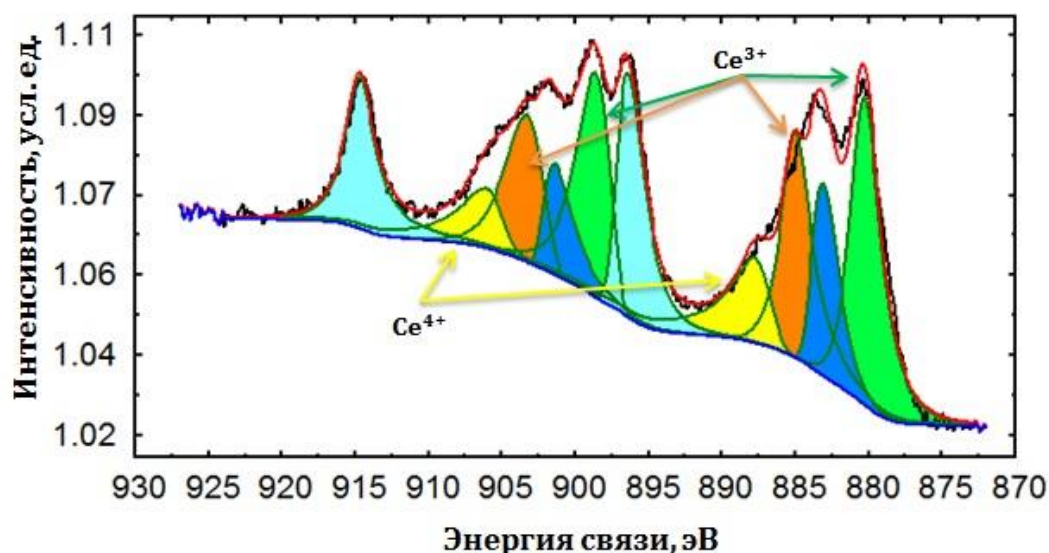
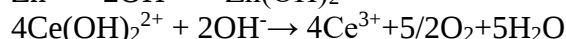
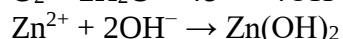
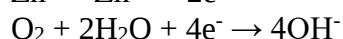
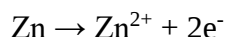


Рис. 2. РФЭ спектр церия в покрытии после испытания на самозалечивание основа: оцинкованная сталь

Можно, предположить, что в случае церийсодержащих покрытий при наличии влаги на оголенном участке оцинкованной поверхности протекают следующие реакции:



Следует отметить, что, вопреки ожиданиям, церийсодержащие пассивирующие покрытия на алюминиевых сплавах способностью к самозалечиванию не обладают (рис. 3).

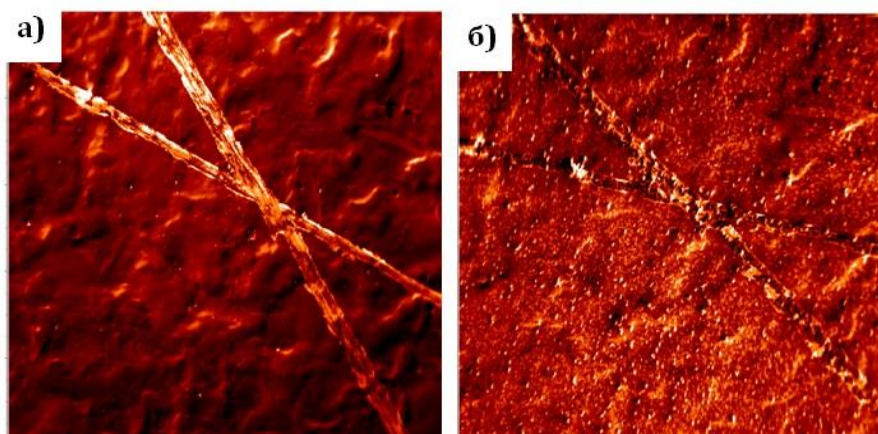


Рис. 3. Фотографии поверхности церийсодержащего покрытия на алюминиевой поверхности а) до начала испытания, б) 17 часов испытаний

Таким образом, в результате проделанной работы выявлено, что церийсодержащие пассивирующие покрытия на оцинкованной стали, как и хроматные, обладают способностью к самозалечиванию, а церийсодержащие покрытия на алюминиевой поверхности склонностью к самозалечиванию не обладают.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Директива 2000/53/ЕС Парламента и Совета Европы от 18 сентября 2000 “End-of-live-vehicles», Official Journal of the European Communities L269. С. 34-43.
- [2] Replacement hexavalent chromium in automotive industry for ELV Directive // Harris A. Bhatt, technical paper,

- Sur/Fin. 6/2002.
- [3] Директива 2011/65 / ЕС (RoHS II) Европейского парламента и Совета от 8 июня 2011 года «Об ограничении использования определенных опасных веществ в электрическом и электронном оборудовании».
- [4] Директива 2002/96/ЕС Европейского парламента и Совета от 27 января 2003 «Об отходах электрического и электронного оборудования».
- [5] Регламент (ЕС) №1907/2006 Европейского Парламента и Совета ЕС от 18 декабря 2006 касающийся правил регистрации, оценки, санкционирования и ограничения химических веществ (REACH), учреждения Европейского Агентства по химическим веществам.
- [6] Гарднер А., Шарф Д. // Гальванотехника и обработка поверхности. -2002. - Т. X. - №4. - С. 39.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 016-2018

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ

Жиркова Ю.Н., Журавлёв В.И., Хоришко Б.А.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (НИ РХТУ), Новомосковск, Россия

Zhirkovyunsk@rambler.ru

Металлические порошки нашли широкое применение в технологиях порошковой металлургии, для создания покрытий напылением, восстановления изношенных деталей [1]. Особую группу составляют биметаллические композиционные порошки, зерна которых состоят из ядра металла M_1 , покрытого металлом M_2 при заданном соотношении масс этих компонентов.

Наиболее перспективным способом получения композиционных порошков представляется электролитическое осаждение M_2 на исходный порошок из металла M_1 . В зависимости от назначения, к получаемому композиционному порошку предъявляется ряд требований, где базовыми являются – гранулометрический состав и содержание компонентов в композиционном порошке [1, 2].

В первом приближении технологические операции процессов электролитического покрытия металлических порошков подобны операциям, применяемым при гальванопокрытии мелких деталей насыпью. Это – подготовка перед покрытием, электролиз при механическом перемешивании и заключительная обработка. Однако, высокая дисперсность покрываемого материала ($30 \div 100$ мкм) и совокупность требований к композиционным порошкам определяют специфику подходов к решению технологических задач, особенно на стадии электролиза.

Насыпной порошковый катод описывается моделью трехмерного многокомпонентного объемнопористого подвижного электрода (МОПЭ), содержащего твердую фазу в виде сферических частиц и поры, заполненные электролитом. В таком электроде выделение металла M_2 возможно на всех зернах исходного металла M_1 , но с разной скоростью.

Рассмотрены два основных варианта электролитического получения композиционных порошков. Первый – для исходных металлических порошков из металла M_1 (например никеля, меди, железа и т.п.), которые активируются перед электролизом в растворах кислот, подобно активации мелких деталей перед процессом гальванопокрытия. В процессе электролитического осаждения металла M_2 (кобальта, никеля, меди) эффективная удельная электропроводность (κ_T) исходного порошка M_1 и получаемого композиционного (M_1+M_2), практически не меняется.

Второй вариант относится к технологическому процессу покрытия алюминиевого порошка электролитическим никелем [3]. Алюмоникелевый композиционный порошок (АНКП), содержащий 60–80 масс. % Ni, является термореагирующим [1]. При $t \geq 650 \div 660^\circ\text{C}$ вследствие экзотермического эффекта процесса сплавообразования в системе $\text{Al}_{\text{ж}}-\text{Ni}_{\text{тв}}$ температура порошковой смеси повышается вплоть до температуры плавления всех компонентов композиционного порошка. Это обстоятельство позволяет проводить процессы напыления АНКП достаточно простым газопламенным методом [1].

Основные потребительские характеристики АНКП зависят от содержания в нем никеля, а так же его гранулометрического состава. Это делает задачу получения композиционного порошка с регулируемыми параметрами актуальной. Однако, алюминиевый порошок (АП) всегда покрыт пассивирующим слоем оксида Al_2O_3 [2, 3], поэтому требуется особый способ подготовки его поверхности. В связи с чем, был разработан и применён [3,4] процесс подобный химическому полированию в растворе, содержащем H_3PO_4 , H_2SO_4 , CrO_3 . Он позволил получить на поверхности алюминиевого порошка оксидный слой минимальной толщины, препятствующий контактному выделению никеля во время загрузки АП в сернокислый электролит никелирования.

При исследовании закономерностей электроосаждения никеля на АП выяснено [5], что в начале электролиза величина $\alpha_{\text{т}}$ меньше, чем эффективная удельная электропроводность электролита никелирования ($\alpha_{\text{ж}}$). По мере увеличения содержания Ni в АНКП до 15–20 масс. %, величина $\alpha_{\text{т}}$ возрастает на несколько порядков и приближается к значению удельной электропроводности никелевого порошка [5].

Показано, что распределение плотности тока электролиза во всех исследованных трехмерных объемно пористых электродах зависит от соотношения значений $\alpha_{\text{т}}$ и $\alpha_{\text{ж}}$. При $\alpha_{\text{т}} \gg \alpha_{\text{ж}}$ процесс электролиза практически полностью локализуется на фронтальной (обращенной к аноду) поверхности порошка площадью S . Габаритная плотность тока ($i_{\text{г}} = I / S$, А/дм^2) при этом близка к фактической катодной плотности тока на фронтальной поверхности. При этом на токоподводящем дне цилиндрического электролизера с насыпным порошковым катодом плотность тока ($i_{\text{к}}$) близка к нулю. Такой характер распределения тока в трехмерном катоде реализуется при покрытии металлических порошков из железа, никеля, меди, а также АНКП (при содержании никеля более 20 масс.%). Выход по току осаждаемого металла на порошок достигает 92–95 %.

Для АНКП, содержащих от 0 до 20 масс. % никеля, соотношение электропроводностей в объеме катода за время электролиза меняется от $\alpha_{\text{т}} \ll \alpha_{\text{ж}}$ ($C_{\text{Ni}} = 0 \div 7$ масс. %) до $\alpha_{\text{т}} \approx \alpha_{\text{ж}}$ ($C_{\text{Ni}} = 10 \div 15$ масс. %). При этом в начальный период ($0,5 \div 0,75$ часа) около 90 % тока расходуется на выделение никеля на токоподводе, а выход по току на порошок составляет менее 10 %. При равенстве электропроводностей твердой и жидкой фаз наблюдается постоянство величины $i_{\text{к}}$ по всему объему катода. Такая ситуация сохраняется кратковременно и процесс электролиза переходит к локализации по фронтальной поверхности порошка. Поскольку условия электролиза в глубине АНКП и на его поверхности отличаются [5], то токовая нагрузка плавно или ступенчато поднимается в течение электролиза пропорционально росту содержания никеля до 20 масс. %.

Равномерное осаждение металла M_2 по зернам M_1 , при наращивании большого количества никеля (до 4 г никеля на 1 г АП) и предотвращение сращивания частиц обеспечивается механическим перемешиванием порошковой части катода. За счет перемешивания процесс электроосаждения M_2 протекает в режиме, подобном импульсному, т.к. под током находится только верхний слой частиц. На остальных слоях порошка процесс практически не протекает или проходит с очень малой скоростью. Это обстоятельство приводит к ограничению токовой нагрузки на электролизер и увеличению времени наращивания заданной массы металла, например никеля.

Таким образом, время осаждения заданного количества металла M_2 можно уменьшить за счет увеличения площади фронтальной поверхности порошкового катода и уменьшения его высоты, при одном и том же его насыпном объеме.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Митин Е.С. Порошковая металлургия и напыление покрытий – М.: Металлургия, 1987. – 792 с.
- [2] Борисов Ю.С., Сидоренко Ю.А., Калиновский В.Р. и др. // Защитные покрытия на металлах. – Киев: Наукова думка, 1985. – Вып. 19. – С. 27 – 29.
- [3] Волкович А.В., Курвякова Л.М., Жиркова Ю.Н. и др. Способ получения композиционного алюминиевого порошка. – А.С. № 1580674, СССР, МКИ В22F 1/02, С25Д3/12, заявл. 04.07.88 №4472351/32-2, НФМХТИ, НПО «Тулачермет».
- [4] Курвякова Л.М., Жиркова Ю.Н., Помосов А.В. и др. // Порошковая металлургия – 1990. – №6. – С. 12–15.
- [5] Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. // Изв. вузов. Химия и химическая технология – 2009. – Т. 52, Вып. 6. – С. 63–66.

РАЗРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ЭКОЛОГИЮ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ

Звягинцева А.В.¹, Лутовац М.²

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

zvygincevaav@mail.ru

²Университет Союза Никола Тесла, Белград, Республика Сербия

lutovac@mail.ru

Прогрессивно развивающиеся отрасли промышленности - химическая, нефтяная, машиностроение, транспорт и другие основываются на широком применении высокопрочных железных, никелевых и других сплавов. Никель и сплавы на его основе являются стратегическими материалами для базовых отраслей промышленности (машиностроение, приборостроение, радиоэлектроника, энергетика).

Целью работы является анализ влияния никеля на окружающую среду Новохоперского района Воронежской области. Поставлены следующие задачи:

1. Сравнительная оценка воздействия добычи никеля на окружающую среду Норильска и Новохоперского района Воронежской области;
2. Прогноз влияния добычи никеля на окружающую среду Новохоперского района Воронежской области.

Первые сведения о никеленосности ультраосновных и основных пород докембрийского возраста на территории Воронежской области получены в результате глубинных геолого-геофизических исследований, осуществленных на рубеже 50 – 60 годов прошедшего столетия. К середине 70-х годов были открыты 3 месторождения сульфидных медно-никелевых руд и несколько рудопроявлений в Верхнеаманском, Богучарском, Павловском, Аннинском, Бобровском районах. Наибольший практический и научный интерес вызвало обнаружение Воронежскими геологами во второй половине 70-х годов Еланьского и Елкинского месторождений в Новохопёрском районе. Месторождения необычны как по своему генезису, так и по соотношению рудных элементов [1, 2].

В рудах резко преобладает никель над медью, кроме того здесь присутствуют кобальт, золото, платиновые металлы (платина, палладий, родий, иногда иридий) в промышленных количествах. Содержание никеля варьируется от 0,4 до 1,3 % во вкрапленных рудах, и от 2,6 до 8,5 % в сплошных разновидностях (промышленное содержание 0,3 %); золота и платиноидов от 2,5 до 12 г/т. К концу 80-х годов были на основании предварительной разведки подсчитаны ресурсы никеля в 1 млн. т на Еланском месторождении и 800 тыс. т на месторождении Елка. Запасы были учтены Государственной комиссией по запасам полезных ископаемых (ГКЗ СССР), но не утверждены, так как не была проведена детальная разведка. После более чем 20-летнего перерыва интерес к этим месторождениям проявили ОАО «Норильскникель» и Уральская горно-металлургическая компания (УГМК) [2].

В пределах Курско-Воронежского района предлагается выполнить данные виды работ:

- разномасштабное геолого-геофизическое, геолого-минералогическое и геохимическое доизучение с оконтуриванием горизонтов платиноносных черных сланцев;
- поиски и оценку по разработанной технологии прогнозирования платиноносных черносланцевых горизонтов в пределах структур;
- разноплановые научно-технологические исследования по установлению закономерностей размещения, вещественного состава и технологических свойств золото-платиносодержащих руд в железистых кварцитах, черных сланцах и их метасоматитах с завершением обоснования методологии прослеживания и оконтуривания наиболее продуктивных платиноносных горизонтов;
- разработку ТЭО освоения золото-платиносодержащих руд КМА и их хвостоотвалов, а также аналогичных проявлений в углеродсодержащих комплексах тимского типа и сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений Еланского и Мамонского типов (рис.).

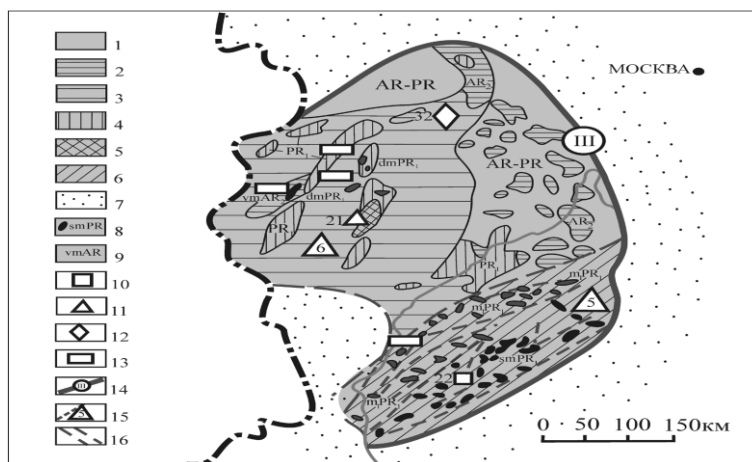


Рис. Курско-Воронежский регион.

В пределах Курско-Воронежского района предлагается выполнить следующие виды работ:

- разномасштабное геолого-геофизическое, геолого-минералогическое и геохимическое доизучение Тим-Ястребовской зоны с оконтуриванием горизонтов платиноносных черных сланцев, оценкой их ресурсов по категориям Р2-Р3 и созданием оптимальной технологии проведения таких работ;
- поиски и оценку по разработанной технологии прогнозирования платиноносных черносланцевых горизонтов в пределах структур, аналогичных Тим-Ястребовской зоне;
- разноплановые научно-технологические исследования по установлению закономерностей размещения, вещественного состава и технологических свойств золото-платиносодержащих руд в железистых кварцитах, черных сланцах и их метасоматитах с завершением обоснования методологии прослеживания и оконтуривания наиболее продуктивных платиноносных горизонтов;
- разработку ТЭО освоения золото-платиносодержащих руд КМА и их хвостоотвалов, а также аналогичных проявлений в углеродсодержащих комплексах тимского типа и сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений еланского и мамонского типов.

Ущерб от разработки медно-никелевых месторождений не перекрывается возможной выгодой для края, разработка спровоцирует массу негативных явлений. В конечном итоге нас ожидает минимум эрозия почв, гибель сформировавшихся экосистем. Последствия, практически, необратимы [1]. Установлено, что воздух, вода и почва загрязняются 28-м химическим элементом от сжигания каменного угля, от обогащательных фабрик, центров

цветной и черной металлургии, в этом очень важно знать врачам и больным, чтобы не усугублять проявления различных недугов, в том числе в регионах с природными аномалиями месторождений названного металла, где он добывается. Известно, что кроме аллергического, никель обладает цитотоксическим, мутагенным и канцерогенным действиями. Патогенность никеля заключается еще и в том, что он, являясь ферромагнитным элементом, влияет на метаболизм кобальта и железа, а также усиливает усвоение меди, от избытка которой также возникают анемии и перерождения печени.

Воронежская никеленосная провинция, - так теперь называют красивейший уголок Центрального Черноземья. При этом такие характеристики и понятия, как: ядро туристской зоны ЦЧР, жемчужина Черноземья, уникальные, не имеющие мировых аналогов почвы, чарующие ландшафты Хоперского государственного заповедника, Вороны, Савалы, Битюга, - автоматически переходят в категорию «устаревших». Следует отметить, что существуют критерии применимости метода подземного выщелачивания к тем или иным рудам и для выщелачивания того или иного металла. К природным критериям следует отнести: полную или частичную обводненность руд и их фильтруемость; наличие непроницаемых водоупоров и минеральной формы соединений металлов, относительно легко вскрываемой применяемым растворителем и другие. К технологическим критериям относятся:

- применение недорогого селективного растворителя металла;
- наличие эффективной технологии переработки продуктивных растворов на поверхности, позволяющей извлекать металл в товарный продукт, очищать оборотные растворы от балластных примесей и возвращать их на выщелачивание, а также ряд других факторов.

Полученные результаты: Экологические опасности освоения месторождений сводились к следующим проблемам, которые, как казалось противникам разработки, не в состоянии решить УГМК:

- истощение запасов питьевой воды за счёт загрязнения продуктивных горизонтов подземных вод; загрязнение поверхностных вод вследствие поступления в реки Елань, Савала, Хопёр недостаточно очищенной водной массы после флотации (разделения рудных и силикатных фракций);

- загрязнение воздушной среды вследствие распыления отвалов рудовмещающих горных пород; негативное влияние горнодобывающего производства на экосистемы Хопёрского заповедника.

Юристы указывают на многочисленные нарушения законодательства в ходе принятия и реализации решений о разработке месторождений: ст. 2, 9, 36, 71, 72 Конституции РФ, ст. 3-6 ФЗ «О недрах», ст. 1, 3, 11 ФЗ «Об экологической экспертизе», ФЗ «Об охране окружающей среды». Нет исчерпывающего ответа на вопрос о проведении обязательной экологической экспертизы, в соответствии с требованиями Федерального закона «Об экологической экспертизе» от 23.11.1995 N 174-ФЗ, относительно экологической безопасности и охраны окружающей среды при принятии решении о разработке и добыче никеля и других полезных ископаемых в Новохоперском районе.

Разработка медно-никелевых месторождений (даже разведка) является большой опасностью для Воронежской области.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Чернышов Н.М. Платиноносные формации Курско-Воронежского региона. Воронеж: ВГУ, 2004. 448 с.
- [2]. Звягинцева А.В., Фаличева А.И. Физико-механические свойства никелевых покрытий, легированных бором //Гальванотехника и обработка поверхности, 1997. Т.V. № 2. С. 24-29.
- [3]. Звягинцева А.В. Взаимосвязь структуры и свойств гальванических никелевых покрытий, легированных бором, в изделиях электронной техники //Гальванотехника и обработка поверхности. - М.: Изд-во Российского химико-технологического ун-та им. Д.И. Менделеева, 2007. - Т.XV. - №1. - С.16-22.

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И РАЗРАБОТКА ПРИРОДООХРАННЫХ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ

Звягинцева А.В.¹, Лутовац М.²

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

zvygincevaav@mail.ru

²Университет Союза Никола Тесла, Белград, Республика Сербия

lutovac@mail.ru

Целью работы является изучение особенности и специфики воздействия предприятий сахарной промышленности на окружающую среду, взяв в качестве объекта исследования ООО «Хохольский сахарный комбинат». Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи: проанализировать загрязнение воздуха, воды и почвы в результате деятельности сахарных заводов.

Рациональная технологическая схема свеклосахарного производства должна обеспечить высокое качество сахара, максимальный его выход и минимальные потери в производстве [1, 2] и обеспечивать эколого-гигиенические нормы (рис.1).

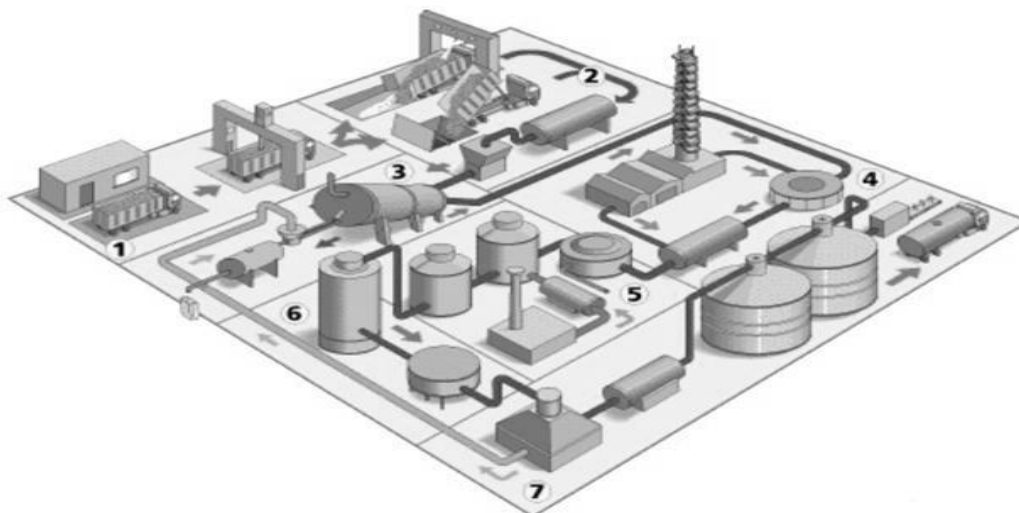


Рис. 1. Технологическая схема производства сахара из сахарной свеклы:

1 - приём сахарной свеклы; 2 – разгрузка и мойка свеклы; 3 – диффузия (получение сырого сока); 4 – очистка сока(дефекация, сатурация, сульфитация); 5 – выпаривание (сок сгущается до консистенции сиропа); 6 - кристаллизация; 7 – центрифугирование.

I. Сахарный комбинат как источник загрязнения атмосферы. Образование загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу, происходит на отдельных участках основного технологического процесса: очистка диффузионного сока, сиропа, воды, сгущение сока и кристаллизация сахара, сушки сахара. На территории промплощадки ООО «Хохольский сахарный комбинат» расположены 54 источника загрязнения атмосферы - из которых 20 - организованных и 34 неорганизованных. Источниками, дающими наибольший вклад в загрязнение атмосферы, являются:

- мехмастерская (76,77 % оксидом железа; 65,66 % золой углей);
- известковое отделение (96,14 % карбонатом кальция синтетическим;
- 60,4 6% гидроксидом кальция;
- 25,7 % оксидом кальция);
- продуктовый цех (93,31 % аммиаком);
- цех очистки сока (56,35 % диоксидом серы; 22,68 % оксидом углерода);
- ТЭЦ (96,76 % бенз-а-пиреном);
- растворо-бетонный узел (62,54 % пылью неорганической 70-20 % SiO₂);

- жомосушильное отделение (48,5 % пылью свеклы; 34,26 % диоксидом азота).

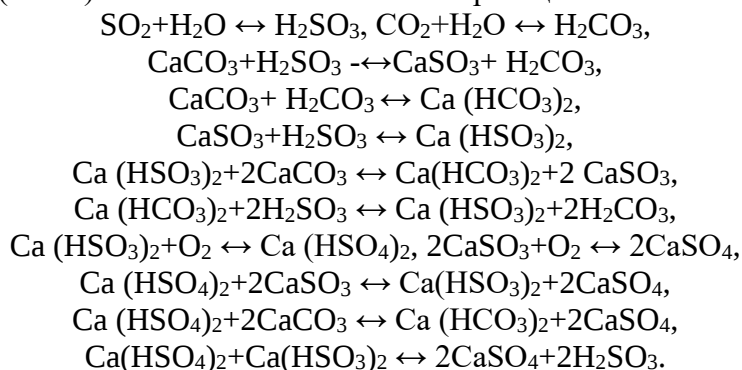
II. Сахарный комбинат как источник загрязнения гидросферы. Все сточные воды сахарного завода можно условно разделить на 3 категории.

К I категории относятся сточные воды слабо загрязненные, мало отличающиеся от исходной воды - конденсационная или барометрическая вода, вода от охлаждения, от гидравлического подъемника. Конденсационная вода содержит небольшое количество аммиака и летучих органических веществ, в связи с чем окисляемость ее достигает 150 мг/л. Количество этих сточных вод составляет 235 – 255 % к весу перерабатываемой свеклы (около 2,5 куб. м. на тонну). К II категории сточных вод относятся механически загрязненные сточные воды: транспортерно-моечные (наибольшее количество), ловушечные, свекломоечные и от элеватора. Количество этого вида сточных вод составляет 610 – 670 % к весу перерабатываемой свеклы (6,1 - 6,7 куб.м. на 1 тонну).

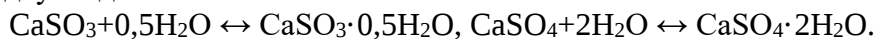
К III категории относятся сточные воды, наиболее загрязненные органическими веществами; сюда относятся диффузионные, фильтрпрессные и жомовые воды. В жомовой воде происходит спиртовое и гнилостное брожение. Сточные воды этой категории составляют 196 – 255 % к весу свеклы. Сточные воды при выпуске на поля фильтрации по результатам анализов имеют следующие показатели: взвешенных веществ содержится от 94,1 до 124,7 мг/дм³; сухого остатка - 2614,8 - 2331,2 мг/дм³, сульфатов -120,0 -162,5 мг/дм³, хлоридов - 91,0 -133,2 мг/дм³; аммоний-ион - 47,3-57,6 мг/дм³; фосфатов – 8,6-15,5 мг/дм³; нефтепродуктов – 0,3-0,5 мг/дм³; сероводорода - 0,02-0,06 мг/дм³; сапонинов <0,1 мг/дм³; формальдегида – 0,03-0,09 мг/дм³.

III. Воздействие предприятия на почвы и подземные воды в районе полей фильтрации. По результатам количественных химических анализов, проведенного Лабораторией ФГУ ГП «Воронежгеология» установлено качество подземных вод не отвечает требованиям СанПиНа 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода».

IV. Твёрдые отходы и их влияние на окружающую природную среду. В результате деятельности предприятия образуется около 300 000 тонн твёрдых отходов в год. Фильтрационный осадок образуется в свеклосахарном производстве в процессе очистки диффузионного сока известью и сатурационным газом (диоксидом углерода) с последующей фильтрацией сока 1 сатурации. Фильтрационный осадок свеклосахарного производства (сахарный дефекат) относится к категории «Отходы известняка и доломита», имеет V класс опасности, образуется в количестве 10-12 % от массы перерабатываемой свеклы и имеет следующий количественный состав (в % вес): карбонат кальция – 65-78, карбонат магния – 8,5-3,5, оксид алюминия трехвалентного – 0,2 -4 %, оксид фосфора пятивалентного - 0,9 - 1,5%, оксид железа – 0,2 - 1,0 %, органические вещества – 12-15 % , нерастворимые сахара кальция и магния – остальное. На предприятии за сезон образуется 18 000 дефеката, относящегося, согласно ТУ 9112-005-00008064-95, ко второму классу (дефекат смешанный). Для очистки газа от диоксида серы, выбрасываемого серосжигательной печью и сульфитатором, предлагаем применить технологию мокрой известняковой сероочистки. Мокрая известняковая технология (МИТ) основана на связывании диоксида и триоксида серы известняковой суспензией с образованием сульфита кальция, который доокисляют до двухводного сульфата (гипса). Основными химическими реакциями МИТ являются:



Получение двухводного гипса:



Мокрая известняковая технология получила наибольшее распространение в мировой практике сероочистки, поскольку позволяет обеспечивать высокую степень улавливания диоксида серы при непрерывном ужесточении санитарного законодательства и является единственной экологически безопасной, поскольку и реагент, и отходы нейтральны и плохо растворимы, так что никакие нарушения процесса или аварии не приведут к загрязнению окружающей среды или нанесению вреда здоровью населения [3].

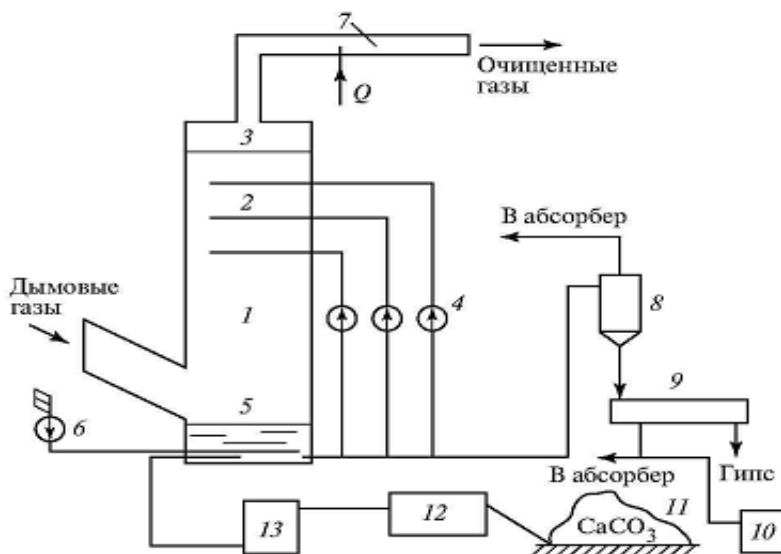


Рис. 2. Технология мокрой известняковой сероочистки

Установка состоит из абсорбера 1 с несколькими ярусами орошения 2 и брызгоуловителем 3; насосов циркуляции известняковой суспензии 4; сборноокислительного резервуара 5; узла принудительного окисления сульфита кальция 6; нагревателя очищенных газов 7; системы гидроциклонов 8; узла обезвоживания гипса 9; узла нейтрализации и очистки сточных вод 10; склада известняка 11; системы дробления и размола известняка 12; узла приготовления известняковой суспензии 13 (рис.2).

В ходе проделанной работы, был выбран, известковый метод абсорбционной очистки с применением абсорбера с взвешенным слоем насадки, как наиболее оптимальный и недорогой. Поскольку он имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами очистки, для реализации этого метода необходимы минимальные капитальные и эксплуатационные затраты, видна простота технологической схемы. В результате проведения комбинатом установленных мероприятий, во-первых, уменьшится негативное воздействие на окружающую среду, так как диоксид серы одно из лидирующих выбрасываемых предприятием веществ в атмосферу. Во-вторых, при проведении данных мероприятий будет достигнут социальный эффект, в виде сокращения негативного влияния на здоровье населения.

Для очистки газа от диоксида серы, предложено внедрить в производственный процесс предприятия технологию мокрой известняковой (МИТ) очистки газов от диоксида серы. Мокрая известняковая технология (МИТ) основана на связывании диоксида и триоксида серы известняковой суспензией с образованием сульфита кальция, который доокисляют до двухводного сульфата (гипса).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Шагарова А.А. Расчёт насадочного абсорбера: методические указания /А.А Шагарова, Н.А. Дулькина, Ю.В. Аристова. Волгоград: ВолгГТУ, 2009. – 40 с.

- [2]. Звягинцева А.В., Болдырева О.Н., Усов Ю.И. Целенаправленное управление экологической безопасностью производств / Вестник ВГТУ «Системы и средства безопасности в чрезвычайных ситуациях». Выпуск 10.1. – Воронеж, 2004. – С. 67-71.
- [3]. ПОТ РО – 93300 – 06 – 95. Правила по охране труда в сахарной отрасли пищевой промышленности.

ПРОБЛЕМЫ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТХОДАМИ ЛПУ

Звягинцева А.В.¹, Лутовац М.²

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

zvygincevaav@mail.ru

²Университет Союза Никола Тесла, Белград, Республика Сербия

lutovac@mail.ru

Отходы медицинских учреждений в крупных городах представляют собой серьёзную техническую проблему, так как их сбор и уничтожение обусловлено: опасностью для здоровья персонала и больных в учреждениях здравоохранения; опасностью для профессиональных групп лиц, занимающихся сбором, транспортировкой, переработкой, утилизацией или уничтожением отходов; негативными последствиями для природной среды, экономики, социального состояния региона.

Целью работы является анализ состояния обращения с медицинскими отходами.

Материал и методы: Условия сбора и временного хранения отходов ЛПУ определяются требованиями СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления». Классы отходов:

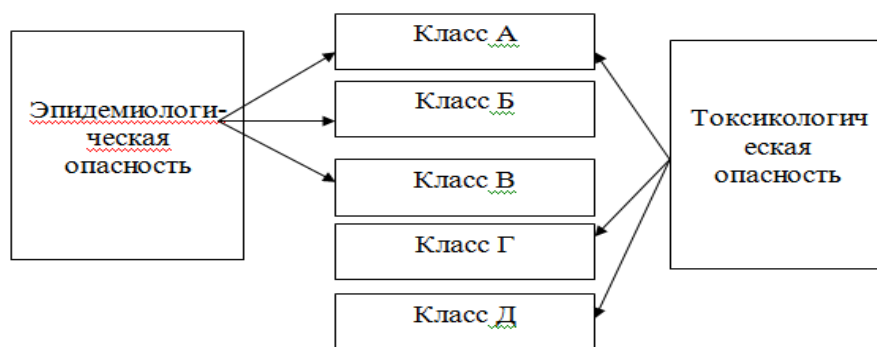
- Класс А – неопасные отходы лечебно-профилактических учреждений;
 - Класс Б – опасные (рискованные) отходы лечебно-профилактических учреждений (ОРО) (потенциально инфицированные отходы – материалы и инструменты, загрязненные биологическими жидкостями);
 - Класс В – чрезвычайно опасные отходы лечебно-профилактических учреждений;
 - Класс Г – отходы лечебно-профилактических учреждений, по составу близкие к промышленным (просроченные лекарственные средства, цитостатики);
 - Класс Д – радиоактивные отходы лечебно-профилактических учреждений (рисунок).
- Санитарный норматив № 3938-85 остается действующим [1].

Разработан комплекс мероприятий по уменьшению возможного неблагоприятного воздействия отходов на окружающую среду при их сборе на территории, включающий: первичный сбор отходов по классам внутри каждого из подразделений в одноразовые пакеты разной окраски, помещенные в многоразовые баки объемом 50 л соответствующего цвета; заполнение одноразового пакета не должно превышать $\frac{3}{4}$ его объема; обязательная дезинфекция перед сбором в одноразовую упаковку (для отходов класса Б и В); перемещение и перегрузка отходов из многоразовых баков в межкорпусные контейнеры, предназначенные для данного класса отходов. Отходы классов Б и В подвергают обязательной дезинфекции перед сбором в одноразовую упаковку непосредственно на местах их первичного образования упрощенным способом: в одноразовый пакет наливают дезинфицирующий раствор, подготовленный в специально выделенной для этого емкости, и оставляют до окончания рабочего дня. Сбор отходов класса Г определяется исходя из класса их опасности на основании действующих нормативных документов: СанПиН 2.1.7.1322-03 «Гигиенические требования к размещению и обезвреживанию отходов производства и потребления». Предварительная обработка их перед сбором отходов не требуется. Для отходов класса А планируются применять пакеты (контейнеры) белой окраски, для отходов класса Б – желтой окраски, для отходов класса В – красной окраски, для отходов класса Г

цвет контейнера четко не установлен. В общем случае на плотность отходов ЛПУ влияют те же факторы, что и на морфологический состав отходов: профиль и техническая оснащенность учреждения. Влажность - один из основных показателей теплотехнических характеристик. Значения влажности отходов ЛПУ колеблются от 20 до 70 %.

Схема сбора и утилизации отходов состоит из нескольких разделов:

- паспортные данные ЛПУ, вид медицинской деятельности;
 - информация о потребности расходных материалов;
 - сведения о помещении, где будут храниться медицинские отходы;
 - информация о наличии договоров со специализированными организациями на сбор и транспортирование медицинских отходов класса Б и В к месту утилизации;
 - краткое описание порядка сбора и первичной дезинфекционной обработки медицинских отходов;
 - расчет количественных и структурных показателей накопления медицинских отходов за смену, за год по существующим методическим указаниям;
 - поэтажные планы помещений ЛПУ с указанием потоков движения отходов по классам опасности к месту первичного сбора; инструкция по обращению с отходами [2].
- медицинских отходов представлены в таблице.



Классификация отходов ЛПУ по ведущему классу опасности

Мероприятия по отходам класса А:

1. Вместе до начала оказания пациентам медицинской помощи одноразовый пакет закрепляется на многоразовый сборник или специальную тележку.
2. Наполненные на 2/3 пакеты герметизируют, извлекают из сборников и загружают в пакет для бытовых отходов. Затем их транспортируют к месту установки контейнера, предназначенного для сбора отходов класса А.
3. Дезинфекция многоразовых сборников или спецтележек подразумевает их обтирание ветошью, смоченной дезраствором.

Мероприятия по отходам класса Б:

1. Отходы подлежат дезинфекции в месте их образования. В герметичный одноразовый пакет для сбора отходов класса Б (желтый), прикрепляемый к стойке тележки, наливают дезинфицирующий раствор (не менее 1/3- 1/4 предполагаемого объема отходов).
2. После заполнения пакета примерно на 60-70 % сотрудник, отвечающий за сбор отходов в месте их первичного сбора, в марлевой повязке и резиновых перчатках, не снимая пакет со стойки-тележки, удаляет из него воздух, герметизирует и маркирует.
3. Отходы этого класса транспортируют только в герметичной одноразовой упаковке желтого цвета в транспортных тележках.
4. Для дезинфекции отходов используют дезсредства и препараты в режимах, обеспечивающих уничтожение вирусов, в том числе гепатита А, В, С и вируса иммунодефицита человека (ВИЧ).
5. Дезинфекцию контейнеров для сбора отходов производит автотранспортная организация, вывозящая отходы.

Мероприятия по отходам класса В:

1. Сбор отходов данного класса осуществляется в одноразовую упаковку. Мягкая упаковка (одноразовые пакеты) должна быть закреплена на специальных стойках (тележках).
2. После заполнения пакета примерно на 3/4 из него удаляется воздух и сотрудник, ответственный за сбор отходов в данном медицинском подразделении, осуществляет его герметизацию с соблюдением требований техники безопасности с возбудителями 1-2 групп патогенности.
3. Микробиологические культуры и штаммы, вакцины должны собираться в одноразовую твердую герметичную упаковку.
4. Транспортирование всех видов отходов класса В вне пределов медицинского подразделения осуществляется только в одноразовой упаковке после ее герметизации.

Мероприятия по отходам класса Г:

1. Отходы этого класса собирают в закрытые герметичные емкости. После заполнения их герметизируют и хранят во вспомогательных помещениях.
 2. Вывозят отходы класса Г специализированные предприятия на договорных условиях.
- Преимущества и недостатки технологий переработки и захоронения медицинских отходов

Технологии переработки или захоронения	Преимущества	Недостатки
1. Сжигание во вращающихся печах	Применимо для инфицированных, токсичных и фармацевтических отходов и цитостатиков	Высокие капитальные и эксплуатационные затраты
2. Сжигание в пиролитических печах	Очень высокая степень дезинфекции. Применимо для инфицированных, токсичных и большинства фармацевтических отходов	Неполное разрушение цитостатиков; сравнительно высокие капитальные и эксплуатационные затраты
3. Сжигание в однокамерных печах	Хорошая степень дезинфекции. Значительное сокращение объема и веса отходов. Остатки могут захораниваться на полигонах ТБО. Не требует высококвалифицированного обслуживания. Сравнительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты	Значительные выбросы загрязняющих веществ. Необходимо периодически удалять золу и шлак. Неэффективно для разрушения устойчивых к температуре химических соединений и цитотоксинов
4. Химическая дезинфекция	Высокая эффективность дезинфекции при хорошем исполнении. Некоторые дезинфектанты сравнительно недороги. Имеется уменьшение объема отходов	Требуется высококвалифицированное обслуживание. Используются токсичные вещества, которые требуют выполнения специальных требований техники безопасности. Неприменима для токсичных отходов, лекарственных препаратов и некоторых инфицированных отходов
5. Влажная термическая обработка (автоклавная стерилизация).	Экологически благоприятна. Значительное сокращение объема отходов за счет измельчения и воздействия пара под давлением. Сравнительно низкие капитальные и эксплуатационные затраты.	Устройства для размола отходов часто ломаются и плохо работают. Требуется высококвалифицированное обслуживание. Неприменима для биологических, фармацевтических и токсичных отходов, а также для отходов, которые плохо проницаемы для пара.
6. Микроволновая обработка	Высокая эффективность дезинфекции при хорошем обслуживании. Значительное сокращение объема отходов. Экологически благоприятна	Сравнительно большие капитальные и эксплуатационные затраты. Возможны проблемы с обслуживанием и техническим сопровождением.
7. Капсулирование	Просто и безопасно. Низкая стоимость. Может применяться для фармацевтических отходов	Не рекомендуется применять для потенциально инфицированных отходов, кроме острых предметов
8. Захоронение	Низкая стоимость. Сравнительно безопасно, если исключены доступ и природный дренаж	Безопасно только в том случае, если исключены доступ и приняты специальные меры предосторожности
9. Цементирование.	Сравнительно недорого.	Неприменимо к инфицированным отходам.

Мероприятия по отходам класса Д: Сбор, хранение, удаление отходов данного класса осуществляется в соответствии с требованиями правил работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений, нормами радиационной безопасности, и других действующих нормативных документов, которые регламентируют обращение с радиоактивными веществами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Чабала Л.И., Чабала В.А., Звягинцева А.В. Экологическая безопасность человека / Вестник ВГТУ. - Воронеж: ГОУВПО «Воронежский государственный технический университет», 2010. - Т.6. - № 2. - С. 100 – 102.
- [2]. Звягинцева А.В., Болдырева О.Н., Усов Ю.И. Целенаправленное управление экологической безопасностью производств / Вестник ВГТУ «Системы и средства безопасности в чрезвычайных ситуациях». Выпуск 10.1. – Воронеж, 2004. – С. 67-71.

АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОПАСНЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИИ ГОРОДА ВОРОНЕЖА И ОЦЕНКА ЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Звягинцева А.В.¹, Лутовац М.²

¹ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

zvygincevaav@mail.ru

²Университет Союза Никола Тесла, Белград, Республика Сербия

lutovac@mail.ru

В связи с повышением требований к охране окружающей среды остро стоит вопрос о переработке промышленных продуктов и отходов различных производств, содержащих металлическую ртуть или ее соединения. Одним из таких отходов являются вышедшие из употребления люминесцентные лампы, термометры и другие изделия, которые в больших количествах образуются на предприятиях и в учреждениях.

Цель: проведение оценки воздействия предприятий на окружающую природную среду и всестороннего анализа технологии переработки ртутьсодержащих отходов. Задачи: анализ технологии переработки ртутьсодержащих отходов на предприятии ООО «ЭВО» города Воронежа; оценки воздействия предприятий на окружающую природную среду.

В экстремальных ситуациях в окрестностях таких предприятий формируются значительные по площади зоны загрязнения, характеризующиеся высоким содержанием ртути в различных материалах и окружающей среде. Опасность таких производств во многих случаях усугубляется отсутствием необходимых природоохранных мероприятий и низким уровнем производственной культуры, ведущих к тому, что ртуть после завершения технологических процессов практически полностью переходит в отходы, сточные воды, атмосферные выбросы. Обнаруженные превышения связаны с: 1. Поставкой клиентами ООО «ЭВО» большого количества битых люминесцентных ламп; 2. Отработкой сорбента ХПР в адсорбере для очистки технологических газов от остаточной ртути.

Раньше демеркуризация токсичных отходов и промпродуктов, содержащих ртуть, осуществлялась на ртутных предприятиях переработкой совместно с минеральным сырьем. Наибольшее распространение получил окислительный обжиг [1]. Обжиг с отгонкой ртути осуществляется в трубчатых, много подовых, ретортных и печах кипящего слоя при температуре 700 °С. В основу гидрометаллургической переработки ртутьсодержащих концентратов положена высокая растворимость киновари в растворах сернистого калия (K₂S) и сернистого натрия (Na₂S). Гидрометаллургические способы извлечения ртути применяются в основном при переработке вторичного сырья (таблица).

Сухой пиролюзитный метод широко применяется при извлечении паров ртути из вентиляционных выбросов промышленных предприятий. Теоретический расход диоксида марганца на 1 кг ртути составляет 0,217 кг. Степень очистки газов от ртути составляет 90-96 %, от сернистого ангидрида 98-99 %.

Технологии утилизации ртутьсодержащих отходов	Краткая характеристика
Окислительный обжиг: 1. В трубчатых печах.	1. Большое разбавление ртутных паров и смешивание их с топочными газами (количество отходящих газов от 500 до 700 нм ³ /т руды), образование большого количества довольно бедной ступпы, требующей дополнительной переработки с использованием ручного труда
2. В многоподовых печах.	2. Большое пыление при пересыпки руды с пода на под, необходимость применения фасонного кирпича, образование большого количества ступпы.
3. В печах кипящего слоя (при температуре 700°C).	3. Большое количество газов, большой унос пыли, что вызывает необходимость применения более дорогих и совершенных способов их очистки, ведёт к образованию бедной ступпы.
1. Перманганатный метод. 2. Сухой пиролюзитный метод.	Основной недостаток указанных методов – большой расход перманганата калия, связанный главным образом с окислением примесей органических веществ.

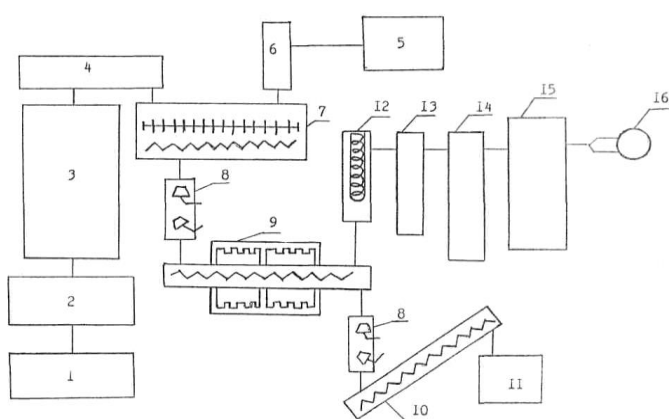
Основной недостаток указанных методов – большой расход перманганата калия, связанный главным образом с окислением примесей органических веществ. При превышении содержания ртути и хлора могут создаться определенные затруднения при выбросе газов в атмосферу и при переработке промпродуктов с целью извлечения ртути (таблица). Пары ртути и её соединения весьма ядовиты. Жидкая ртуть опасна прежде всего своей летучестью: если хранить её открытой в лабораторном помещении, то в воздухе создаётся парциальное давление ртути 0,001 мм. рт.ст. (при 20 °C). Это много, тем более что предельно допустимая концентрация ртути в промышленных помещениях 0,01 мг/м³. Ртуть оказывает на организм человека эмбриотоксическое действие [2].

На предприятиях должна иметься специально оборудованная площадка для временного хранения ртутьсодержащих отходов. До сдачи на ртутьперерабатывающее предприятие на ней хранятся вторичная ртуть, ступпа, сорбенты и фильтрующие элементы, отработанные по ртути. Установка термической демеркуризации размещена в отдельно стоящем производственном корпусе, расстояние между которым и административно-хозяйственным зданием превышает 50 метров. Поверхности стен и потолка выполнены ровными, гладкими и обработаны ртутьнепроницаемыми лакокрасочными покрытиями согласно СНиП «Отделочные покрытия строительных конструкций» [№4607-88 от 04.04.1988].

Установка УДЛ-150М предназначена для термической демеркуризации (удаления ртути) из люминесцентных ламп всех типов, а также горелок ртутных ламп высокого давления типа ДРЛ. После удаления ртути оставшийся стеклобой подлежит утилизации на полигоне твердых бытовых отходов или промышленных отходов. Установка изготовлена для эксплуатации в стационарных помещениях (климатическое исполнение УХЛ, категории 4.2. по ГОСТ 15150-69). Основные технологические операции: распаковка ртутьсодержащих ламп на складе; загрузка ламп в дробилку; дробление ламп на куски размером не более 30 мм; термообработка ламп в печи, где ртуть переходит в газообразное состояние; выгрузка демеркуризованного стеклобоя из печи в специальные контейнеры. Приборы с ртутным заполнением утилизируются следующим образом: ртуть с приборов

сливается, приборы промываются водой, затем демеркуризируются раствором подкисленного перманганата калия и снова промываются водой.

Более 99 % ртути из ламп переводится в продукты, отправляемые на ртутьперерабатывающее предприятие: 72 % ртути переходит в ступпу и 27,1 % сорбируется на поглотители, т. е. переходит в отработанный сорбент. Во время проведения инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу выявлены следующие источники выделения ЗВ: тележка, элеватор, загрузочное устройство, дробилка, адсорбер, конвейер, контейнер для приема демеркуризованного стеклобоя, стол разборки ДРЛ и дробилка горелок ДРЛ (рисунок). Загрязняющие вещества из указанных источников выделения поступают либо в технологические газы, либо в воздух вытяжной вентиляции и все вместе поступают в выхлопную трубу предприятия, откуда отбираются пробы воздуха для анализа на содержание ртути и неорганической пыли при контроле норм ПДВ.



- 1.Склад. 2.Тележка. 3.Элеватор.
4.Загрузочное устройство. 5.Комната
разборки ДРЛ. 6.Дробилка для
горелок ДРЛ и ламповых отходов.
7.Дробилка. 8.Система клапанов
9.Печь шнековая. 10.Конвейер.
11.Контейнер для стеклобоя.
12.Фильтр с дожигателем.
13.Конденсатор. 14.Фильтр рукавный.
15.Адсорбер. 16. Компрессор

Блок-схема переработки ртутьсодержащих ламп

Полученные результаты. Мероприятия по охране атмосферного воздуха следующие: установка демеркуризации работает под разрежением, что исключает выделение паров ртути в атмосферу; технологические пары от установки демеркуризации проходят очистку в адсорбере на сорбенте ХПР до сброса в атмосферу; в местах возможного выделения паров ртути, а также при ремонте оборудования предусмотрены местные отсосы с очисткой запыленного воздуха в адсорбере; в местах возможного выделения пыли в местах пересыпки, дробления и сортировки демеркуризованного стеклобоя предусмотрены аспирационные отсосы с очисткой запыленного воздуха в рукавном фильтре.

Вывод: Ртуть относится к сильно токсичным веществам, то в целях избегания несчастных случаев на производстве должна соблюдаться техника безопасности. Для того чтобы избежать загрязнения атмосферного воздуха установлено оборудование для очистки отходящих газов. В питьевую воду исключено попадание загрязняющих веществ. При проливе ртути в почву предусмотрена демеркуризация загрязненной почвы на установке УДЛ-150М. [3].

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Альтерман Н.А., Сорокина С.Ф. Меры профилактики при работе со ртутью /Н.А. Альтерман, С.Ф. Сорокина // Гигиена и санитария. – М., 1986, №7. - С. 32-45.
- [2]. Чабала Л.И., Чабала В.А., Звягинцева А.В. Экологическая безопасность человека / Вестник ВГТУ. - Воронеж: ГОУВПО «Воронежский гос. технический университет», 2010. - Т.6. - № 2. - С. 100 – 102.
- [3]. Болдырева О.Н., Звягинцева А.В. Альтернативные технологии водоподготовки в условиях рыночной экономики и требований экологической безопасности / Вестник ВГТУ. Серия «Системы и средства безопасности в ЧС». - Воронеж: ГОУВПО «ВГТУ», 2007. - Т.3. - №2. - С. 176-180

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ ИХ КАТОДНОГО СИНТЕЗА

Карпинец А.П.

Донецкий национальный технический университет, Донецк, Украина

kf-znd@adidonntu.ru

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке теоретических основ инновационных технологий синтеза полимеров и пластмасс с заданным комплексом физико-химических свойств, в особенности электрохимически инициированной полимеризации (ЭХП). Специфика ЭХП – строгий контроль стадий возбуждения и обрыва полимерных цепей, а также ориентация макромолекул на поверхности электродов открывают большие синтетические возможности для получения «живущих» и кристаллических полимеров, новых функциональных материалов, покрытий с уникальными свойствами для химических источников тока, микро-электроники, лазерной техники, нанотехнологий, химической технологии [1]. Кроме того, в ЭХП с помощью специальных методик удастся совмещать процессы генерирования и идентификации активных центров и их нестабильных интермедиатов, а использование электрохимических методов, основанных на быстрых процессах, позволяет с высокой точностью оценить скорости элементарных реакций самой полимеризации, что весьма существенно для развития фундаментальных исследований химии ВМС и высоких технологий [2, 3].

Для достижения необходимых физико-химических свойств ВМС довольно широко осуществляется модификация полимеров и композитов на их основе: варьирование природы инициаторов, мономеров, растворителей, фоновых электролитов, преимущества «живой» карбанионной (катионной) техники при введении функциональных групп в полимерные матрицы, совмещение электросинтеза с допированием ионами фона при получении синтетических металлов, инъекция электрода в сопряженные полимеры [2].

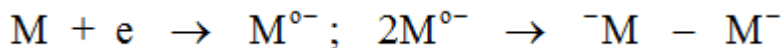
При исследовании ЭХП систем: стирол (St) – метилметакрилат(М) – апротонный растворитель – $(\text{Alk})_4\text{NClO}_4$ (Alk: CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9) нами выявлена и реализована новая особенность – возможность регулирования состава, микроструктуры и диэлектрических свойств сополимеров (СПЛ) посредством изменения потенциала (Е) катода.

ЭХП проводили в потенциостатических условиях в электролизере с диафрагмой в атмосфере аргона при 298К. Катод – Al, Cu, Pt, Fe, Cr, Zn – пластины, анод-стеклоуглерод, электрод сравнения Ag/AgCl. В качестве сред электросинтеза СПЛ использовали диметилсульфоксид, диметилформамид, диметилацетамид, ацетонитрил, пропиленкарбонат. Продукты восстановления St и М идентифицировали на спектрометре Specord UV-Vis и радиоспектрометре Bruker EP-200. Состав и микроструктуру СПЛ устанавливали по ИК-(Specord-75 IR) и ПМР-(WP-200-SY)- спектрам. Диэлектрические свойства полимерных пленок при частоте 1кГц оценивали на приборе TR-9701. Аппаратура, методика экспериментов и расчетов описаны нами ранее [4,5].

Из результатов проведенных квантово-химических расчетов (ППДП/2) электронной структуры St и М, их анион-радикалов и дианионов [5] следует, что электровосстановлению в обоих случаях подвергается $\text{C}=\text{C}$ связь. В анион-радикалах электронная плотность делокализуется по системе сопряжения $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ у М и бензольному кольцу St. Характерно, что спиновая плотность (σ , а.е.) винильной группы $\text{St}^\bullet$ (0,3726) ниже, чем у $\text{M}^\bullet$ (0,6769), а поляризация, напротив, выше соответственно 0,1817 и – 0,0294. Этим объясняется более легкое присоединение второго электрона к $\text{St}^\bullet$ в сравнении с $\text{M}^\bullet$ [5]. На α -углеродном атоме винильной группы $\text{St}^\bullet$ σ_α незначительна (0,0019 а.е.), что сохраняет канал для приема следующего электрона и появления двухэлектронной волны. У М $\sigma_\alpha=0,2114$ а.е. и

восстановление с участием второго электрона в достигаемых при ЭХП потенциалах не реализуется.

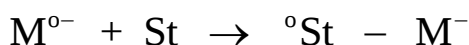
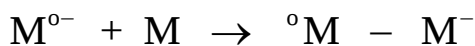
Данные экспериментальных исследований ЭХП виниловых мономеров подтверждают эти выводы. В ходе поляризационных измерений в сочетании с УФ- и ЭПР-спектроскопией установлено, что восстановление М на стационарных катодах, р.к.э. и ВДЭК в среде апротонных растворителей происходит по одноэлектронному механизму с последующей димеризацией анион-радикалов (время жизни ~ 0.021 с):



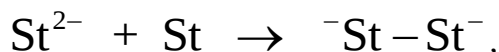
По мере затухания сигнала ЭПР $M^{\bullet-}$ возрастает интенсивность желтого окрашивания католита с $\lambda_{\text{макс}} = 403\text{ нм}$, характерным для ${}^{\bullet}M - M^{\bullet-}$ [6]. Разряд St на всех изученных электродах осуществляется в одну двухэлектронную стадию (St^{2-} идентифицированы по спектрам поглощения раствора с $\lambda_{\text{макс}} = 323\text{ нм}$ [7]) и контролируется диффузией деполяризатора:

$St + 2e \rightarrow St^{2-}$. На это указывают линейный характер зависимостей предельного тока $I_{\text{пред}}$ от концентрации мономера в интервале 0,05–7,0М и скорости вращения электрода (600–3700 об/мин), значения температурных коэффициентов $I_{\text{пред}}$ (1,50–1,55%/K), отсутствие падения тока при неизменном потенциале (свойственного, как известно [7], процессу формирования на электроде изолирующего покрытия). Очевидно, образующиеся при электросинтезе на стационарных катодах полимерные пленки обладают сравнительно высокой проницаемостью как для ионов фонового электролита, так и для молекул мономеров.

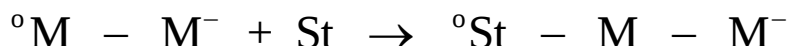
Информация о составе сополимеров, результаты изучения влияния ингибиторов и кинетики процесса свидетельствуют о протекании сополимеризации на поверхности катода по анионному механизму, а в объеме раствора – по смешанному анионно-радикальному [4]. Это различие обусловлено неодинаковой активностью $M^{\bullet-}$: в приэлектродном слое из-за высокой концентрации анион-радикалов преобладает их димеризация, а в объеме раствора предпочтительнее их взаимодействие с молекулами мономеров:



Вследствие этого на поверхности катода звенья стирола включаются в полимерную цепь по реакции:



тогда как в растворе имеет место их присоединение к $M^{\bullet-}$ и ${}^{\bullet}M - M^{\bullet-}$:



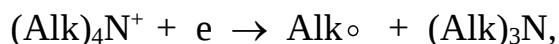
Последнее становится особенно заметным в растворах с высоким исходным содержанием St (60–90 мол.% по отношению к М).

При анализе зависимостей состава сополимеров, полученных на катоде и в объеме системы, от потенциала генерирования активных центров СПМ, установлено, что в условиях восстановления М ($E \leq -1,56$ В) образуется гомополимер даже при электролизе исходной смеси, заметно обогащенной St (90 мол.%). Это обусловлено тем, что иницирующие частицы – продукты димеризации $M^{\bullet-}$ ($\lambda_{\text{макс}} = 403\text{ нм}$), не способны возбуждать анионную СПМ его со St [6]. При повышении катодной поляризации ($E = -1,59$ – $-1,86$ В) происходит восстановление St и наблюдается плавное возрастание содержания его звеньев в полученных сополимерах. В электронном спектре поглощения католита происходит увеличение интенсивности полосы $\lambda_{\text{макс}} = 323\text{ нм}$, принадлежащей St^{2-} . При изучении кинетики процесса установлено, что оптическая плотность раствора пропорциональна концентрации иницирующих частиц и определяется величиной E катода и временем его поляризации.

Следовательно, варьируя потенциал катода, можно в одной и той же системе попеременно регулировать активную форму то одного, то другого мономера. В этом важное

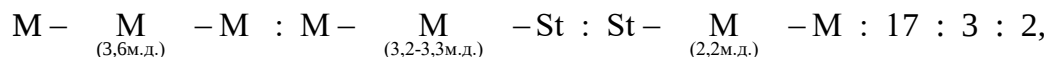
в синтетическом аспекте преимущество ЭХП в сопоставлении с химическим возбуждением СПМ.

При достижении области потенциалов разряда фона ($E = -1,91-2,00$ В), когда концентрация дианионов стирола постоянна, состав сополимеров оказывается неизменным. Алкильные радикалы, образующиеся на катоде:



не участвуют в иницировании СПМ из-за высокой активности в реакциях димеризации и диспропорционирования [6].

Неравноценность условий ЭХП на поверхности электрода и в объеме раствора вносит свою специфику и в архитектуру макромолекул. По данным ПМР-спектров, на катоде формируется СПЛ преимущественно блочной структуры с соотношением триад:



в объеме же наряду с блочными обнаружены и чередующиеся последовательности 4 : 3 : 4. Аналогичные изменения в морфологии полимерных цепей зафиксированы ИК-спектрами: в СПЛ, выделенном из католита, наблюдается смещение полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ группы в 30см^{-1} ($1150-1120\text{см}^{-1}$), тогда как в полученном на электроде всего в 10см^{-1} .

Обнаружено, что пропорционально величине катодной поляризации изменяется электрическая прочность СПЛ, причем своей оптимальной величины 110МВ/м она достигает у ВМС с довольно высоким количеством звеньев малополярного мономера- St. Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) для СПЛ на катоде изменяется в пределах от 0,0050 ($E = -1,56$ В) до 0,0030 ($E = -1,86$ В); для СПЛ в растворе- соответственно 0,0050-0,0012.

Таким образом, ЭХП позволяет, изменяя потенциал рабочего электрода, регулировать не только состав и микроструктуру, но и диэлектрические показатели СПЛ. Существенно отметить, что такое регулирование в процессе электросинтеза достигается гораздо легче и селективнее, чем при химическом иницировании [6], когда в равновесии с продуктами восстановления мономеров находится не полностью прореагировавший катализатор.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Электрохимия органических соединений в начале XXI века.// Под ред. Гулятья В.П., Кривенко А.Г., Томилова А.П. М.: Компания Спутник+, 2008. 578с.
- [2] Безуглый В.Д., Карпинец А.П. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия. М.: ВИНТИ. 1993. Т.39. С.65.
- [3] Кавалейро А., Хоссон Д. Наноструктурные покрытия. М.: Техносфера. 2011. 752с.
- [4] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2001. Т.37. №12. С. 1503.
- [5] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2000. Т.36. №8. С. 1026.
- [6] Шварц М. Анионная полимеризация. Карбанионы, живущие полимеры и процессы с переносом электрона. М.: Мир. 1971. 669с.
- [7] Карпинец А.П. // Электрохимия. 2004. Т. 40. №2. С. 215.

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ *d*- И *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Рябов Д.Д.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

nphk@mail.ru

Широкое использование гидрофобных покрытий вызывает необходимость совершенствования способов их получения, расширение ассортимента, синтеза

супергидрофобных материалов, Гидрофобность покрытий определяется смачивающей способностью водой материала, наносимого на поверхность изделия.

В данном сообщении приведены данные по смачивающей способности материалов на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов.

Получение материала и его нанесение на различные поверхности осуществляли следующим образом. В стеклянную ячейку наливали 8 мл водного раствора соли металла и осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол). Для извлечения материала из переходного слоя тонкую стеклянную пластинку (24×16×2 мм) узким торцом медленно с постоянной скоростью (~ 1 мм/с) погружали через слой легкой фазы и межфазную поверхность в тяжелую фазу на глубину 10 мм. Выдерживали пластинку определенное время в неподвижном состоянии, а затем медленно извлекали из системы*. Извлеченный фрагмент материала межфазных образований промывали водой и органическим разбавителем. Краевой угол смачивания определяли измеряя с помощью катетометра диаметр (d) и высоту капли (h), помещенной на материал. Краевой угол смачивания (θ) рассчитывали по уравнению

$$\cos \theta = \frac{(d/2)^2 - h^2}{(d/2)^2 + h^2}.$$

Экспериментальные данные показывают, что величина краевого угла смачивания покрытия, адгезированного на стеклянную пластинку, зависит от времени контакта пластинки с межфазной областью. Влияющими факторами также являются природа разбавителя Д2ЭГФК и природа металла.

При увеличении времени выдержки стеклянной пластинки в межфазной области гидрофобность материала возрастает. Особенно ярко это проявляется при высоких временах, когда в системе образуется высокоэластичный гель. При пяти секундном контактировании стеклянной пластинки с переходной областью, через определенное время извлекаемый материал на поверхности пластинки показывает осциллирующее значение краевого угла смачивания для редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой подгруппы. Это указывает на неоднородность нанесенного покрытия, вызванное различием адгезионной способности синтезируемого материала.

Величина краевого угла смачивания поверхности стеклянной пластинки, покрытой материалом на основе ди-(2-этилгексил)фосфата лантаноида, антибатна растворимости воды в органическом растворителе. При использовании разбавителя с низкой растворимостью воды при получении материала межфазных образований и последующее нанесение его на поверхность стеклянной пластинки делает ее супергидрофобной, однако при этом снижается адгезионная способность материала и ухудшается равномерность покрытия; оно становится менее ровным и местами растрескивается. Поверхность неоднородна, наблюдаются наслоения и, напротив, углубления, характеризующиеся меньшей толщиной покрытия, но большей однородностью.

Доля кристалличности материала на основе солей ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты РЗЭ иттриевой подгруппы выше, чем для РЗЭ цериевой подгруппы и значительно выше, чем для d -элементов, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Это приводит к более высоким значениям краевого угла смачивания для материалов на основе РЗЭ иттриевой подгруппы. Кроме того, изменяется и содержание воды в составе материала, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Нанесение материала на различные поверхности позволяет модифицировать ее, придавая ей водоотталкивающую способность. Сохранность гидрофобных свойств покрытия апробирована в атмосферных условиях. Алюминиевый провод, покрытый тонкой пленкой материала межфазных образований, характеризуется постоянством гидрофобности в

* Аналогично материал межфазных образований наносили на алюминиевый и медный провода, хлопчатобумажную ткань и кожу.

морозное время и снижается в дождливое время. В период сильных дождей (6 дней) толщина покрытия уменьшилась на 12 %.

Таким образом, показана возможность получения гидрофобного материала на основе РЗЭ. Установлена зависимость краевого угла смачивания от природы разбавителя Д2ЭГФК и природы металла. Определена доля кристалличности в материал, которая выше в случае элементов иттриевой подгруппы. Показано, что покрытие на поверхности алюминиевого провода не изменяет свойство гидрофобности в холодное время года, но уменьшается его толщина и снижается гидрофобность в дождливое время.

КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ

Князев А.А., Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
knjazev2001@mail.ru

Неослабевающий интерес к координационным соединениям лантаноидов обусловлен их уникальными спектрально-люминесцентными характеристиками, такими как узкая полоса излучения и большое время жизни люминесценции. Это позволяет использовать производные лантаноидов для широкого круга приложений в науке и технике, включая получение органических светодиодов, новых источников света, перестраиваемых лазеров, оптоволоконных кабелей, светотрансформирующих и функциональных материалов различного назначения. Однако в последние годы исследования в этой области все больше переходят от синтеза координационных соединений лантаноидов к их включению в различные виды матриц (органические, неорганические или органо-неорганические). При этом замечено, что матрица не только придает химическую и термическую стабильность комплексу и повышает механическую прочность, но и, в ряде случаев, увеличивает эффективность люминесценции.

В работе исследована возможность получения светотрансформирующих пленок на основе полимерной матрицы ПММА и мезогенных комплексов Eu(III) и Tb(III) (рис. 1), способных преобразовать УФ-излучение в видимое (рис. 2).

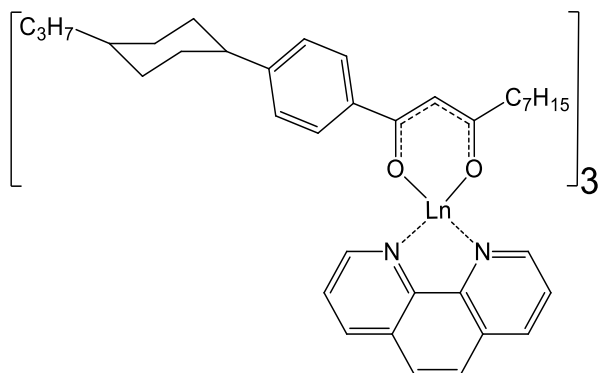


Рис. 1. Структурная формула комплексов, где Ln=Eu(III), Tb(III)

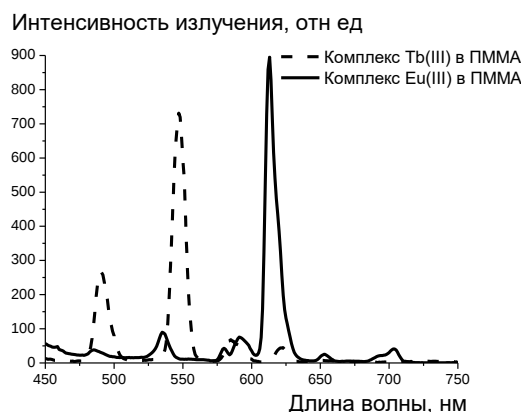


Рис. 2. Спектр излучения пленок на основе комплексов Ln(III)

Особенности строения мезогенных комплексов позволяют получать прозрачные высокоэффективные светопреобразующие пленки различной толщины при сравнительно

малых концентрациях комплексов Eu и Tb в ПММА методами полимеризации *in situ* и *spin coating*.

Исследованы оптические свойства пленок с различным содержанием комплексов Eu и Tb в полимерной матрице и установлен механизм преобразования УФ-излучения в данных композитах. При изучении спектров пропускания обнаружено, что пленки полученные методами полимеризации *in situ* практически полностью поглощают УФ-излучение и обладают высокой степенью пропускания (70-80%) видимого света, а пленки, полученные методом *spin coating* пропускают более 98% света в интервале длин волн 400-800 нм.

Полученные пленки могут найти применение в качестве светотрансформирующих материалов, эмиттеров прозрачных световых панелей и органических светодиодов, компонентов оптоволокну и материалов для перестраиваемых лазеров с изменяемым излучением в широком диапазоне длин волн.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, госзадание № 4.5557.2017/БЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ЦИНК - СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕМЕНТА

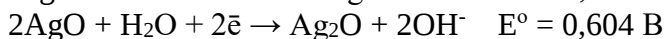
Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н.

Центр физико-химических исследований и анализа, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Алматы, Республика Казахстан

konakbaeva@mail.ru

Гальванические элементы на основе электрохимической системы цинк – серебро наряду с рядом недостатков имеют неоспоримое достоинство. Поэтому интерес к гальваническим элементам на основе системы цинк – серебро и изучение их с помощью различных методов продолжаются [1-3]. В данной работе представлены результаты моделирования цинк-серебряного элемента (ЦСЭ) в размерности 2D. В модели ЦСЭ были учтены следующие электрохимические реакции:

в положительном элементе



в отрицательном элементе



Кинетические уравнения для этих электрохимических реакций были представлены в следующем виде:

$$i_{\text{loc1}} = i_{01} \left\{ \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{OH}^- , \text{ref}}} \right)^2 \left(\frac{c_{\text{Ag}}}{c_{\text{Ag}_2\text{O}}} \right)^2 \exp \left(\frac{n\alpha_{a1}F\eta_1}{RT} \right) - \left(\frac{c_{\text{Ag}_2\text{O}}}{c_{\text{Ag}_2\text{O} , \text{ref}}} \right) \exp \left(\frac{-n\alpha_{c1}F\eta_1}{RT} \right) \right\}$$

$$i_{\text{loc2}} = i_{02} \left\{ \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{OH}^- , \text{ref}}} \right)^2 \left(\frac{c_{\text{Ag}_2\text{O}}}{c_{\text{AgO}, \text{ref}}} \right) \exp \left(\frac{n\alpha_{a2}F\eta_2}{RT} \right) - \left(\frac{c_{\text{AgO}}}{c_{\text{AgO} , \text{ref}}} \right) \exp \left(\frac{-n\alpha_{c2}F\eta_2}{RT} \right) \right\}$$

$$i_{\text{loc3}} = i_{03} \left\{ \left(\frac{c_{\text{OH}^-}}{c_{\text{OH}^- , \text{ref}}} \right)^2 \left(\frac{c_{\text{Zn}}}{c_{\text{Zn} , \text{ref}}} \right)^2 \exp \left(\frac{n\alpha_{a3}F\eta_3}{RT} \right) - \left(\frac{c_{\text{ZnO}}}{c_{\text{Zn} , \text{ref}}} \right) \exp \left(\frac{-n\alpha_{c3}F\eta_3}{RT} \right) \right\}$$

В этих уравнениях $i_{\text{loc}i}$ - плотность тока частной реакции i , i_{0i} - плотность тока обмена, α_{ai} и α_{ci} катодный и анодный коэффициенты переноса, c_i – концентрации частиц. Перенапряжение электродной реакции η рассчитывалось как разность значений налагаемого

на электрохимическую ячейку напряжения и равновесного потенциала электрохимической реакции.

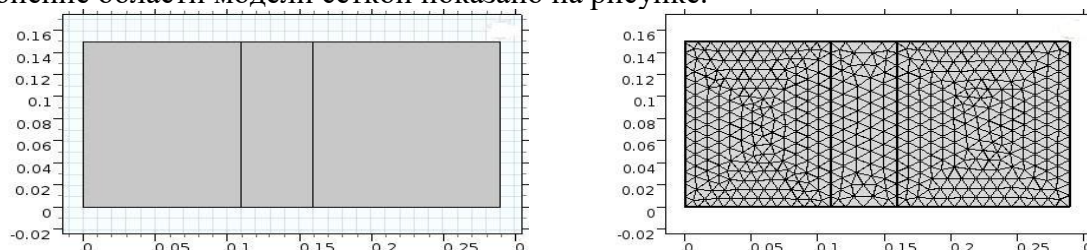
В моделировании серебряный и цинковый электроды рассматривались, как пористые электроды, разделяющая их мембрана также моделировалась пористой перегородкой.

В процессе моделирования рассчитывалось изменение пористости системы мембрана электрода ЦСЭ, изменение концентрации компонентов серебряного и цинкового электрода (концентрация Ag, Ag₂O, AgO, Zn и ZnO), а также изменение концентрации щелочи в ЦСЭ.

Модель цинк-серебряного элемента представлена на рисунке в виде трех областей. Левая область - серебряный электрод, середина - пористая перегородка, правая область – цинковый электрод. Размеры областей выражены в сантиметрах.

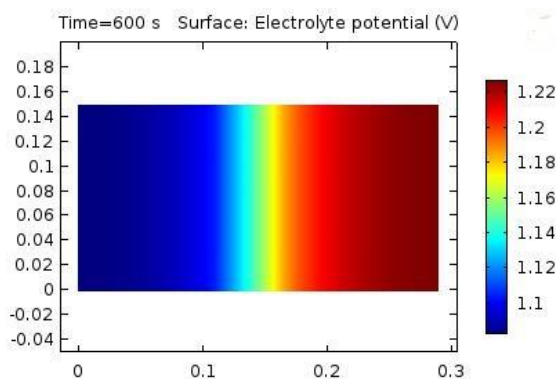
Решение системы уравнений, описывающих изменение концентрации электроактивных частиц и пористости в ЦСЭ во времени, проводилось методом конечных элементов (КЭ).

Разбиение области модели сеткой показано на рисунке.

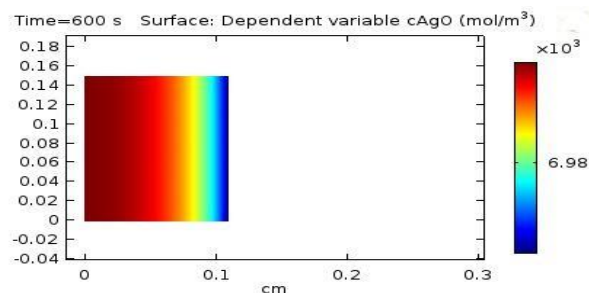
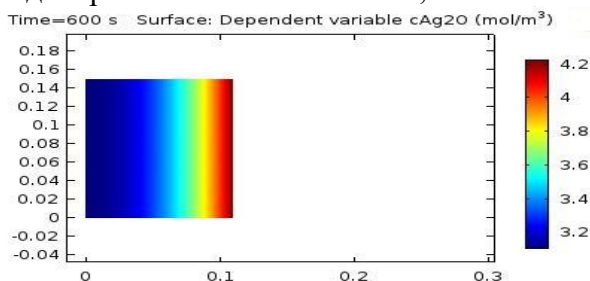


Результаты моделирования представлены также в виде рисунков.

На рисунке показано распределение потенциала по области моделирования, ток ячейки 0,6 А/см².

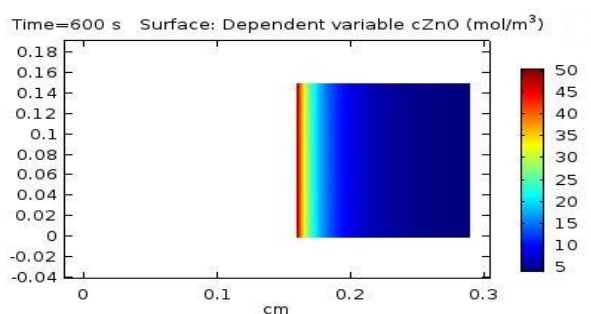
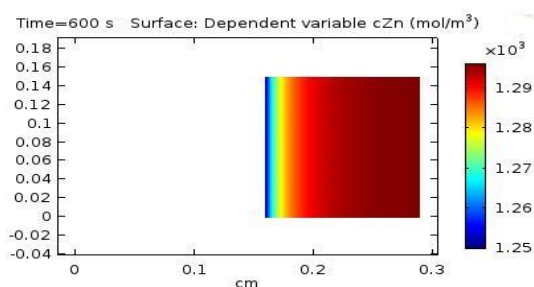


На следующих рисунках изображены распределения концентрации Ag₂O и AgO по области моделирования. Ток ячейки – 0,6 А/см².



На рисунках видно, что вблизи пористого разделителя происходит увеличение концентрации оксида серебра (1) и наблюдается уменьшение концентрации серебра (2). При сравнении рисунков можно заключить, что изменение концентрации оксида серебра (1) по площади модели более значительно, чем для оксида серебра (2).

На следующих рисунках представлены распределения концентраций Zn и ZnO в цинковом элементе ЦСЭ. Ток ячейки – 0.6 А/см².



Из сравнения этих рисунков можно сделать вывод, что изменение концентрации компонентов в цинковом электроде ЦСЭ протекает в основном в областях, соприкасающихся с пористой перегородкой - разделителем ЦСЭ. Полученные в работе особенности модели ЦСЭ совпадают с имеющимися литературными данными и таким образом подтверждают адекватность модели. Дальнейшая работа с моделью предполагает учет реакций гидролиза и комплексобразования и их влияние на токовые характеристики ЦСЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. –М.: Энергоиздат, 1981. –360 с.
- [2] F. Torabi, and A. Aliakbar, A Single-Domain Formulation for Modeling and Simulation of Zinc Silver Oxide Batteries //J. Electrochem.l Soc., vol.159, no. 12, pp. A1986-A1992, 2012.
- [3] Murali Venkatraman, J.W. Van Zee. A model for the silver–zinc battery during high rates of discharge // J. Power Sources 166 (2007) pp. 537–548

КОМПЛЕКСНЫЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Кузин Е. Н., Кручинина Н. Е., Носова Т.И., Азопков С. В.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева

(РХТУ им. Д. И. Менделеева)

e.n.kuzin@mail.ru

Введение

Очистка воды – сложная, многоступенчатая задача, и в зависимости от качества исходной воды количество стадий очистки может существенно различаться. Так, например, процесс питьевой водоподготовки, как правило, включает в себя стадию коагуляции, отстаивания, фильтрации и обеззараживания. Очистка промышленных сточных вод – еще более сложная задача. Количество стадий очистки может достигать 10, а очищенная вода на выходе может стать чище воды водоема, куда она сбрасывается. Локальные очистные сооружения промышленных стоков обычно начинаются с песколовки, с последующей реагентной обработкой воды (коагулянт/флокулянт) и отстаиванием в тонком слое. Выбор дальнейшей стадии очистки зависит от специфики производства, так, например, для стоков фармацевтических предприятий используют окислительные процессы ($O_3/UV/H_2O_2$), а для нефтедобычи - адсорбцию на активированных углях.

Вне зависимости от происхождения воды и степени ее загрязненности наиболее широкое распространение получила реагентная обработка воды коагулянтами. Коагуляция - процесс осаждения дисперсных частиц из воды в процессе их адсорбции на продуктах гидролиза неорганических солей. Наиболее часто в качестве коагулянтов используют соли алюминия или железа. Несмотря на высокую эффективность и низкую стоимость, данные реагенты не лишены недостатков. Так, гидролиз сульфата алюминия при низких

температурах значительно замедляется, тем самым снижая эффективность очистки и увеличивая содержание алюминия в воде (ПДК 0,04 мг/л), соединения железа вносят вторичное загрязнение воды ионами металла, имеют ярко выраженные коррозионные свойства и могут образовывать комплексы с рядом органических веществ [1, 2]. Отдельно стоит отметить использование коагулянтов на основе металлов с валентностью (IV) (титан/кремний) – данные реагенты по своей эффективности значительно превосходят классические коагулянты, однако их цена значительно выше [3-4].

Для устранения данных недостатков наиболее целесообразно использовать так называемые комплексные коагулянты, разрабатываемые в настоящее время в РХТУ им. Д. И. Менделеева. Одним из примеров комплексных реагентов является алюмокремниевый коагулянт-флокулянт (АКФК), который сочетает в себе коагулирующие свойства, обусловленные соединениями алюминия, и флокулирующее действие активной кремниевой кислоты [5]. Альтернативным направлением является получение комплексных титан-содержащих коагулянтов [6].

Экспериментальная часть

В лаборатории кафедры промышленной экологии РХТУ им. Д. И. Менделеева были синтезированы образцы комплексных алюмо-титановых и магний-титановых реагентов. В основе процесса получения комплексных реагентов лежит нейтрализация гидроксида алюминия или оксида магния серной кислотой. Стехиометрические количества исходных реагентов загружались в реактор и при постоянном нагревании (95 °С) выдерживались в течение 3 часов, а затем на последней стадии синтеза (15 минут) в реактор дополнительно вводили соединений титана (сульфат/хлорид) в количестве до 5 % (по TiO_2) от массы сухого комплексного реагента. Комплексные алюмо-титановые коагулянты кристаллизовались самопроизвольно, за счет реакции химического связывания влаги в кристаллогидрат (химическая дегидратация) [5].

Магний-титановые коагулянты получали растворением оксида магния в серной кислоте с последующим введением соединений титана (5 масс. % TiO_2). Полученные коагулянты представляли собой прозрачные кислые растворы. Определение содержания активных (водорастворимых) компонентов проводили спектрофотометрически на приборе DR 2800 (Hach USA). Данные по содержанию основных компонентов в полученных образцах представлены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав полученных комплексных реагентов.

Коагулянт	Содержание компонента, %	
	Водорастворимая часть, %	Нерастворимая часть, %
Алюмо-титановый	96,8	3,2
Магний-титановый	99,6	0,4

В процессе синтеза алюмо-титанового коагулянта (дегидратация) часть соединений титана переходит в нерастворимый оксид титана.

Оценку эффективности реагентов проводили на модельных сточных водах. Содержание взвешенных веществ в исходной системе составляло 500 мг/л, цветность 100 град, а pH обрабатываемой воды 7,01. В качестве образцов сравнения были взяты чистые сульфат магния и сульфат алюминия. Данные по максимальной эффективности очистки различными реагентами при оптимальной дозе представлены на рисунке 1.

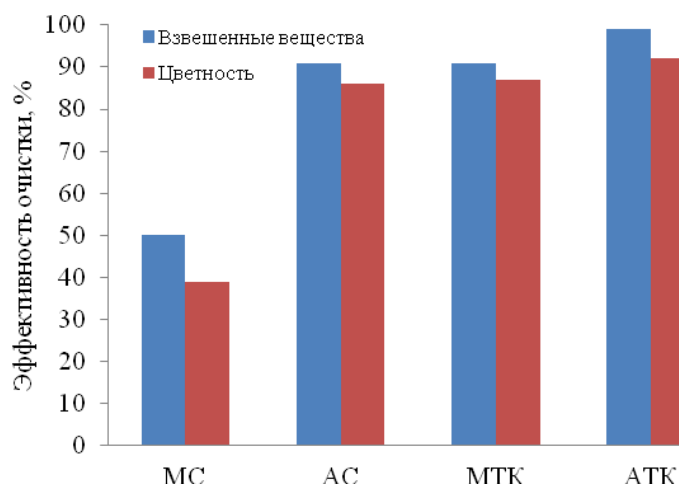


Рис. 1. Эффективность очистки модельной воды комплексными коагулянтами
МС – магния сульфат; АС – алюминия сульфат; МТК – магний-титановый коагулянт; АТК – алюмо-титановый коагулянт

Из данных рисунка видно, что наличие в составе реагента соединений титана значительно интенсифицирует процесс очистки. Низкая эффективность магнией-содержащих коагулянтов обусловлена низким рН среды (для соединений магния рН гидролиза более 11) [2], однако наличие в составе продуктов гидролиза соединений титана позволяет нивелировать данный недостаток.

Для подтверждения влияния соединений титана на эффективность процесса очистки в зоне высоких значений рН данный показатель модельной системы был увеличен до 12,01. Условия эксперимента и реагенты были аналогичны предыдущему опыту. Данные по эффективности реагентов при высоком рН среды представлены на рисунке 2.

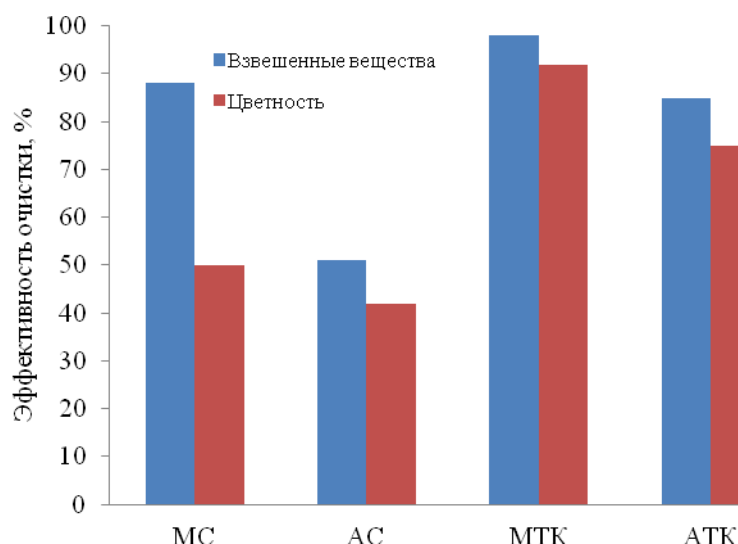


Рис. 2. Эффективность очистки воды с высоким значением рН.

Из данных рисунка 2 видно, что эффективность магнийсодержащих реагентов при высоких значениях рН существенно возрастает. Наличие соединений титана в составе комплексных реагентов позволяет повысить эффективность очистки алюминий содержащих коагулянтов при высоких значениях рН.

Заключение

Производство и применение комплексных коагулянтов – перспективное направление водоочистки. Комплексные реагенты лишены недостатков традиционных реагентов и в то же время позволяют существенно повысить эффективность очистки воды. В качестве дешевого сырья для производства данных реагентов могут быть использованы различные техногенные отходы (брусит, серпентинит, нефелин), что значительно снизит конечную стоимость получаемых коагулянтов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Драгинский В. Л., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М., Науч. изд. 2005. - 576 с.
- [2]. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. М.: "Наука", 1997. - 347 с.
- [3]. Okour.Y, H.K. Shon and I. El Saliby, "Characterisation of Titanium Tetrachloride and Titanium Sulfate Flocculation in Wastewater Treatment", Leaching Characteristics of Wastes from Kemerkooy, Global Nest: the International Journal, 2010.
- [4]. Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка: Учебн. пособие для вузов. Москва: Издательство МГУ, 1996. 680 с
- [5]. Е.Н. Кузин, Н. Е. Кручинина Получение отвержденных форм алюмокремниевого коагулянта и их использование в процессах водоочистки и водоподготовки // Цветные металлы. Москва 2016. N10.- С.8-13
- [6]. Н.Е. Кручинина, Е. Н, Кузин, С.В. Азопков, И.А. Чечиков, Д.Ю. Петрухин Модификация титанового коагулянта сульфатным способом // Экология и промышленность Москва, 2017. № 2.–С. 24-27.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ 5-(4-АМИНОФЕНИЛ)-10,15,20-(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИНА

Ларионов А.В.¹, Киселев А.Н.², Балмасов А.В.¹, Голубчиков О.А.¹

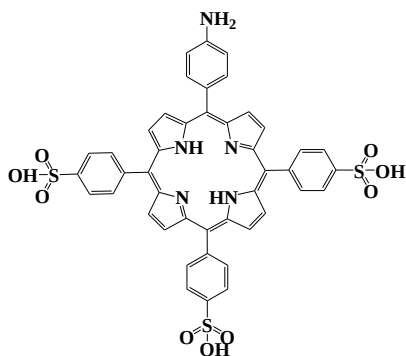
¹Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

²Институт химии растворов им. Г.А Крестова РАН, Иваново, Россия

alexbas@yandex.ru

Известно, что порфирины обладают высокой адсорбционной способностью на никеле [1] и проявляют высокий эффект блескообразования никелевых покрытий [2].

Данная работа посвящена исследованию влияния добавок 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина (рис.) к электролиту серебрения на отражательную способность гальванического осадка и его морфологию.



При получении серебряных покрытий в качестве базового использовали синеродисто-роданистый электролит состава: AgNO_3 – 30 г/л, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ – 80 г/л, KCNS – 120 г/л, K_2CO_3 – 25 г/л. Концентрацию 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфина варьировали в диапазоне от 50 до 100 мг/л.

Серебрение проводили при температуре 20 °С и плотности тока 0,2 А/дм², pH =9, аноды серебряные. В качестве катода использовали медную пластину. Толщину покрытия варьировали в интервале от 1 до 6 мкм путем изменения продолжительности осаждения.

В ходе работы с помощью профилометра модели 170622 определена шероховатость поверхности серебряных покрытий, полученных из базового электролита и электролита,

содержащего 5-(4'-аминофенил)-10,15,20-(4'-сульфофенил)порфин (далее МГЦС). Структуру поверхности серебряных покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver 47 Pro фирмы NT. Отражательную способность поверхности серебряного покрытия измеряли с помощью блескомера марки ФБ-2.

Показано, что введение в состав электролита небольшого количества добавки МГЦС позволяет снизить уровень шероховатости покрытий и увеличить светоотражательную способность серебряных покрытий.

Установлено, что шероховатость поверхности покрытий, полученных из электролитов с добавкой МГЦС, уменьшается, для покрытия толщиной 6 мкм с $R_a = 0,89$ мкм, до $R_a = 0,71$, а отражательная способность увеличивается с 4% до 58%.

По данным атомно-силовой микроскопии показано, что введение в состав синеродисто-роданистого электролита серебра 100 мг/л МГЦС уменьшает максимальные размеры кристаллитов, структура покрытия становится более однородной.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] А. В. Ларионов, Н. П. Андреева, О. Ю. Графов, Ю. И. Кузнецов // Российский химический журнал. 2017. Т. 61. № 4. С. 81-84.
- [2] А. В. Ларионов, О. А. Голубчиков, А. В. Балмасов, А. С. Семейкин // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 225-232.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ № 4.7305.2017/8.9

ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ

Лясникова А.В., Дударева О.А., Гришина И.П., Маркелова О.А.

Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Саратов, Россия
kafbma2011@yandex.ru

Известна технология плазменного напыления биоактивных покрытий на основе порошка гидроксиапатита (ГАП), которая применяется для формирования покрытий медицинских имплантатов [1]. С целью расширения области применения имплантатов и снижения количества осложнений, предлагается наносить на их поверхность модифицированные гидроксиапатиты, в частности, замещенные различными элементами (серебро, цинк, медь, магний, кремний, стронций).

Магний играет важную роль в биологической активности и взаимодействии между костно-минеральной составляющей кости и кальцийфосфатным покрытием эндопротеза за счет влияния на рост кристаллов. Серебро давно известно как дезинфицирующее средство, имеющее широкий спектр антимикробной активности и проявляющее низкую токсичность по отношению к живым клеткам. Выбор цинка и меди в качестве элементов для замещения также связан с приобретаемым замещенными кальцийфосфатами антибактериальным эффектом. Стронций представляет интерес из-за их положительного влияния на формирование костной ткани и предотвращение костной резорбции. Кремний, в свою очередь, играет положительную роль в фиксации костей и обмене веществ [2-7].

Технология синтеза порошков замещенных гидроксиапатитов заключается в осаждении из водных растворов нитрата кальция и нитратов соответствующих замещаемых

элементов [8]. Полученный в результате синтеза осадок фильтруют, сушат и прокаливают при различных температурах от 200 до 600 °С. Полученный порошок размалывают в ступе и фракционируют с применением сит.

Перед формированием покрытия внутрикостные имплантаты из титана (BT1-00) подвергают обработке с использованием аппарата АСОЗ 1.2 МЕГА порошком электрокорунда дисперсностью до 300 мкм в течение 5-7 мин и очистке в УЗ-ванне в растворе ПАВ при температуре 25 °С в течении 10 мин.

Плазменное покрытие формировалось на полуавтоматической установке УПН-28 путем последовательного нанесения порошков титана и соответствующих замещенных ГА по технологическим режимам, указанным в таблице 1.

Таблица 1. Режимы плазменного напыления покрытий на основе порошков замещенных ГАП

Тип порошка	Ток дуги, А	Дисперсность порошка, мкм	Дистанция напыления, мм	Расход плазмообразующего/транспортирующего газа, л/мин
Титан	300±2 А	100-150	150-200	20/5
Замещенные ГАП	350±2 А	40-90	50-100	20/5

СЭМ-микроскопия полученных покрытий показала наличие наночастиц порошков замещенных ГАП размером 100-250 нм на всех типах покрытий (рис.1). В магний- и стронцийзамещенных ГАП покрытиях (рис.1, г, е) преобладают малопроплавленные частицы округлой формы размером 10-25 мкм, частицы покрытия на основе цинкзамещенного ГАП (рис.1, б) имеют сферическую форму с развитой поверхностью и размерами порядка 40-60 мкм, сереброзамещенные ГАП покрытия (рис.1, а) представлены плотноупакованными проплавленными частицами в виде брызг размером 25-40 мкм, покрытия на основе кремний- и медьзамещенных ГАП (рис.1, д, в) сформированы из наслоения расплюснутых частиц, размерами 20-100 мкм с присутствием округлых образований размерами до 10 мкм. Анализ химического состава покрытий показал наличие соответствующих элементов во всех типах покрытий со степенью замещения до 30%.

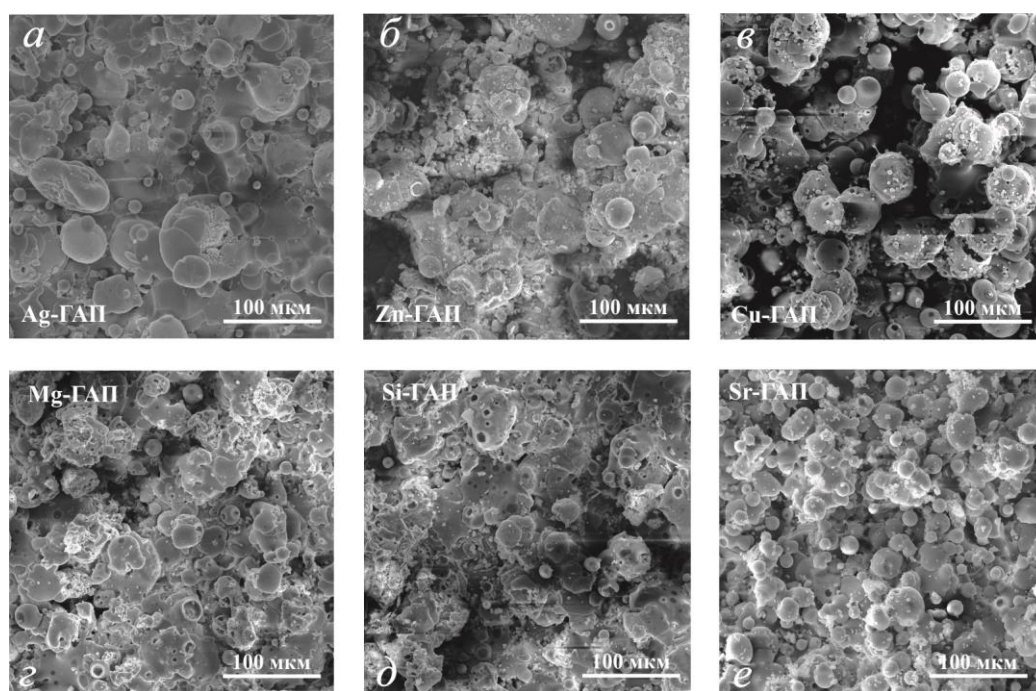


Рис.1. СЭМ покрытий на основе замещенных гидроксиапатитов

Уставлено влияния замещения ГАП на адгезионные характеристики покрытий (таблица 2).

Таблица 2. Адгезионные характеристики покрытий на основе порошков замещенных ГАП

Тип замещающего элемента	Прочность на сдвиг, МПа
серебро	8
цинк	11
медь	15,1
магний	15,3
кремний	13
стронций	16

Проведенные исследования показывают перспективность применения покрытий на основе замещенных ГАП в качестве покрытий медицинских имплантатов, в том числе высоконагруженных (эндопротезов крупных суставов) благодаря достаточной адгезии в сочетании с антимикробной активностью (у покрытий, содержащих серебро, медь, цинк).

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Плазменное напыление: монография / В.Н. Лясников, А.В. Лясникова, О.А. Дударева ; Саратовский гос. техн. ун-т им. Гагарина Ю. А. - Саратов : СГТУ, 2016. - 624 с
- [2]. Lyasnikova A.V., Pichhidze S.Y., Dudareva O.A., Markelova O.A. // Technical Physics. 2015. Vol. 60. № 11. pp. 1725–1728.
- [3]. Lyasnikova A.V., Markelova O.A., Lyasnikov V.N., Dudareva O.A. // Mechanics of Composite Materials. 2016. Vol. 51. № 6. pp 801-804.
- [4]. Lyasnikova A.V., Lyasnikov V.N., Markelova O.A., Dudareva O.A., Pichhidze S.J., Grishina I.P. // Biomedical Engineering. 2016. Vol. 49. № 5. pp 304-307.
- [5]. Фадеева И.В., Бакунова Н.В., Комлев В.С., Медвецкий Л., Фомин А.С., Гурин А.Н., Баринов С.М. // Доклады академии наук. 2012. Т. 442. № 6. С. 780-783.
- [6]. Soha S.C., Jamshidib P., Groverb L.M., Mallicka K.K. // Materials Science and Engineering. 2014. V.35. P. 106-114.
- [7]. Данильченко С.Н. Структура и свойства апатитов кальция с точки зрения биоминералогии и биоматериаловедения (Обзор) // Вісник СумДУ. Серія Фізика, математика, механіка, 2007. № 2. С. 33-59.
- [8]. Баринов С. М., Комлев В. С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2005. 204 с.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента для государственной поддержки молодых российских ученых РФ – докторов наук МД-1403.2017.8 и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-5048.2018.4, а также Грантов РФФИ в рамках научного проекта № 16-08-01250 а и № 18-38-00677 мол_а (в части исследования адгезионных характеристик плазмонапыленных покрытий).

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ В ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ

Мазурова Д.В., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва, Россия
diana-mazurova@yandex.ru

Кристаллические фосфатные покрытия широко используются в качестве адгезионного подслоя под лакокрасочные покрытия, а также как самостоятельные антикоррозионные покрытия в сочетании с маслами или другими ингибирующими пропитками. Известно, что использование соединений никеля в растворах кристаллического фосфатирования не позволяет осаждать удовлетворяющие техническим требованиям фосфатные слои при температурах, близких к комнатным (20-30°C) [1,2]. Это приводит к большим

технологическим и экономическим проблемам при их использовании в промышленном производстве:

- большие расходы на энергоносители, необходимые для поддержания высоких рабочих температур процессов (50-95°C);
- высокая аварийность технологического оборудования, связанная с частыми поломками нагревательных элементов в ваннах вследствие большого солеосаждения при высоких температурах на металлических поверхностях.

Разработанные в последние годы растворы фосфатирования, в которых ионы никеля заменены на ионы меди, не нашли широкого практического применения из-за сложности их контроля и корректировки по ионам меди [3]. В связи с ужесточением в последние годы экономических требований к технологиям нанесения гальванических покрытий, включая и технологии фосфатирования, снижение рабочих температур и токсичности растворов кристаллического фосфатирования является актуальной научно-прикладной задачей [4].

В литературе имеются сведения о зарубежных технологиях нанесения фосфатных покрытий при низких температурах, однако, составы растворов и параметры процессов авторами не раскрываются.

В качестве прототипа для исследования был выбран широко применяющийся в российской промышленности раствор на основе концентрата КФ-14 для получения адгезионных фосфатных слоев под лакокрасочные покрытия, содержащий (в г/л): ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - 3,5; Na_2CO_3 - 5,92; NaNO_2 - 0,15; имеющий следующие параметры работы: свободная кислотность $K_{\text{св}} = 0,9 - 1,1$; общая кислотность $K_{\text{общ}} = 22 - 30$; $\text{pH} = 3,2 \pm 0,2$; температура процесса 55 °С, длительность процесса 3 мин; из которого формируются покрытия с удельной массой 2 - 4 г/м² и защитной способностью по Акимову (ЗСА) 10 - 15 секунд.

Установлено, что введение в состав раствора ионов церия позволяет существенно снизить рабочие температуры процессов фосфатирования. Предварительными опытами было показано, что ионы Се (III) в присутствии содержащегося в фосфатирующих растворах нитрат-иона окисляются до Се (IV), поэтому церий вводили в раствор в виде соли $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Установлено, что при температуре 55 °С адгезионные фосфатные слои с наибольшей защитной способностью (90 с) формируются при содержании в растворе 0,05 - 0,17 г/л сульфата церия (IV) (рисунок 1). Масса покрытий в этом интервале концентраций равна 3,0 - 3,5 г/м², что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к адгезионным фосфатным слоям.

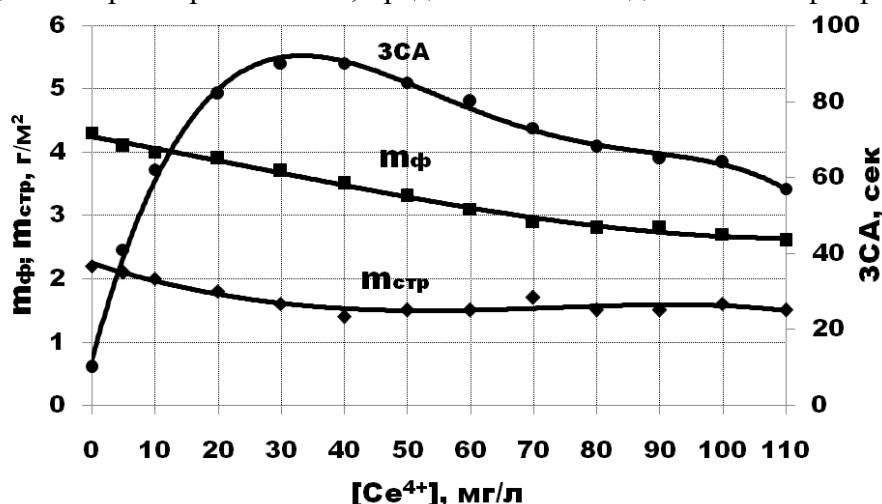


Рис. 1. Зависимость массы фосфатного слоя ($m_{\text{ф}}$), массы стравившегося металла ($m_{\text{стр}}$) и ЗСА от концентрации сульфата церия (IV) в растворе фосфатирования

Исследования зависимости масс фосфатных покрытий от времени осаждения и температур растворов показали, что за технологически заданное время 3 мин завершение формирования покрытия происходит только при температурах выше 40 °С, о чем

свидетельствует стабилизация массы слоя в течение процесса (рисунок 2).

При более низких температурах формирование слоя за указанное время не происходит, а низкая защитная способность покрытий, осажденных при температуре 30 °С, по-видимому, связана с наличием в покрытиях большого числа сквозных пор.

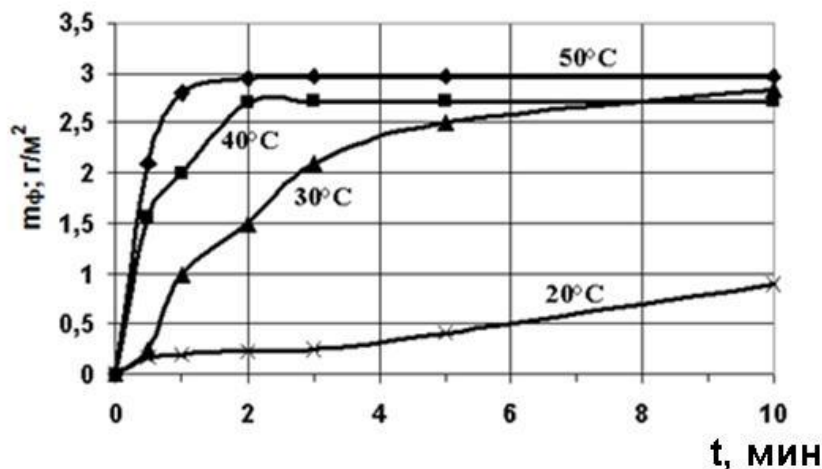


Рис. 2. Изменение массы фосфатного слоя ($m_{\text{ф}}$) в процессе фосфатирования при температурах 20, 30, 40 и 50 °С.

Установлено, что введение в раствор гидроксиламина в количестве 2 - 3 г/л наряду с ионами церия (IV) позволяет существенно снизить температуру раствора с 55 °С до 30 °С без потери качества осаждающихся покрытий.

Адгезионные фосфатные слои, осажденные при 30 °С, не уступают по защитной способности слоям из никельсодержащего раствора прототипа (КФ-14 ЗСА = 10 - 15 с), а наибольшие значения этой характеристики (30 с) были получены при содержании в растворе сульфата церия (IV) 0,17 - 0,26 г/л. Масса покрытий в этом интервале концентраций составляет 2,5 - 3,0 г/м^2 .

Установлено, что ионы церия в состав фосфатного покрытия не включаются, но оказывают влияние на структуру и фазовый состав формирующихся покрытий. В присутствии в растворе ионов церия происходит измельчение зерен кристаллов покрытия и снижение массы формирующихся фосфатных слоев, а также возрастает содержание фазы фосфофиллита по сравнению с покрытиями, сформированными в присутствии ионов никеля в растворе.

Предложен возможный механизм влияния ионов церия на процесс формирования фосфатных покрытий. Введение ионов церия в раствор фосфатирования приводит к смещению потенциала стали в положительную область и ускорению процесса окисления атомов железа на поверхности, соответственно ускоряется процесс формирования фосфатных слоев, в том числе и при пониженных температурах. При ускорении формирования фосфатных слоев измельчается структура покрытий. В результате образуется коррозионностойкое покрытие с меньшим количеством пор, чем у покрытий, образующихся из никельсодержащих растворов фосфатирования.

Таким образом, разработан низкотемпературный раствор для осаждения адгезионных кристаллических фосфатных покрытий под порошковые и жидкие лакокрасочные материалы (ЛКМ) следующего состава (г/л): ZnO - 1,61; H_3PO_4 - 18,7; HNO_3 - 2,45; Na_2CO_3 - 5,92; $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - 0,17 - 0,29; NH_2OH - 2,5, позволяющий осаждать при температуре 30 °С в течение 3 минут пленки массой 2,5 - 3,5 г/м^2 .

Проведенные в течение 240 часов циклические коррозионные испытания (ИСО 9223) в камере соляного тумана (ASTM B117) окрашенных стальных образцов с адгезионным фосфатным церий-содержащим покрытием показали, что фосфатные слои, осажденные при 30 °С, соответствуют требованиям указанного стандарта. Установлено, что, окрашенные фосфатные покрытия обладают очень хорошей адгезией (по стандарту ASTM D3359) – класс

0, которая не ухудшилась и после коррозионных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Peng-Tao. Establishment of Environmentally Acceptable Room-Temperature Phosphating Process and Evaluation of Corrosion Resistance of Phosphating Coating// Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No.9. p. 134-137.
- [2] T.S.N. Sankara Narayanan. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings – a revive.// Rev. Adv. Mater. Sci. 2005. No. 9. p. 134-152.
- [3] Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Акимова Е.Ф. Совершенствование растворов кристаллического фосфатирования // Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 3. С. 48-52.
- [4] Желудкова Е.А., Абрашов А.А., Григорян Н.С., Аснис Н.А., Ваграмян Т.А. Церийсодержащий раствор для бесхроматной пассивации цинковых покрытий// Коррозия: материалы, защита. 2018. № 4. С. 27-33.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 015-2018.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АДСОРБЦИОННО- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ И НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ V_2O_5

Макаревич Н.А.^{1,2}

¹Северный (Арктический) федеральный университет, Архангельск, Россия

²Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь

nikma@tut.by

Высокотемпературные неорганические расплавы на основе пентаоксида ванадия известны в катализе как расплавленные катализаторы (РК). Возможность существования этого класса соединений в жидкой фазе в широком диапазоне температур позволяет быстро и надежно регулировать температуру каталитических реакций, протекающих в нестационарном режиме, вызванном всевозможными возмущениями – изменением состава катализатора, концентраций, температур (экзо- и эндоэффекты) [1]. РК представляют интерес для гетерогенного катализа, из-за их уникальности и специфических особенностей, проявляющимся в каталитических процессах. Установлено, что при фазовых переходах РК выше и ниже температуры плавления не наблюдается заметного изменения энергий активации химических реакций, вязкого течения, электропроводности и химических сдвигов протонов и углерода ^{13}C в спектрах ЯМР. Это позволяет рассматривать РК не только как эффективные каталитические системы, но и как модельные системы для поиска новых каталитических реакций, для установления различных корреляций между составами катализаторов и их активностью, для изучения механизма и предвидения каталитического действия. Анализ литературы показывает, что принципы подбора химического состава и расплавленных и твердофазных катализаторов близки и могут быть существенно дополнены принципами подбора катализаторов на основе ванадиевых расплавов с включением V_2O_5 –нанотрубок. Нами для этих целей использованы две достаточно изученные разновидности V_2O_5 –нанотрубок: типа VO – H, сформированной при гидротермальной обработке пентаоксида ванадия (х.ч.) в слабокислой среде в присутствии додециламина в качестве темпланта [2] и интеркалированная этанолом при механическом истирании порошкообразная V_2O_5 в шаровой мельнице до частиц длиной ~ 400 нм диаметром и ~50 нм [3]. Принципиальное различие этих образцов в дифракционных рефлексах,

соответствующих плоскостям (110) – для гидротермальной обработки V_2O_5 и (010) для механообработки.

В работе с применением адсорбционно-термодинамического метода исследования поверхностей (АТМИП) [4,5] рассматриваются:

корреляции между адсорбционно-термодинамическими (q^s –дифференциальные специфические теплоты адсорбции органических тестов-донорно-акцепторного типа молекул пиридина (*py*), диэтилового эфира (*det*), метилэтилкетона (*mk*), этанола (*et*) и нитрометана (*nm*) на твердых поверхностях бинарных оксидов калия и ванадия) и константами скоростей каталитического парциального и глубокого окислительного дегидрирования и дегидратации алифатических (этанол, пропанол, изо-пропанол) в высокотемпературном расплаве $K_2O - V_2O_5$ в диапазоне температур $380 \div 550^\circ C$;

корреляции по АТМИП между q^s органических тестов на нанотрубках [2,3] и константами скоростей окисления алкоголей при $380-550^\circ C$ в системе расплав– нанотрубка- V_2O_5 .

Наличие корреляционных связей адсорбционных характеристик с параметрами каталитического процесса: зависимости специфических теплот адсорбции q_s молекул полярных адсорбатов (*py*, *det*, *mk*, *et*, *nm*), полярности $\bar{P}$ и относительной ($\alpha_{AN}^{(2)*}$) и ($\alpha_{DN}^{(2)*}$) электроно-донорной способности $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации и скорости парциального окисления этанола в расплавах показано на рис 1-2. Из рис. 1 видно, что между специфическими теплотами адсорбции и энергией активации наблюдается явная корреляционная зависимость.

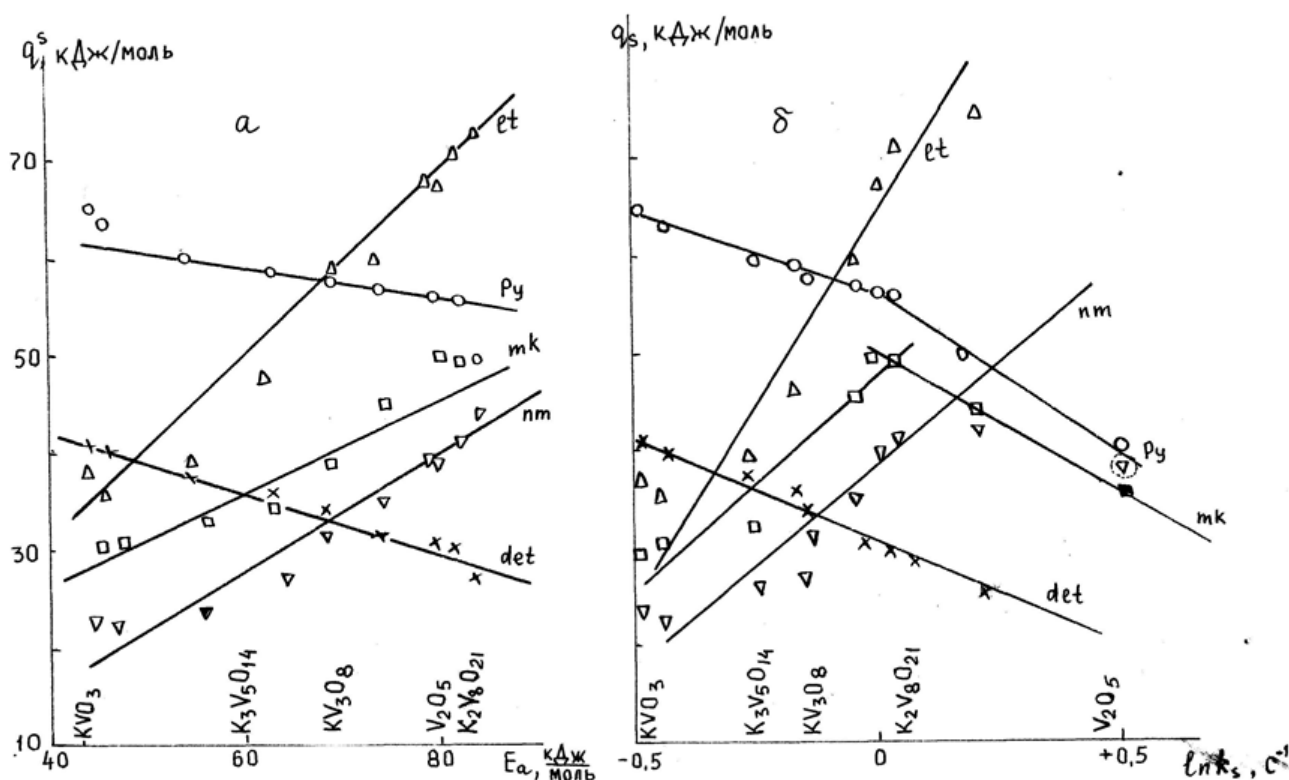


Рис. 1. Корреляционные зависимости специфических теплот адсорбции (q_s) молекулярных тестов на поверхности твердых образцов $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации (E_a) и константы скорости (k_s) парциального окисления этанола в расплавах $K_2O-V_2O_5$

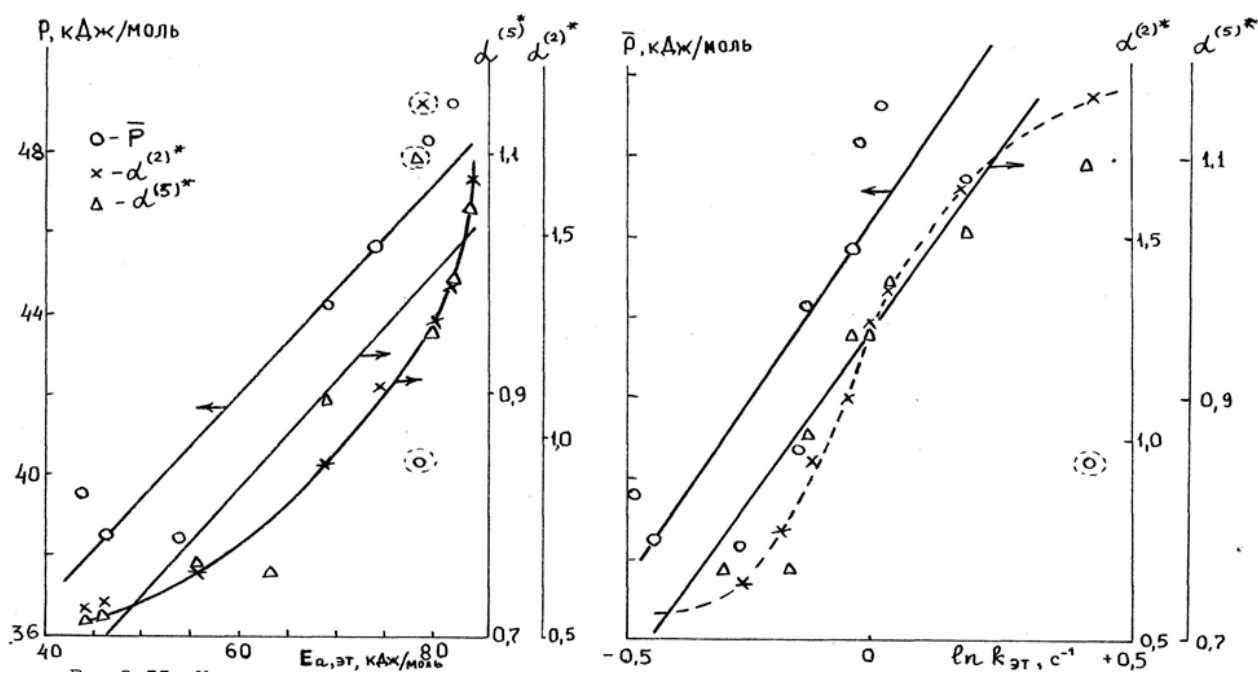


Рис. 2. Корреляционные зависимости полярности (P), относительной электроно-донорной способности поверхности в $K_2O-V_2O_5$ от энергии активации (E_a) и константы скорости (k_s) частичного окисления этанола в расплавах $K_2O-V_2O_5$.

Для каждого из молекулярных адсорбатов наблюдается свой характер зависимостей. Для молекул нитрометана, метилэтилкетона и этанола зависимость прямая, для пиридина и диэтилового эфира – обратная, что естественно определяется природой молекулярных тестов: у молекул пиридина и диэтилового эфира превалирует электроно-донорная способность, а у молекул этанола и нитрометана – электроноакцепторная.

Поведение молекулы метилэтилкетона, несмотря на то, что в ней преобладает электроно-донорная способность, трудно прогнозируемо, так как здесь существенные коррективы может вносить стерический фактор, обусловленный асимметрией связи этого молекулярного теста, что, впрочем, хорошо проявилось в зависимости $q^s = f(\ln(k_{y\phi}^s))$ на рис. 1. Здесь мы наблюдаем резкий излом прямой на составе $K_2V_8O_{21}$. Нарушение линейности, но не столь существенное, просматривается и для пиридина. Если говорить о самой тенденции зависимости $q^s = f(A_a)$ и $q^s = f(\ln k_{y\phi}^s)$, то она для всех адсорбатов (за исключением метилэтилкетона) одна и та же. Следует обратить внимание на то, что для некоторых адсорбатов из корреляционной зависимости выпадает чистая V_2O_5 (на рисунках эти точки обведены пунктиром). В составах расплавов, содержащих K_2O , таких аномалий нет. Все это может служить косвенным доказательством отличительных особенностей в строении расплавов $K_2O-V_2O_5$ и чистой V_2O_5 .

Из рис. 2 следует, что увеличение содержания в расплаве $K_2O-V_2O_5$ ведет к двум параллельным процессам: росту электронодонорной способности катализатора и росту скорости частичного окисления спирта.

При добавлении при температуре $420^\circ C$ в эвтектику расплава $K_2O-V_2O_5$ 5 масс.% нанотрубок V_2O_5 приводит к изменению не только состава расплава, но и к незначительному росту его каталитической активности. Зато предварительная сравнительная адсорбционная и каталитическая характеристика порошкообразных V_2O_5 нанотрубок на основе гидротермальной обработки V_2O_5 и механообработки с исходной х.ч. V_2O_5 при $420^\circ C$ показала заметное преимущество нанотрубок. Из спектров ЭПР установлено, что ионы VO_4^{3-} , адсорбируя кислород, приводят к переносу электрона с образованием стабилизированных в координационной сфере ионами ванадия радикалов O^{2-} .

Отметим, что принцип энергетического соответствия Баландина и уравнения Бренстеда - Поляни, подтвержденные корреляцией адсорбционно-термодинамических характеристик полярных молекулярных тестов с кинетическими параметрами каталитического окисления спиртов в расплавленных и твердофазных калий-ванадий-оксидных системах надежно выполняется.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Чекрышкин Ю.С., Родзяловская Т.А., Федоров А.А., Лисичкин Г.В. Окислительный катализ на высокотемпературных ионных расплавах// Успехи химии. 76 (2). 2007. С 169-186 .
- [2] Chandrappa G. T., Steunou N., Cassaignon S. et al. Hydrothermal synthesis of vanadium oxide nanotubes from V_2O_5 gels // Cat. Today. – 2003. – 78 . – P. 85–89.
- [3] А. И. Харламов, Л. Н. Ушкалов, Н. В. Кириллова, В. В. Фоменко. Новый способ получения нового типа нанотрубок оксида ванадия. //Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2007, № 4.- P/148-156.
- [4] Макаревич Н.А., Афанасьев Н.И., Телышева Г.М., Монаков Ю.Б. Донорно-акцепторные свойства твердофазных лигносульфонатов// Журнал физической химии. 2000, т.74, №12, С.2195-2202.
- [5] Макаревич Н.А. Межфазная граница «газ-жидкость-твёрдое тело»: монография. Архангельск. САФУ. 2018. 411с.

ВЛИЯНИЕ S- И Hg-СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЁННЫХ ФЕНОЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ АДРЕНАЛИНА

Осипова А.Д.¹, Велиева Н.Т.¹, Половинкина М.А.¹, Осипова В.П.², Берберова Н.Т.¹

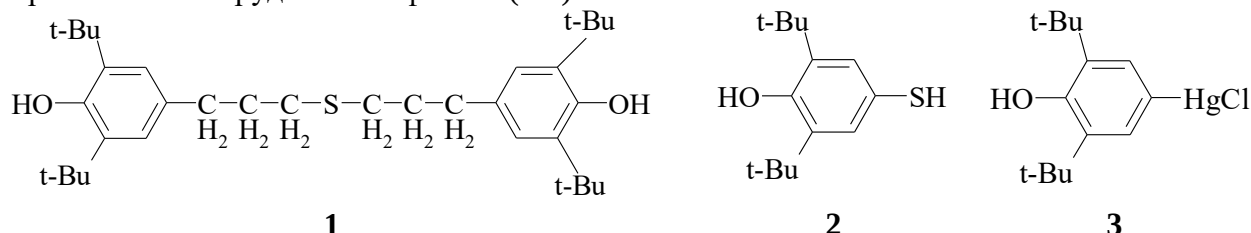
¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Южный научный центр РАН, Ростов на Дону, Россия

osipova_vp@mail.ru

В настоящее время установлено, что в основе многообразного токсического действия на живые организмы соединений тяжелых металлов лежит развитие окислительного стресса. В результате нарушения про/антиоксидантного баланса происходит чрезмерное накопление активированных кислородных метаболитов (АКМ). Дисбаланс в системе про/антиоксиданты при токсическом влиянии тяжелых металлов, связывают прежде всего с избыточной продукцией АКМ вследствие, например, катализа металлами переменной валентности (Fe, Cu, Cr) реакций образования органических и неорганических радикалов в биологических системах.

В качестве эффективных антиоксидантов комбинированного действия, способных повышать адаптивные возможности системы антиоксидантной защиты при токсическом действии соединений тяжелых металлов, исследуются S- и Hg-содержащие производные пространственно-затруднённого фенола (**1-3**).



Первоначально с помощью компьютерной программы PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) осуществлен прогноз спектров биологической активности потенциальных гибридных фенольных антиоксидантов **1,2**. Нами выделены среди предсказанных видов биоактивности те, что тесно связаны с антиокислительными

свойствами, а именно способность выступать в качестве антиоксидантов и «ловушек» АКМ, инициирующих окислительные процессы (*Oxygen scavenger* и *Free radical scavenger*), являться антидотами, в том числе тяжелых металлов и ингибитором супероксиддисмутазы. Согласно компьютерному прогнозу для соединений **1**, **2** предсказана достаточно высокая вероятность (P_a от 0.37 до 0.83) проявления антиоксидантной активности, представленная в таблице 1.

Таблица 1. Прогноз антиоксидантной активности (P_a) соединений **1,2**

Соединение	Superoxide dismutase inhibitor	Free radical scavenger	Oxygen scavenger	Antioxidant	Antidote
1	0.56	0.58	0.55	0.43	0.41
2	0.83	0.59	0.58	0.45	0.37

Далее определено влияние потенциальных серосодержащих биопротекторов **1**, **2** и соединения ртути, содержащего пространственно экранированный фенольный фрагмент (**3**), на генерирование супероксидного анион-радикала $O_2^{\cdot-}$ в реакции окисления адреналина ((1-(3,4-диоксифенил)-2-метиламиноэтанол)). Аутоокисление адреналина в щелочной среде инициируется радикалами $O_2^{\cdot-}$, возникающими в результате внутримолекулярных перестроек адреналина в ходе его превращения через адреналинхинон в адренохром. Данная форма АКМ является первоначальным продуктом одноэлектронного восстановления молекулярного кислорода, играет главную роль в инициации АКМ различных жизненно важных или патологических процессов. С помощью данной модельной тест-системы исследовано влияние гибридных антиоксидантов на активность фермента супероксиддисмутазы (СОД), на СОД-протекторную активность биопрепарата – цитозольной фракции гомогената печени осетровых рыб, т.е. их способность утилизировать $O_2^{\cdot-}$. Скорость окисления адреналина определена по величине оптической плотности продукта процесса, поглощающего при 347 нм [1,2].

Установлено снижение скорости генерации $O_2^{\cdot-}$ в присутствии соединений **1** и **2**, что свидетельствует о проявлении ими антирадикальной активности (рис.).

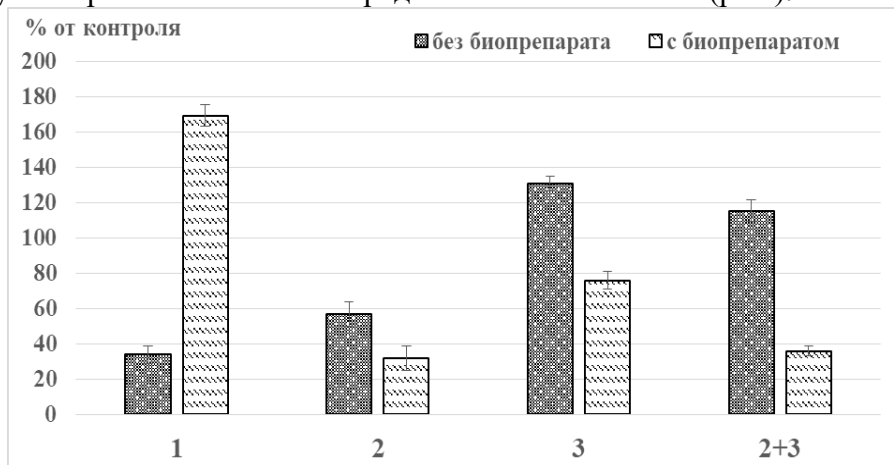


Рис. Влияние соединений на скорость накопления продуктов аутоокисления адреналина без и в присутствии биопрепарата (гомогенат печени русского осетра). Начальные концентрации соединений в кювете 25 мкМ, длина волны 347 нм, концентрация адреналина 5.46 мМ. Контроль – скорость накопления продуктов аутоокисления адреналина в бикарбонатном буфере в присутствии биопрепарата, принята за 100%

В отсутствие гомогената печени соединение **3**, являющееся ртутьорганическим соединением, а также смесь соединений **2** и **3** проявляют прооксидантную активность, следовательно, в большей степени оказывает токсическое влияние на процесс окисления атом ртути. В присутствии биопрепарата все соединения, кроме **1**, повышают СОД-протекторную активность биопрепаратов печени русского осетра. Соединение **1** увеличивает скорость генерации $O_2^{\cdot-}$, проявляя прооксидантную активность. В присутствии биопрепарата

добавление соединения 3, а также совместное внесение соединений 2 и 3 приводит к снижению скорости генерации $O_2^{\bullet-}$, что, предположительно, объясняется влиянием пространственно-затруднённого фенольного фрагмента, нейтрализующего действие токсичного металла. В ряду изученных соединений наибольшая эффективность антиоксидантного действия установлена для соединения 2, что согласуется с данными компьютерного прогноза.

Таким образом, показано, что в зависимости от различных условий одно и то же соединение может проявлять как анти- так и прооксидантное действие, поэтому важно проводить комплексное изучение биоактивности соединений на различных модельных системах.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sirota T.V., Lange N.V., Kosjakova N.I., Vanichkin A.V., Kondrashova M.N. // Current Top. Biophysics. 2000. 24(2). С. 185-189.
- [2] Сирота Т.В., Сафронова В.Г., Амелина С.Е., Мальцева В.Н., Авхачева Н.В., Софин А.Д., Янин В.А., Мубаракшина Э.К., Романова Л.К., Новоселов В.И. // Биофизика. 2008. 53(5). С. 886- 893.

Работа выполнена при поддержке грант РФФИ № 16-03-00334

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС

Плющенко А.В.^{1,2}, Осипенко А.А.¹, Боровикова Л.Н.¹, Полякова И.В.¹, Писарев О.А.^{1,2}

¹Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

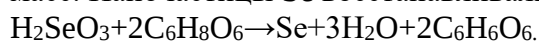
anutta999@mail.ru

Синтез высокоселективных сорбентов с улучшенными физико-химическими и сорбционными свойствами является востребованным для развития гемосорбционных процессов [1]. Высокая селективность сорбции может достигаться за счет создания в матрице сорбента сайтов, специфично связывающих целевое биологически активное вещество (БАВ). В настоящее время широко развивается метод молекулярно импринтинга, позволяющий синтезировать сорбенты со свойствами искусственных рецепторов к широкому диапазону БАВ, в том числе, не имеющих свои природные рецепторы [2].

Структурные и сорбционные характеристики молекулярно импринтированных сорбентов могут быть значительно улучшены при введении в матрицы сорбентов неорганических наночастиц. Одновременно с этим, при введении в гемосорбенты наночастиц, наделенных собственной биологической активностью, возможно достигать комплексного терапевтического действия в ходе эфферентной терапии.

В этой связи особый интерес представляют наночастицы красного аморфного селена (Se), которые обладают не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но и исключительно широким профилем биологической активности [3].

Предварительным этапом синтеза гибридных МИПов являлось исследование условий стабилизации наночастиц Se поливинилпирролидоном (ПВП) различных молекулярных масс. Наночастицы Se восстанавливали из селенистой кислоты согласно методике [4]:



Стабилизация наночастиц Se осуществлялась при протекании окислительно-восстановительной реакции в водном растворе ПВП в оптимальных физико-химических условиях формирования нанокмплесов Se-ПВП [5].

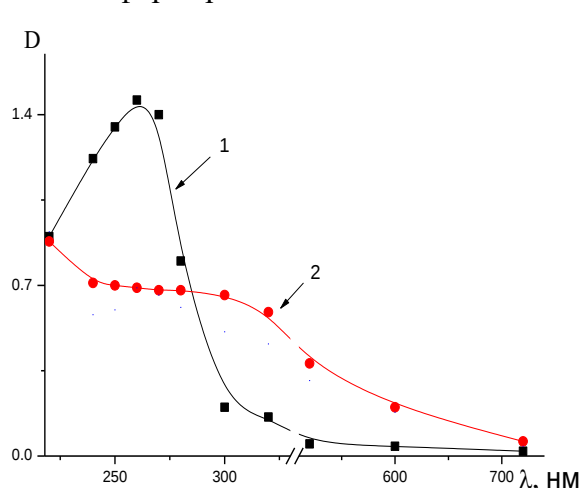


Рис. 1. Спектр поглощения раствора коллоидного селена (1) и растворов нанокмплесов Se-ПВП (2) ($C_{\text{ПВП}}=0,1\text{масс\%}$ и $C_{\text{Se}}=0,01\text{ масс.}\%$)

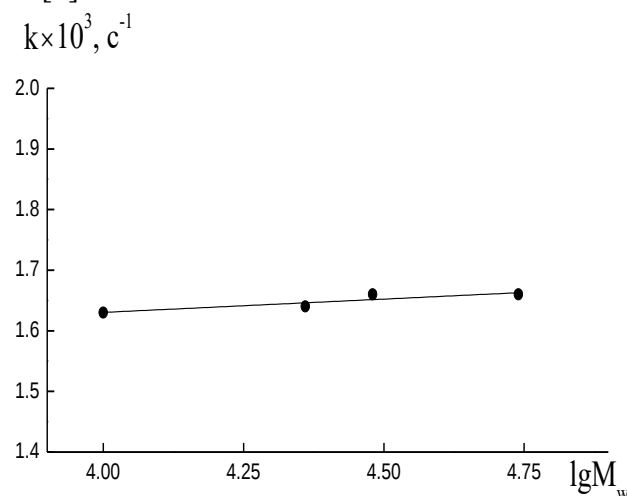


Рис. 2. Влияние средневесовых молекулярных масс ПВП на константу скорости реакции образования нанокмплесов Se-ПВП. $\lambda = 320\text{ нм}$

Различие в УФ-спектрах поглощения коллоидных растворов Se и растворов Se-ПВП свидетельствовало о формировании нанокмплесов (рис.1). При этом константа скорости (k) реакции формирования нанокмплесов практически не менялась с увеличением средневесовых молекулярных масс (M_w) ПВП (рис. 2). Величину k рассчитывали как [6] $k = \ln(D_k/(D_k - D_t))/t$, где D_k – оптическая плотность, характеризующая конец процесса комплексообразования, D_t – оптическая плотность в момент времени t .

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Горчаков В.Д., Сергиенко В.И., Владимиров В.Г. Селективные гемосорбенты. М.: «Медицина», 1989. 224 с.
- [2] Alexander C., Andersson H.S., Andersson L.I., Ansell R.J., Kirsch N., Nicholls I.A., O'Mahony M.J. // J. Mol. Recognit. 2006. V. 19. P. 106.
- [3] Zhang J.S., Gao X.Y., Zhang L.D., Bao Y.P. // Biofactors. 2001. V. 15. № 1. P. 27.
- [4] Shaker A.M. // J. of Colloid and Interface Science. 1996. V. 180. P. 225.
- [5] Валуева С.В., Титова А.В., Боровикова Л.Н. // Журн.физ.химии. 2015. Т.89. №9. С. 1420.
- [6] Березин И.В., Клесов А.А. Практический курс химической и ферментативной кинетики. М.: МГУ, 1976. 320 с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФЛЮСОВ-СВЯЗОК, ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ И ЙОДИДОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОПЛАВЛЕНИЯ ПАЯЛЬНЫХ ПАСТ

Полежаева Н.И., Бриль И.И.

Сибирский государственный университет науки и технологий
им. академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

piv-80@mail.ru

Развитие микроэлектроники ставит производителей электронных устройств перед необходимостью модернизации методов сборки. В связи с этим особые требования предъявляются к процессу пайки. Во избежание появления бракованных изделий в ходе пайки необходимо подобрать паяльную пасту, которая соответствует современным технологическим требованиям [1].

Задача выбора паяльных материалов – одна из самых сложных, особенно теперь, когда число поставщиков паяльных материалов растет, а качество поставляемых материалов, нет. В этих условиях необходимо выбрать именно ту пасту, которая будет соответствовать всем производственным требованиям сборки электронных устройств и обеспечивать качественную пайку [2]. Паяльная паста является важным композиционным материалом для технологии поверхностного монтажа. Она представляет собой массу, состоящую из смеси порошкообразного припоя с частицами, обычно сферической формы, и флюсующего-связующего [3].

Органическое связующее, полиэфирная смола модифицированная канифолью, для паяльных паст была синтезирована по реакции поликонденсации [4]. Для изучения термостойкости полиэфирной смолы и флюсов-связок проведен их термический анализ на термоанализаторе, сочетающим термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию.

На термограмме полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, наблюдается эндотермический эффект при 73,2 °С отвечающий процессу размягчения канифоли (рис. 1).

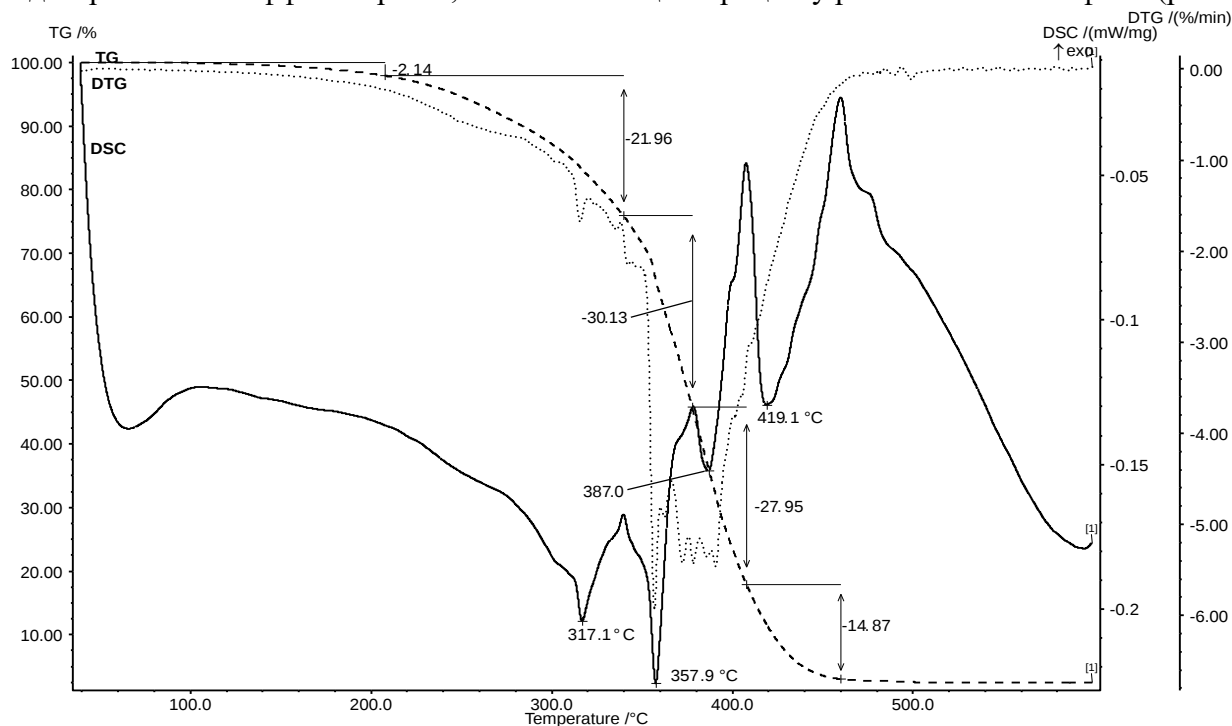


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы (кривая TG), скорости изменения массы (кривая DTG) и потока теплоты (кривая DSC) для полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, при нагревании в атмосфере аргона

Первая стадия разложения полиэфирной смолы протекает в интервале от 200 до 340 °С и описывается эндотермическим эффектом с максимумом при 317,1 °С, что свидетельствует о начале деструкции полиэфирной смолы. Далее наблюдается ярко выраженный максимум при 357,9 °С, отвечающий разложению канифоли. На кривой ДСК в области от 380 – 450 °С наблюдается два эндотермических эффекта при 387,0 и 419,1 °С [5].

В табл. 1 приведены тепловые и массовые характеристики каждого этапа разложения полиэфирной смолы.

Таблица 1. Параметры термической деструкции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью

Этап	Интервал разложения, °С	T _{max} , °С	Энтальпия разложения, Дж/г	Убыль массы, %	Скорость разложения, %/мин.
I	200-340	317,1	19,03±0,01	21,96	0,8
II	340-380	357,9	11,01±0,01	30,13	4,0
III	380-450	387,0 419,1	9,47±0,01 33,96±0,01	42,82	5,7

Из данных табл. 1 видно, что на двух последних этапах - в области от 340 до 450°С - идет интенсивная деструкция полимерной композиции. Анализ термической деструкции полиэфирной смолы показывает, что она термоустойчива в интервалах температур от 100 до 500 °С [6].

В качестве флюсов в рецептурах паяльных паст использовали йодид тетрабутилламмония и йодид диметилэтилфениламмония. Термостойкость композиций полиэфирной смолы и йодидов четвертичных аммониевых солей оценивали изучением их термоокислительной деструкции (рис.2) [7,8].

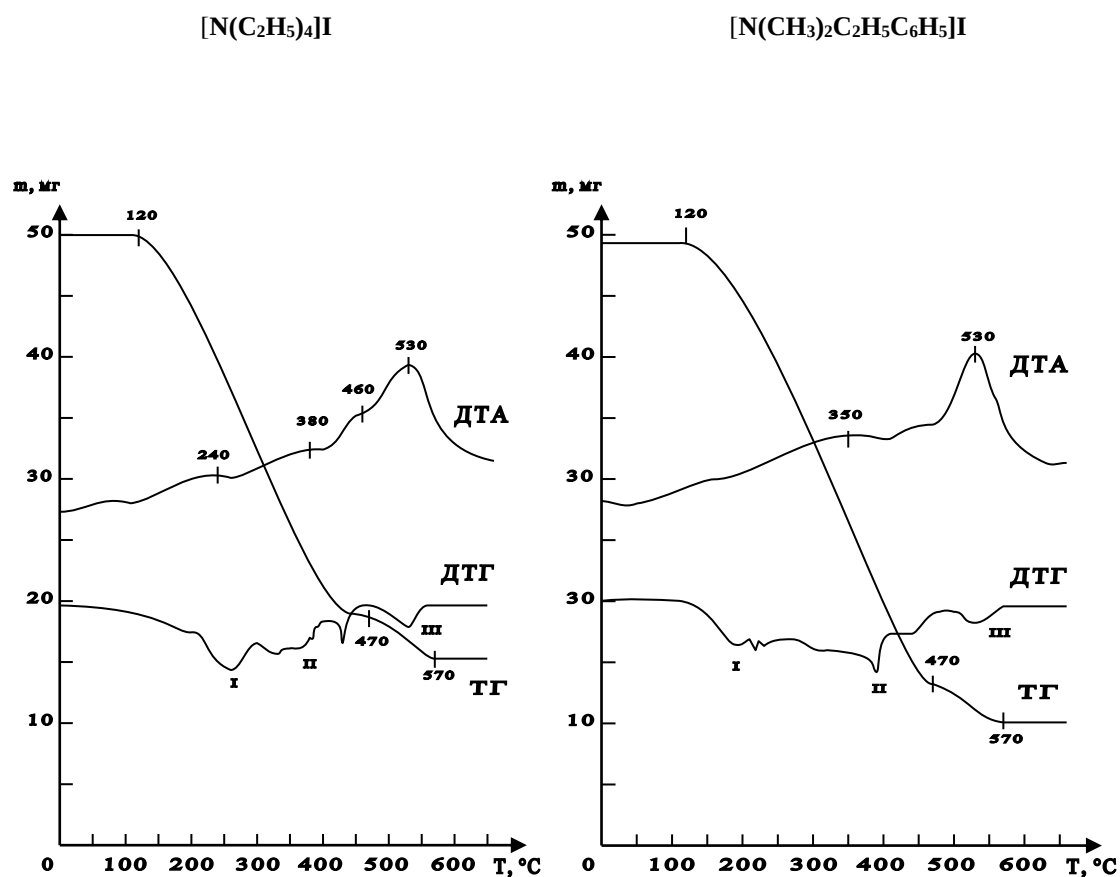


Рис. 2. Термограммы полимерных композиций с добавлением в качестве флюсов йодидов четвертичных аммониевых солей

Анализ термограмм показал, что разложение композиций с йодидами четвертичных аммониевых солей протекает в три стадии. На I и II стадиях композиции теряют 67 – 80 % исходной массы. На кривой ДТА наблюдаются небольшие экзотермические эффекты с пологими вершинами. На III стадии наблюдается значительный экзоэффект с максимумом при 530 °С при этом убыль массы составляет 7 – 8 %. Из термограмм следует, что композиции термоустойчивы в интервале температур 120 – 470 °С, соответствующие рабочим температурам оплавления паяльных паст.

Исследование кинетики термоокислительной деструкции полиэфирной смолы и композиций на её основе проведено манометрическим методом. В табл. 2 приведены данные кинетических исследований термоокислительной деструкции композиций.

Таблица 2. Кинетические параметры термостойкости модифицированной полиэфирной смолы с йодидами четвертичных аммониевых солей.

Флюс	$k \cdot 10^{-4}, \text{ c}^{-1}$			$E_a \pm 4,5 \text{ (кДж/моль)}$	
	Температура, °C				
	180	250	300	180-250	250-300
$[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]\text{I}$	0,6	1,2	2,1	19,4	27,9
$[\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5]\text{I}$	-	0,4	1,4	-	69,1

Как видно из таблицы, константы скорости термораспада композиций невелики, что говорит об их термической устойчивости при температурах оплавления паяльных паст. Невысокие значения энергий активаций свидетельствуют о хорошей флюсующей активности, используемых флюсов.

Таким образом, на основании физико-химических исследований полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и композиций на её основе установлено, что они термоустойчивы при рабочих температурах оплавления паяльных паст. Разработанные рецептуры паяльных паст позволили осуществить групповую пайку навесных элементов на контактных площадках микросборок.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Материалы для пайки и ремонта печатных плат // Группа компаний Остек. 2013. №14. 92 с.
- [2] Кантер А., Вахрушев О. // Технологии в электронной промышленности. 2009. №7. С.16.
- [3] Сушкин В.В. Основы технологии поверхностного монтажа. Рязань: Издательство Узорочье, 2001. 160 с.
- [4] Полежаева Н.И., Пашенных М.Н., Вдовин Д.Е. // Лесной и химический комплексы - проблемы и решения: сб. статей Всеросс. науч.-практ. конф. / СибГАУ. Красноярск, 2016. Т.1. С.228. Режим доступа: <http://www.library.kts.ru>.
- [5] Полежаева Н.И., Тарасова Л.С. // Ж. химия растительного сырья. 2010. №4. С.161.
- [6] Какарцев В.Л., Полежаева Н.И. // Современные проблемы радиоэлектроники : сб. науч. тр. Всеросс. науч.-техн. конф. / Сиб. федер. ун-т. Красноярск, 2017. С. 530. Режим доступа: <http://bik.sfu-kras.ru>.
- [7] Бартуш А.А., Полежаева Н.И. // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / СибГУ им. М. Ф. Решетнева. Красноярск, 2017. С. 368. Режим доступа: <http://sibgtu.sibsau.ru/?task=catalog&id=355>.
- [8] Какарцев В.Л., Полежаева Н.И. // Молодые ученые в решении актуальных проблем науки : сб. материалов Всерос. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых / СибГУ им. М. Ф. Решетнева. Красноярск, 2017. С. 384. Режим доступа: <http://sibgtu.sibsau.ru/?task=catalog&id=355>.

РАСSEИВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕСУРСОЕМКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Помогаев В.М.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

pomogaev@mail.ru

Проблема экономии металла является одной из важных во всех отраслях промышленности и, в том числе, становится приоритетной в гальванотехнике. Дефицит цветных металлов и рост их стоимости привел к необходимости бережнее относиться к

расходу металла, в том числе и на нанесение покрытий. Безвозвратные потери металлов, связанные с перерасходом металла на обеспечение минимально необходимой толщины покрытия составляют значительные величины и ежегодно достигают нескольких десятков тонн. Существующие методы оценки количества ресурсов, потребляемых гальваническим производством свидетельствуют о малоэффективном использовании природных ресурсов и необходимости разработки и внедрения ресурсосберегающих технологий [1 - 3]. Целью настоящей работы является оценка перерасхода металла при нанесении гальванических покрытий.

Перерасход металла на нанесение покрытия, т.е. соотношение массы металла, пошедшего на покрытие (m) к массе металла, необходимого на обеспечение минимально необходимой толщины покрытия ($m_{\min}$) рассчитывали по формуле $PR = (m_{\text{изл}} - m_{\min}) / m_{\min} \cdot 100\%$.

Теоретически оценить величину перерасхода металла можно с помощью критерия электрохимического подобия (критерия Вагнера) по следующей формуле:

$$PR = \frac{k_0 \cdot (1 - k_1)}{\mathcal{E} + k_0 \cdot k_1} \cdot 100\% \quad (1)$$

где $\mathcal{E}$ – критерий электрохимического подобия (критерия Вагнера), k_0 – коэффициент, определяемый геометрическими параметрами системы, зависит от сложности профиля и соотношения геометрических размеров системы и отношения максимального и минимального распределения тока. k_1 – минимальное значение первичного распределения тока.

Уравнение (1) позволяет ориентировочно оценивать величину перерасхода металла и ее изменение при переходе от одного электролита к другому в геометрических системах с монотонным распределением тока по поверхности покрываемого изделия и для электролитов с линейной формой поляризационной кривой. Более точную величину перерасхода металла можно рассчитать для любых геометрических и электрохимических систем используя показатель рассеивающей способности электролитов. В настоящей работе величину рассеивающей способности измеряли и рассчитывали в соответствии с ГОСТ 9.309-86 в стандартной целевой ячейке Молера с соотношением длины катода к расстоянию от катода до щели $l/h=2.35$ с помощью разборного десятисекционного катода.

Установлено, что с ростом рассеивающей способности электролита по металлу перерасход металла на получение минимальной толщины на труднодоступных участках катода снижается, однако величина изменения перерасхода сильно зависит от величины рассеивающей способности. Так, для обеспечения минимальной толщины металла при нанесении защитно-декоративных покрытий в электролитах с отрицательной рассеивающей способностью (от -50% до 0%), повышение рассеивающей способности на 10% способствует снижению расхода металла на 30% - 50% и уменьшению продолжительности осаждения в среднем до 10% - 15%.

В электролитах с РС от 0 до 30% снижение расхода металла и продолжительности осаждения составляет 20% - 30% и 7% - 10% соответственно. В тоже время в электролитах с высокой рассеивающей способностью более 30-40% сокращение перерасхода металла не превышает 10 - 15%.

В результате были получено уравнение (2), связывающие перерасход металла с рассеивающей способностью электролитов по металлу:

$$PR = k_s \cdot \frac{(1 - k_1) \cdot (1 - PC/100)}{k_1 + (k_2 - k_1) \cdot PC/100} \cdot 100\% \quad (2)$$

где k_1 – минимальное значение первичного распределения тока, k_2 – коэффициент, определяемый геометрией системы, зависит от сложности профиля, размеров системы, k_s – эмпирический коэффициент, учитывающий неоднородность распределения участков с

минимальной и средней толщиной покрытия.

Качественный анализ формулы (2) показал, что при $PC = 0$ перерасход металла зависит только от величины первичного распределения тока и неоднородности распределения площадей покрытия:

$$PR_{PC=0} = k_s \cdot \frac{1 - a_{\min}}{a_{\min}} \cdot 100\%$$

при идеально равномерном распределении тока и металла, т.е. при $PC = 100\%$ перерасход металла соответственно равен нулю $PR = 0$

Экспериментальную проверку применимости полученного уравнения проводили как в модельных системах на процессах меднения, цинкования и хромирования (целевая ячейка Молера $l/h = 2.35$ $k_1 = a_{\min} = 0,24$, $k_2 = 0,76$, $k_s = 1$), так и на реальных изделиях – меднение двусторонних печатных плат (толщина платы к диаметру отверстия $h/d = 3,3$ $k_1 = 0,16$, $k_2 = 0,8$, $k_s = 19$) и никелирование корпусов велосипедных звонков.

Результаты измерения и расчетов показали, что уравнение (2) с достаточной точностью описывает связь рассеивающей способности по металлу и перерасхода металла в идеальных и реальных электрохимических системах.

Таким образом, полученные в настоящей работе результаты позволяют количественно оценить экономию металла при повышении рассеивающей способности электролита.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Винокуров Е. Г., Бурухина Т. Ф. Ресурсоемкость составов растворов в гальванотехнике. // Тез. докл. III Международн. конф. РХО им. Д. И. Менделеева «Ресурсосберегающие и энергоэффективные технологии в химич. и нефтехимич. промышленности»: М. : РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2011. С.23 – 26.
- [2] Помогаев В.М., Винокуров Е. Г. Проблемы управления ресурсосбережением при нанесении гальванических покрытий. // Тез. докл. V Международная конф. РХО имени Д. И. Менделеева «Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности», М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева. 2013, с.135
- [3] Помогаев В.М. Рассеивающая способность и вопросы ресурсосбережения Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тез. докл. VI международ. н.-техн. конф.. – Плес, Ивановской области.-ИГХТУ – 2016.- С.139

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ХРОМИРОВАНИЯ

Помогаев В.М., Петроченкова И.В.

Новомосковский институт Российского химико-технологического университета
им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Россия

pomogaev@mail.ru

Подбор электролитов, обеспечивающих равномерное распределение металла по поверхности покрываемого изделия, является одной из главных задач, стоящих перед технологами гальванического производства. Известные методы исследования равномерности, позволяющие оценивать равномерность покрытий, базируются на стандартных значениях рассеивающей способности (РС) и только в области их положительных значений. Отсутствие методики оценки равномерности в области отрицательных значений РС затрудняет направленный выбор электролитов хромирования и режимов электролиза для получения хромовых покрытий с заданными свойствами. Кроме того, недостатком стандартного способа определения рассеивающей способности в области

отрицательных значений является то, что минимальное значение рассеивающей способности в области отрицательных значений РС зависит от параметров ячейки.

Целью настоящей работы является анализ связи между равномерностью покрытий и рассеивающей способностью электролитов, как в области положительных, так и в области отрицательных значений рассеивающей способности и разработка метода оценки равномерности хромовых покрытий, на базе модифицированного показателя рассеивающей способности по металлу электролитов хромирования.

В качестве модели для расчета номограммы, связывающей распределение металла и рассеивающую способность по металлу, была выбрана щелевая ячейка Молера с различным соотношением длины катода к минимальному расстоянию от катода до щели ячейки (l/h). Это позволяет моделировать как изделия простой группы сложности ($l/h = 0,7$), так и сложнопрофилированные изделия ($l/h = 3,5$).

Результаты расчета показали, что как при положительных, так и при отрицательных значениях рассеивающей способности между рассеивающей способностью по металлу и равномерностью распределения металла имеется монотонная зависимость. Важно отметить, что кривая распределения металла в области отрицательных значений рассеивающей способности является логическим продолжением известной кривой при положительных значениях РС.

Экспериментальную проверку метода оценки равномерности распределения металла проводили в модельной прямоугольной ячейке и при нанесении износостойких хромовых покрытий на изделия горно-шахтного оборудования из разбавленного и универсального электролитов хромирования. С этой целью на исследуемых катодах были выбраны несколько точек и произведен расчет и измерение распределения металла. Исследуемые точки выбирались на участках с минимальной, максимальной и средней толщиной покрытия. Расчет проводили следующим образом. Экспериментально на изделиях было получено распределение металла в виде отношений толщины покрытия в данной точке к средней толщине покрытия, определенной взвешиванием детали до и после покрытия ($\delta_{\text{п}}/\delta_{\text{ср}}$) из хромовых электролитов при не менее чем двух значениях рассеивающей способности по металлу и измерена соответствующая рассеивающая способность по металлу соответственно РС_{м1} и РС_{м2}. В узком диапазоне рассеивающей способности (до 20 - 30%) можно принять с достаточной точностью, что зависимость распределения металла или тока от рассеивающей способности имеет линейный характер, что позволяет спрогнозировать распределение тока при других значениях РС. Измерения, проведенные на нескольких деталях, показали, что погрешность оценки равномерности не превышает 10%. Это позволяет находить электролит, имеющий значение РС по металлу, необходимое для обеспечения требуемого значения равномерности и, наоборот, зная рассеивающую способность электролита хромирования прогнозировать равномерность распределения покрытия.

МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФУЛЛЕРЕНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ

Рамазанова А.Г., Королев В.В., Ломова Т.Н., Балмасова О.В.

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

ovb@isc-ras.ru

Исследование магнитотепловых свойств магнитокалорического эффекта (МКЭ) и теплоемкости магнетиков в магнитных полях ведет к получению информации о магнитных фазовых переходах, природе магнитного упорядочения веществ и других физических явлениях. Возможность прямого экспериментального определения некоторых

термодинамических свойств соединений определяет актуальность проведения изучения МКЭ и теплоемкости парамагнетиков (например, порфириновых комплексов). Для практического применения данных комплексов необходимы фундаментальные данные по магнитотепловым свойствам этих материалов. В работе микрокалориметрическим методом в температурном интервале 278–340К и магнитных полях 0–1.0 Тл были определены магнитокалорический эффект (МКЭ) и теплоемкость в процессе намагничивания следующих соединений: 5,10,15,20-(тетра-4-*трет*-бутилфенил)-21H,23H-порфирина кобальта(II) – образец 1, фуллерена – образец 2, 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидин – образец 3 и триады (PyF)₂Co^{II}TVPP- образец 4. Соединения изучали в виде водных суспензий на микрокалориметрической установке, в которой термостатируемая измерительная ячейка помещалась в зазор постоянного электромагнита. Теплоемкость исследуемых соединений в нулевом магнитном поле, в интервале температур 273–373К и определялась на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NEZSCH, Germany).

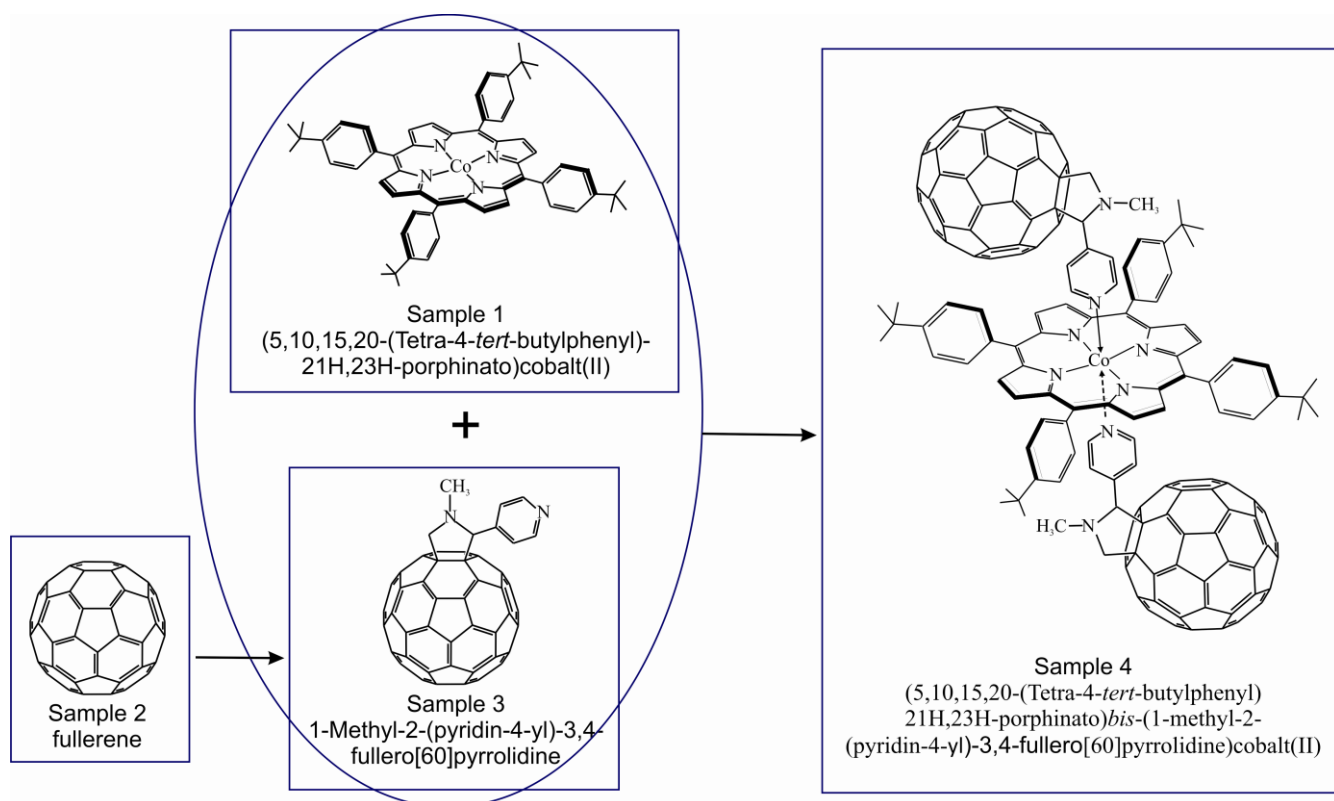


Рис. 1. Химические структуры объектов исследования.

В результате были получены полевые и температурные зависимости теплоемкости, МКЭ и количества теплоты, выделившейся в результате МКЭ (рис.2-7). Установлено, что высокодисперсные частицы порфиринового комплекса кобальта обладают парамагнитными свойствами (рис.6). В процессе намагничивания (при включении магнитного поля) происходит выделение тепла в результате МКЭ. Значение МКЭ составляет 0.03 К и с ростом температуры уменьшается.

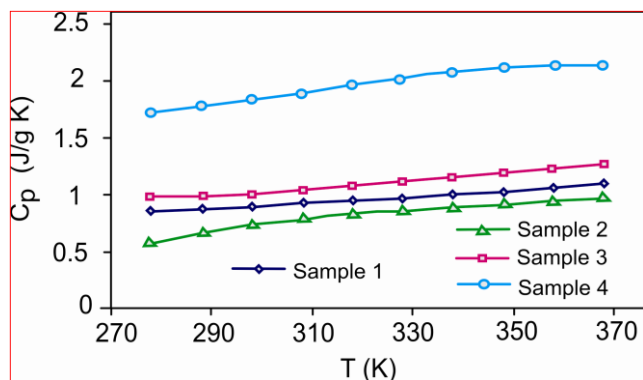


Рис. 2. Температурная зависимость удельной теплоемкости различных образцов при индукции магнитного поля (B) = 0 Тл (Данные ДСК, экспериментальная неопределенность 1.5%)

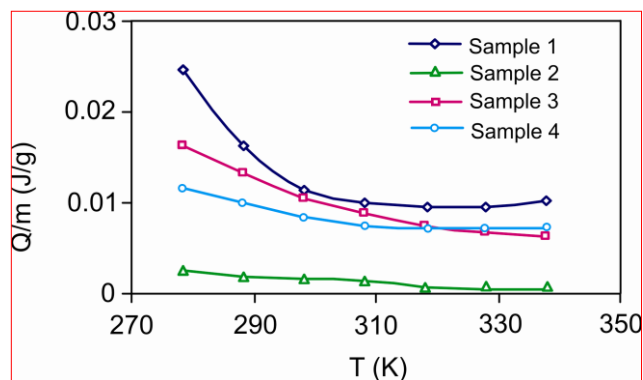


Рис. 3. Температурная зависимость количества теплоты, выделившейся в результате МКЭ для всех образцов при $B = 1.0$ Тл (погрешность определения Q/m составляет 2%).

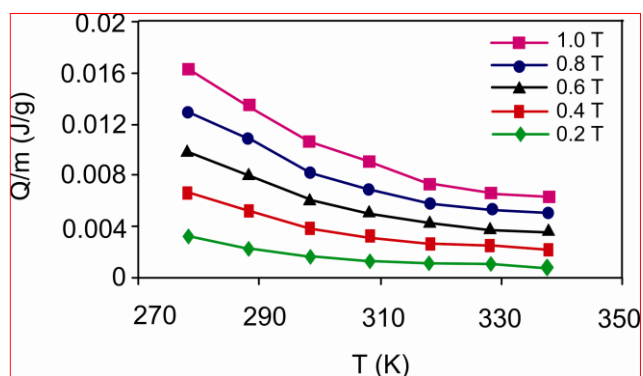


Рис. 4. Температурная зависимость количества теплоты, выделившейся в результате МКЭ для образца 3 при различных магнитных полях.

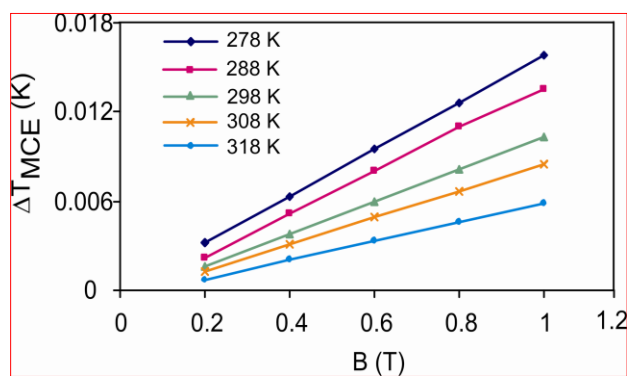


Рис. 5. Зависимости изменения МКЭ образца 3 от величины индукции магнитного поля. Погрешность измерения МКЭ 2%.

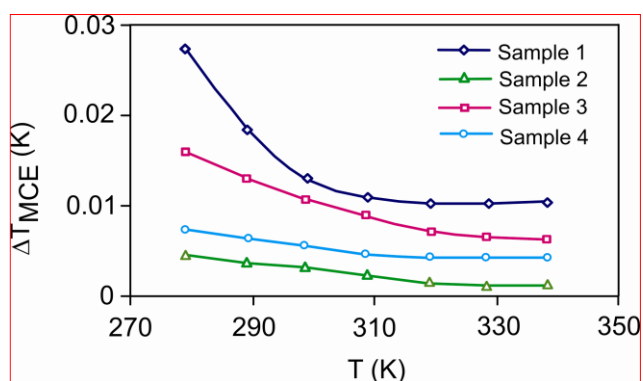


Рис. 6. Температурная зависимость МКЭ всех образцов при $B = 1.0$ Тл (погрешность составила 2%).

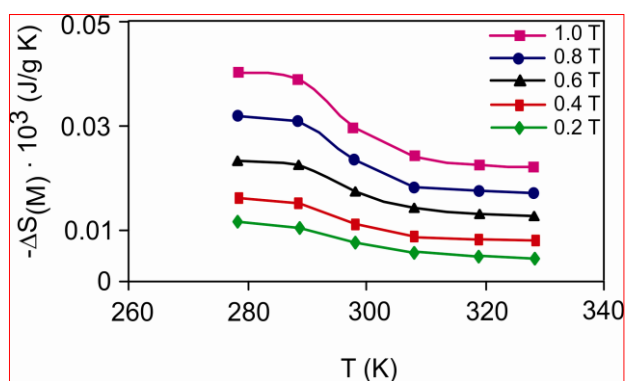


Рис. 7. Температурная зависимость изменения магнитной энтропии для образца 4 при различных магнитных полях.

Из всех изученных соединений фуллерен обладает самым низким значением МКЭ ($\Delta T_{\text{МКЭ}} = 0.004$ К) (рис.6). Установлено, что при замещении фуллерена с образованием 1-метил-2-(пиридин-4'-ил)-3,4-фуллоро[60]пирролидина происходит увеличение значения МКЭ ($\Delta T_{\text{МКЭ}} = 0.015$ К). Однако, вопреки ожидаемому МКЭ порфирин-фуллереновой триады составил $\Delta T_{\text{МКЭ}} = 0.007$ К. Что указывает на уменьшение магнитного момента сложной молекулы. Согласно [1] происходит перенос электрона от макроцикла к фуллереновому фрагменту в триаде.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] 1.. Бичан Н.Г, Овченкова Е.Н., Груздев М.С., Ломова Т.Н. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 3. С. 727-734.

Работа выполнена в ИХР РАН в рамках Государственного задания, проект "Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокмполитов" (тема плана № 0092-2017-0003). Работа выполнена при частичной помощи научного оборудования «Верхневолжского центра коллективного пользования физико-химических исследований» и при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (№ 16-03-00578-а и 18-43-370022-р-а).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИНГИБИТОРОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ

Румянцева Н.П., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
np0920@yandex.ru

Ингибиторы представляют собой вещества, которые, находясь в окружении металла в относительно небольших количествах, способны заметно снижать скорость коррозии. Обычно ингибиторы растворимы в коррозионной среде, что облегчает их применение. В большинстве случаев действие ингибитора значительно усиливается другими веществами, которые могут находиться в той же среде. Необходимое сочетание веществ трудно предсказать заранее, что требует значительных усилий по разработке нужных защитных составов. Тем не менее, всегда существуют возможности по оценке эффективности того или иного ингибитора, а также по обнаружению и исследованию соответствующих механизмов ингибирования коррозии.

Исследования коррозионного поведения сталей проводили в двухэлектродной ячейке с использованием потенциостата Р-30J в режиме «вольтметр», что позволяло в автоматическом режиме регистрировать потенциал коррозии.

В качестве рабочих электродов использовали стержни из сталей Ст40ХН2МА и Ст30ХГСА диаметром 6 мм, боковая поверхность которых изолировалась нитроцеллюлозным лаком. Рабочей поверхностью электрода являлся торец стального стержня. Исследуемые электроды помещали в ячейку, заполненную 4% раствором смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) Rosneft Emultec 2040. СОЖ представляет собой однородную непрозрачную жидкость желтого цвета с рН 9,76, кинематической вязкостью при 40⁰С 7,705 мм²/с.

Изначально измерения проводились в исходном растворе без добавок ингибиторов. Как видно из рисунка, в процессе выдержки образца в растворе СОЖ его потенциал смещается в область положительных значений (кривая 1), что характерно для процессов формирования пассивирующего слоя на поверхности металла.

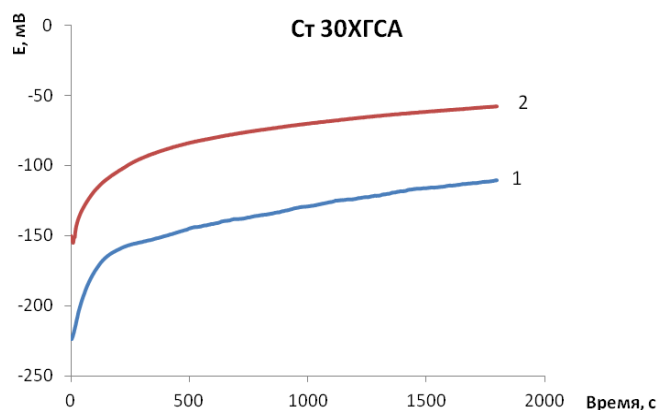


Рис. Зависимость потенциала электрода из конструкционной стали Ст30ХГСА от времени выдержки в 4% растворе смазочно-охлаждающей жидкости:
1 – в исходном растворе СОЖ, 2 – в растворе СОЖ с добавкой 20 г/л NaNO₂. Температура 25°C

Введение в состав смазочно-охлаждающей жидкости добавки нитрита натрия способствует смещению потенциала стальных электродов в область более положительных значений (кривая 2), что свидетельствует об усилении процессов пассивации в присутствии дополнительного окислителя. Аналогичные тенденции имеют место при обработке обеих исследованных сталей.

С целью исследования атмосферной коррозии использовали образцы конструкционных сталей в виде дисков диаметром 50 мм. Исследуемые образцы обрабатывали в эмульсии смазочно-охлаждающей жидкости, а затем выдерживали в закрытом помещении при средней температуре воздуха 22⁰С и относительной влажности 70%. В ходе выдержки образцов на воздухе в течение трех суток значительных участков коррозионного поражения не выявлено. Это свидетельствует о возможности применения данного способа обработки поверхности при межоперационном хранении деталей.

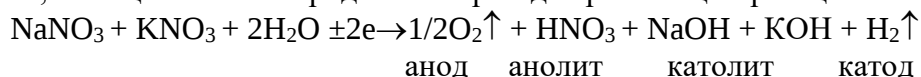
СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Седнева Т.А., Беликов М.Л., Иваненко В.И.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
КНЦ РАН, Апатиты, Россия
sedneva@chemy.kolasc.net.ru

В мире активно развиваются электродиализные проекты по утилизации отходов. Отсутствие эффективных технических решений переработки балластных солей в ценные продукты относится и к значительному количеству проблемных для дальнейшего обращения высокосолевых азотсодержащих отходов. Авторами разрабатывались варианты утилизации отработанных технологических растворов сложного состава, предполагающие на конечной стадии электродиализную рекуперацию кислот и щелочей [1,2].

Проектирование участка мощностью 0.5 м³/ч растворов, содержащих до 500 г/л нитратных солей Na и K с использованием стандартных листов ионообменных мембран МА-41 и МК-40, предполагает создание каскадов электродиализаторов с общим, до трехсот 3-х камерных ячеек, оснащенных электродными парам для реализации реакции:



Очевидная сложность конструкционного решения, где основным является дороговизна анодного материала и большие объемы электродных газов, возможно может быть снята заменой части промежуточных электродных пар биполярными мембранами для генерации OH^- и H^+ , что одновременно приведет к сокращению электродных материалов и объемов электродных газов O_2 и H_2 .

В работе проведено сравнение утилизации указанных растворов в процессе классического электролиза (ЭД) и электролиза с биполярными отечественными мембранами МБ-2 (БЭД). Электролизу подвергали модельный раствор с содержанием 500 г/л NaNO_3 . Осуществление БЭД по схеме ЭД (рис.1) сопровождалось накоплением газов O_2 и H_2 в камерах МБ-2 и ее разрывом (рис. 2).

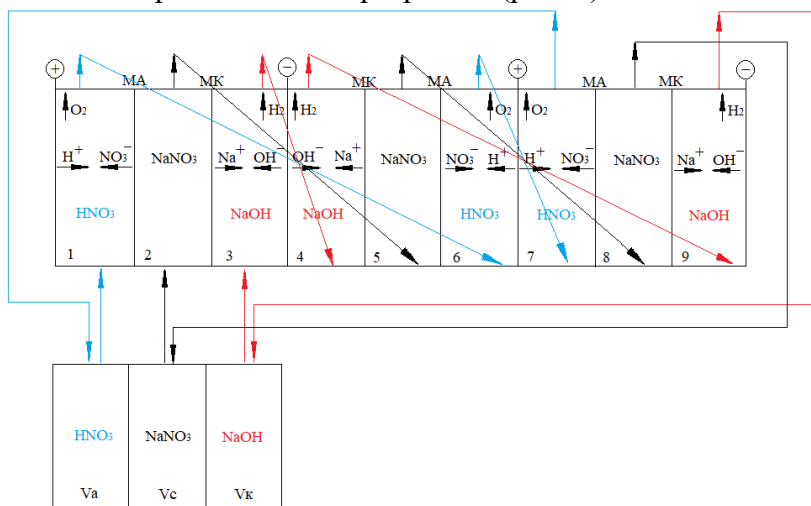


Рис. 1. Электролиза в 9-ти камерном электролизаторе (ЭД)



Рис. 2. Разрыв МБ-2 при электролизе БЭД по схеме ЭД (рис.1).

Для исключения попадания взрывоопасных электродных газов в камеры биполярных мембран, потоки анолитов и католитов разделялись на приэлектродные (1,6) и примембранные (3,4) по схеме рис. 3.

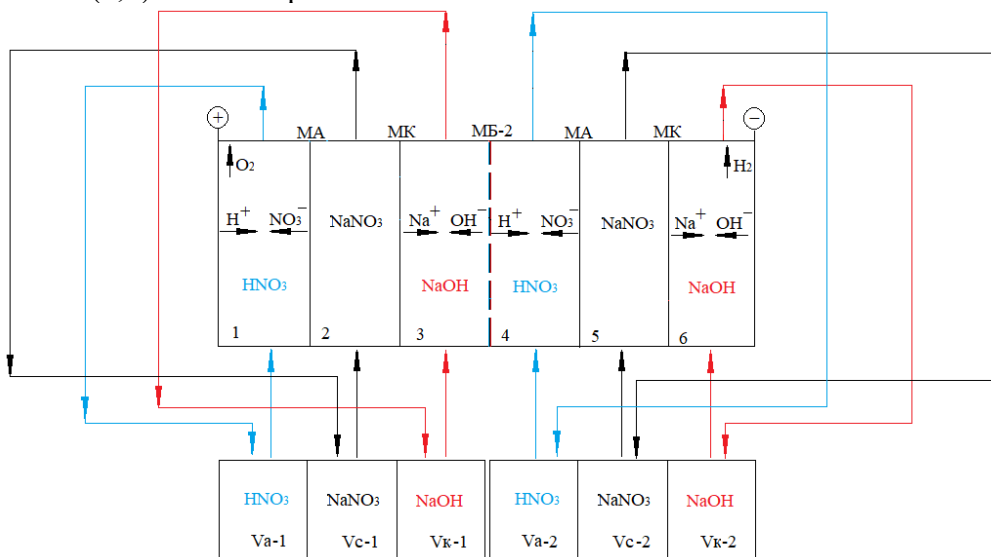


Рис. 3. Электролиз в 6-ти камерном биполярном электролизаторе (БЭД)

Представленные кинетические изменения концентраций рекуперированных HNO_3 и NaOH (рис. 4) указывают на возможность концентрирования в представленном цикле кислоты до 430 г/л HNO_3 , а щелочи до 380 г/л NaOH , что не является пределом. Регулирование потоков анолита и католита относительно объема солевого раствора, а также продолжительности процесса позволяет концентрирование реагентов до 700-600 г/л.

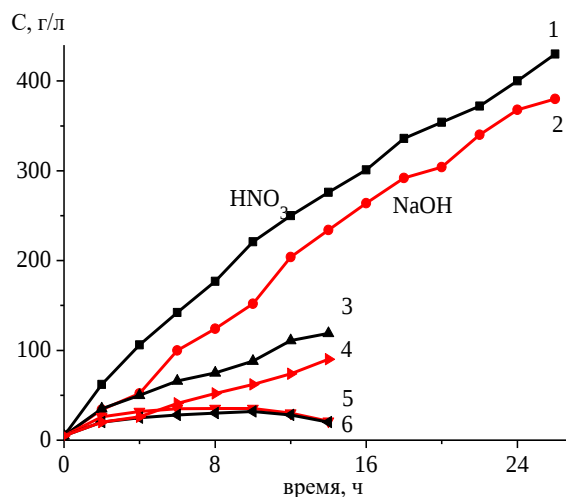


Рис. 4. Изменение HNO_3 (1,3,5) и NaOH (2,4,6) при электродиализах ЭД (1, 2) и БЭД (3-6) в приэлектродных камерах 1,6 (3,4) и в камерах 3,4 с МБ-2 (5,6) во времени

Показано, что электродиализ при плотности тока 11.5 А/дм^2 и напряжении 5.2 В обеспечивает извлечение из солевого раствора более 99% ионов с выходом по току около 50%. При этом проточная диффузия через мембрану МА-41 катионов Na^+ в анолит не превышает 0.07% относительно концентрации в нем HNO_3 , а NO_3^- через МК-40 в католит – не превышает 0.73% относительно содержания в нем NaOH (табл.).

Таблица. Сравнительные параметры ЭД и БЭД при электродиализе раствора 500 г/л NaNO_3 за 14 ч электродиализа. $S_m=0.175 \text{ дм}^2$

Электродиализ	i , А/дм^2	U , В	Анолиты		Католиты	
			HNO_3 , г/л	Na^+ , %	NaOH , г/л	NO_3^- , %
ЭД	11.5	5.2	276	0.07	264	0.73
БЭД	1.15	46	приэлектродные камеры (1,6 - рис.3)			
			75	3	110	68
			примембранные МБ-2 камеры (3,4 – рис.3)			
			69	39	55	68

Результаты электродиализа с биполярной мембраной подтверждает известные ограниченные возможности БЭД (рис. 4, табл.). Это ограничения скорости процесса из-за повышенного сопротивления МБ-2. В пределах одной и той же геометрии электрохимической ячейки и возможностей источника питания плотность тока, а следовательно скорость процесса, при ЭД можно было установить на порядок выше чем при БЭД при соответственно меньшем напряжении на каскаде: 11.5 А/дм^2 против 1.15 и 5.2 В против 46 . Кинетика концентрирования реагентов при БЭД значительно отстает от ЭД, особенно в примембранных камерах (табл.), в которых наблюдается нарастающее во времени значительное засоление электролитов с накоплением до 39% Na^+ в растворе 69 г/л HNO_3 и до 68% NO_3^- , в растворе 55 г/л NaOH .

Таким образом, для получения высококонцентрированных кислот и щелочей использованию ЭД нет альтернативы. Отягощающими факторами остаются объемы платиносодержащих анодов и электродных газов, подлежащих раздельному удалению для избегания взрывоопасности.

Использование БЭД может быть оправдано пониженными требованиями к концентрированию реагентов, где это возможно. Встречающиеся в литературе концентрации рекуперированных реагентов менее 0.5 моля, нуждаются в оптимизации для конкретных технологий и использовании ассиметричных биполярных мембран для снижения физической миграции коионов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Т. А. Sedneva and E. P. Lokshin. // Petroleum Chemistry, 2012, Vol. 52, No. 7, pp. 533–540.
- [2] Локшин Э.П., Тареева О.А., Седнева Т.А. // Патент 2650923 РФ, 2018.
- [3] Иваненко В.И., Седнева Т.А., Корнейков Р.И., Локшин Э.П. // Заявка 2017118110/02 РФ, 2017

СПЕКАЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ

Сенина М.О., Лихачева Е.С., Педченко М.С., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

snnmarina@rambler.ru

Современное материаловедение и технологии получения новых материалов требуют создания изделий, которые обладают целым рядом функциональных свойств и повышенными физико-химическими характеристиками. В частности, актуальным вопросом является разработка новых и усовершенствование уже существующих материалов броневое назначения, как непрозрачных, так и прозрачных в заданной области спектра.

Особое место среди броневых материалов занимает оптически прозрачная броня, применяемая в средствах индивидуальной бронезащиты, смотровых окнах военной и гражданской техники.

В результате поиска оптических материалов, в наиболее полной мере сочетающих прозрачность в ИК-области спектра при нормальной и высоких температурах с высокой механической прочностью и термостойкостью, в середине прошлого века была разработана технология изготовления методом горячего прессования необычных в классическом понимании поликристаллических оптических материалов. Прозрачные в оптическом диапазоне спектра керамические материалы в отечественной литературе получили название оптической керамики. Этот термин в 1972 году принят также Американским керамическим обществом на своем ежегодном собрании [1].

На настоящий момент достаточно хорошо изучены технологии получения оптически прозрачной брони из оксинитрида алюминия, поликристаллического оксида алюминия, а также алюмомагниево-шпинели. Однако, данные технологии требуют модернизации в виду высокой стоимости получаемых изделий. Это связано с необходимостью применения для получения прозрачных материалов дорогостоящего процесса горячего прессования при высоких температурах, а также со сложностью синтеза исходных соединений.

Среди оптически прозрачных керамических материалов керамика из алюмомагниево-шпинели MgAl_2O_4 (АМШ) занимает особое место. Алюмомагниево-шпинель – бинарное термодинамически устойчивое соединение с кубической кристаллической структурой. Она имеет высокий уровень светопропускания в обширном диапазоне длин волн [2, 3]. Поликристаллическая структура алюмомагниево-шпинели оптически изотропна. Шпинель не претерпевает полиморфных превращений и, следовательно, лишена каких-либо термически индуцированных фазовых изменений.

АМШ обладает исключительной механической прочностью, износостойкостью, эрозионной стойкостью, устойчивостью к одностороннему аэродинамическому удару, химической стойкостью. [4]. Благодаря своей высокой прочности и отличным свойствам светопропускания шпинель является очень привлекательным материалом для производства оптических компонентов высокой производительности. Благодаря своим механическим и баллистическим свойствам, шпинель также очень перспективна для применения в качестве окон или ветровых стекол для военных автомобилей, таких как большие и пуленепробиваемые окна [5].

MgAl_2O_4 шпинель имеет преимущество перед AlON в области спектра, которая имеет особое значение для поисковых систем и систем электрооптической визуализации [4]. Технология получения шпинели отличается большей доступностью сырьевых компонентов и меньшими температурами горячего прессования. Кроме того, процесс создания оптически прозрачной керамики из алюмомагниевого шпинели возможен при использовании спекания в вакууме без применения горячего прессования.

Обязательным условием получения прозрачного материала является отсутствие в нем пористости. Спекание АМШ до практически беспористого состояния затруднено без использования специальных добавок. Многочисленными исследованиями было показано, что высокодисперсные порошки-прекурсоры вместе со спекающими добавками, такими как B_2O_3 , CaO и LiF .

Целью данной работы было получение образцов керамики на основе алюмомагниевого шпинели со спекающей добавкой оксида бора и исследование влияния добавки на спекание керамики и свойства конечного изделия.

Исходными материалами являлись гидроксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ по ГОСТ 11844-76, основной карбонат магния $m\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ по ГОСТ 6419-78, борный ангидрид B_2O_3 по ТУ 113-07-012-90.

В настоящей работе порошок MgAl_2O_4 получали термолизом из смеси карбоната магния и гидроксид алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении (в пересчете на оксиды: Al_2O_3 – 71,67 масс.%, MgO – 28,33 масс.%) с учетом ППП, при температуре 1200 °С. В синтезированный порошок шпинели вводилась добавка оксида бора. B_2O_3 в количестве 5, 7 и 10 масс.%. Добавку вводили в шихту сухим способом смешением в планетарной мельнице в течение 0,5 ч. Заготовки керамики в форме дисков получали методом полусухого прессования при давлении 100 МПа. Обжиг производился в вакууме с выдержкой при максимальной температуре 1650 °С 3 ч.

На рис. 1 представлен рентгенофазовый анализ полученного порошка АМШ. Данные РФА подтверждают образование фазы алюмомагниевого шпинели, однако, присутствует также незначительное количество оксида алюминия.

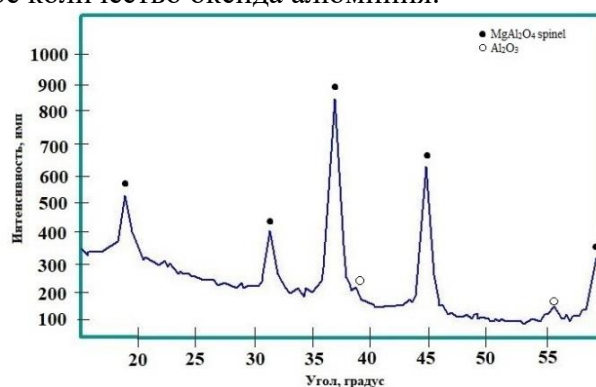


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ порошка, полученного методом термического синтеза

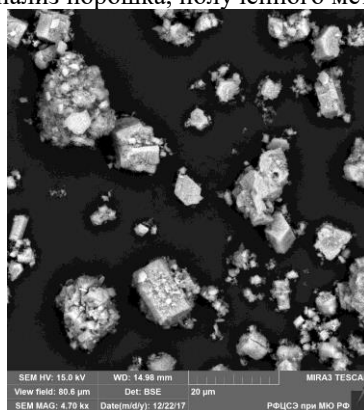


Рис. 2. Микроструктура порошка, полученного методом термического синтеза

Полученный порошок имеет полифракционный состав (рис. 2). В порошке присутствуют частицы пластинчатой формы размером от 5 до 20 мкм.

Полученное распределение частиц может оказать положительное влияние на получение высокоплотного прозрачного материала.

На рис. 3 (а, б) представлено представление результатов определения открытой пористости и средней плотности образцов керамики.

Образцы, содержащие 5 и 10 масс.% обладают высокими значениями открытой пористости (26,6% и 21,8% соответственно), в то время как добавление 7% испаряющейся добавки позволяет получать более плотный материал с пористостью порядка 2,5%. Такие значения открытой пористости можно объяснить тем, что добавка 5% оксида бора не достаточно для равномерного распределения расплава, что не позволяет образовываться более плотному материалу. Добавление же 10% оксида бора способствует образованию значительного количества расплава, но при испарении оксида в материале остается большое количество пор, которое не залечивается в дальнейшем процессе спекания. Также был произведен обжиг образцов, не содержащих данной добавки. Открытая пористость таких образцов составила 28,6 %, средняя плотность – 2,59 г/см³. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка оксида бора интенсифицирует процесс спекания и позволяет получать более плотный материал.

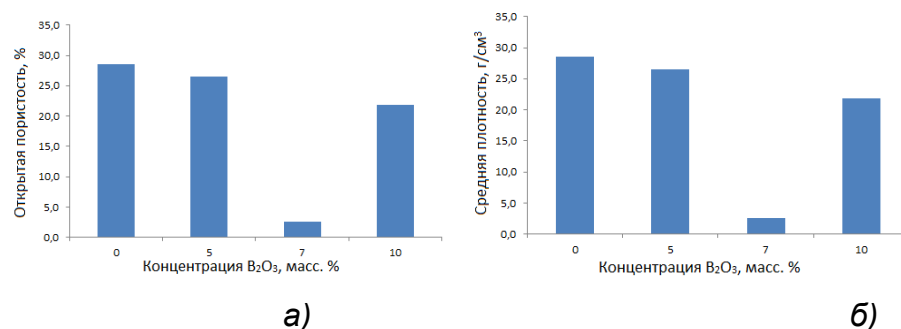


Рис. 3. Влияние концентрации добавки оксида бора на открытую пористость (а) и среднюю плотность (б) керамики из АМШ

Таким образом, в работе рассмотрена актуальность создания керамического материала на основе алюмомагниево-шпинели; исследовано влияние концентрации испаряющейся добавки оксида бора на свойства керамики из АМШ, показана тенденция развития технологии получения керамики с применением добавки B₂O₃.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Волынец Ф.К. Способы изготовления, структура и физикохимические свойства оптической керамики / ОМП. – 1973. – № 9. – С. 48–61.
- [2] Pallet P.J. Transparent armor / Pallet P. J., Gilde G. A., Dehmer P. G. // The AMPTIC Newsletter. – 2000. – Vol. 4. – № 3.
- [3] Выдрик Г.А. Прозрачная керамика / Выдрик Г.А., Соловьева Т.В., Ф.Я. Харитонов. – М.: Энергия. – 1980. – 97 с.
- [4] Сенина М.О. Способы синтеза порошков алюмомагниево-шпинели для получения оптически прозрачной керамики (обзор) / Сенина М.О., Лемешев Д.О. // Успехи в химии и химической технологии. – ТОМ XXX. – 2016. – № 7. – С. 101-103.
- [5] L. B. Kong, Transparent Ceramics / L. B. Kong Y. Z. Huang, W. X. Que, T. S. Zhang, S. Li, J. Zhang, Z. L. Dong, D. Y. Tang auth. – Springer. – 2015. – 734 p.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта 041-2018.

НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОЗОНАФТОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ МЕДИ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА

Сманова З.А., Инатова М.С., Мадусманова Н.К., Усманова Х.У.

Национальный университет Узбекистана, химический факультет, Ташкент, Узбекистан

Smanova.chem@mail.ru

Одним из приоритетных направлений координационной химии является поиск новых типов лигандов, перспективным среди которых является целенаправленный синтез с заранее заданными свойствами, например производных нитрозоафтолов.

В связи с этим представляла интерес разработка методов синтеза новых органических лигандов на основе нитрозоафтолов путем введения различных функциональных групп, кроме имеющихся в составе оксо и нитрозо групп, что приводит к улучшению метрологических характеристик определения некоторых переходных металлов.

Нитрозоафтол взаимодействует со многими металлами с образованием комплексов, поэтому этот реагент является одним из менее избирательных реагентов. Однако для увеличения избирательности синтезированы новые реагенты на основе нитрозоафтола: 2-гидрокси-3-нитрозо-1-нафталдегид, 4-бром-2-нитрозо-1-нафтол, 4-гидрокси-3-нитрозоафталин-1-сульфокислота внедрением в молекулу реагента атомов брома, сульфогруппы и другие [1-2]. Например, при переходе от нитрозоафтола к галогензамещенным например 4-бром-2-нитрозо-1-нафтолу новые реагенты становятся более специфичными, избирательность их улучшается, так как они приобретают способность взаимодействовать в более кислых средах и с меньшим числом ионов.

Так введение сульфогруппы в молекулу нитрозоафтола способствует повышению растворимости реагента в воде. Так, был синтезирован реагент 4-гидрокси-3-нитрозоафталин-1-сульфокислота [1], который с ионами кобальта (II) образует интенсивно-синий растворимый комплекс. Некоторые катионы с этим реагентом образуют нерастворимые соединения, поскольку солеобразование у них проходит по сульфогруппе.

Производные нитрозоафтолов получены синтезом по аналогии с методикой работы, определены условия синтеза производных нитрозоафтолов, строение которых доказано элементным, термическим анализами, ИК-, ЯМР-спектроскопией, молекулярная и кристаллическая структура которых определены РСА.

Исследованы электронная и геометрическая структуры, реакции комплексообразования синтезированных лигандов для определения ионов кобальта, меди и железа, изучены их физико-химические свойства. Было выявлено, что введение аналитико-активных групп в молекулу нитрозоафтола увеличивает чувствительность метода.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J.Sh.Nurmukhammadov, Z.A. Smanova, H.S Tadjimukhamedov, M.S.Inatova. Synthesis o-nitrosophthols and their application in analytical chemistry // The Advanced Science. USA. 2013. Issue 10. P. 16-22 .
- [2] Z.A. Smanova, Sh.Nurmukhammadov, H.S Tadjimukhamedov, M.S.Inatova Synthesis and properties of a new analytical reagent, 2-hydroxy-3-nitrosophthalene-1-carbaldehyde // Russian Journal of Organic Chemistry. 2014. Volume 50. Issue 6. P. 895-897.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда фундаментальных и прикладных исследований РУз (грант №А.12-53).

ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА С SBF

Солоненко А.П.^{1,2}

¹Омский государственный медицинский университет, Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

annsolonenko@gmail.com

Композиты, включающие в состав различные соли кальция, представляют собой перспективные материалы для инженерии костной ткани, поскольку сочетание веществ с отличающимися характеристиками дает возможность управлять свойствами объектов, в частности кинетикой их резорбции. Известны исследования, посвященные синтезу смесей $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и α -/ β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и CaCO_3 [1-3]. В настоящей работе путем совместной кристаллизации в водном растворе и последующей термической обработки при 1000 °С получены порошки, содержащие различные количества гидроксиапатита ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, ГА) и волластонита (β - CaSiO_3 , ВТ).

Для изучения динамики взаимодействия композитных материалов на основе ГА и ВТ с прототипом биологической жидкости образцы керамики, полученные прессованием порошков, помещали на 14 суток в пластиковые контейнеры с раствором, моделирующим плазму крови человека (synthetic body fluid, SBF [4]). Все эксперименты проводили при 37 °С в статических условиях. В ходе исследования контролировали pH и концентрации ионов Ca^{2+} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} .

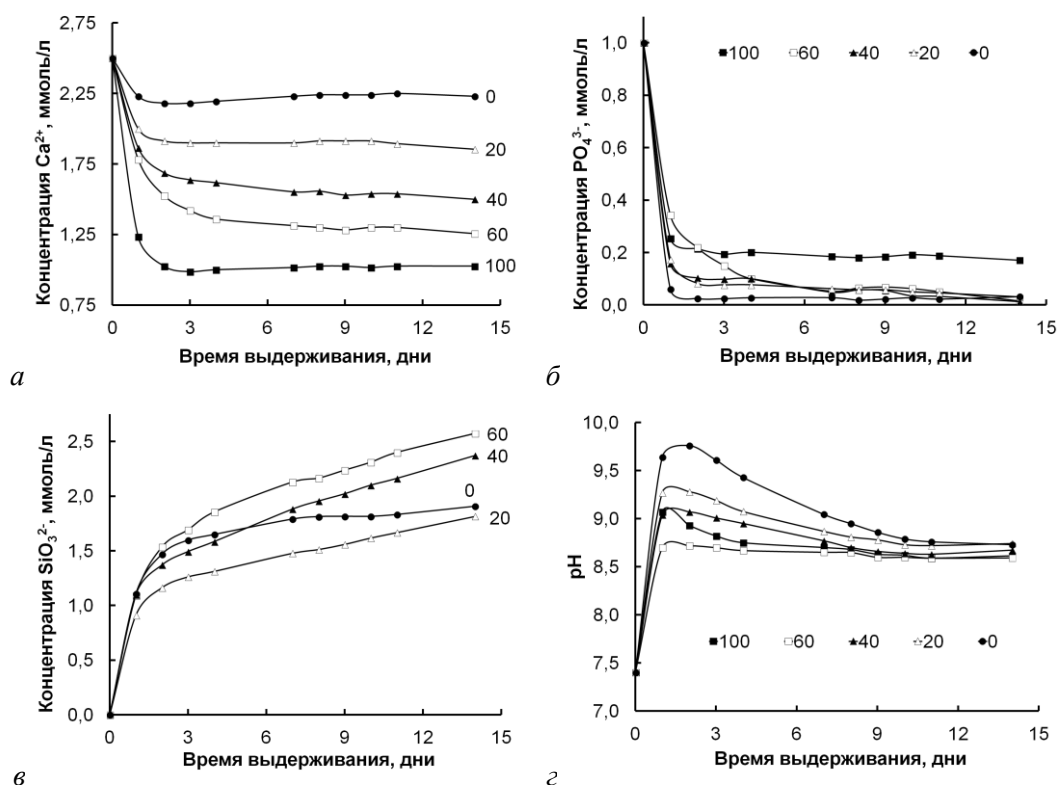


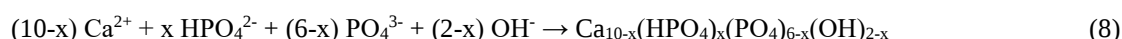
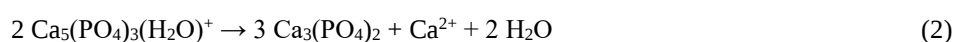
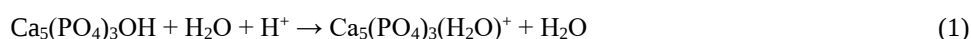
Рис. Зависимости концентраций ионов Ca^{2+} (а), PO_4^{3-} (б) и SiO_3^{2-} (в) и pH среды (г) от времени выдерживания таблеток из композитов и чистых фаз ГА и ВТ в SBF.

* На подписях к кривым отмечена доля ГА в керамике.

Установлено, что для всех исследуемых образцов концентрации ионов кальция и фосфатов в растворе в каждый момент времени меньше исходного количества данных ионов в SBF (рис.). Резкое снижение концентрации Ca^{2+} и PO_4^{3-} наблюдается в течение первых двух суток контакта таблеток со средой. На последующих этапах количество данных ионов в

системе изменяется слабо. При этом текущее значение концентрации ионов кальция в среде возрастает по мере повышения содержания ВТ в таблетке (рис. а), тогда как количества фосфатов в растворах, взаимодействующих с композитными образцами и ВТ более 3 суток, достоверно не различаются (рис. б). Силикат-ионы обнаруживаются в системах, контактировавших с таблетками, содержание ГА в которых составляет 60, 40, 20 и 0 масс.%. Количество SiO_3^{2-} в растворе увеличивается во времени (рис. в). Однако, по мере повышения содержания ВТ в образцах текущая концентрация силикатов изменяется немонотонно. В процессе выдерживания образцов керамики в SBF изменяется pH растворов (рис. г). Так, на начальном этапе эксперимента происходит подщелачивание среды и через 1 сутки pH достигает значений порядка 8.7 - 9.8. При этом pH тем больше, чем выше содержание ВТ в образцах. В дальнейшем pH среды снижается до 8.6 ± 0.1 для всех изучаемых составов.

Зафиксированные изменения состава растворов связаны с протеканием в системе процессов растворения фаз, входящих в состав композитных керамик (схемы 1-5 [5] и 6, 7), и вторичного осаждения апатита (схема 8).



В результате растворения ГА и ВТ в раствор переходят ионы Ca^{2+} , PO_4^{3-} и SiO_3^{2-} . Выделение кальция и фосфатов из состава образцов в жидкую фазу, сопровождающееся повышением pH, приводит к увеличению локальной степени пересыщения среды относительно апатита (табл.) и кристаллизации соли. Ca^{2+} , PO_4^{3-} и OH^- расходуются в данном процессе, в результате их количества в растворах снижаются (рис.). Однако концентрация ионов кальция и pH изменяется тем меньше, чем выше содержание ВТ в порошках, что связано с восполнением количества Ca^{2+} в средах за счет интенсивного растворения $\beta\text{-CaSiO}_3$.

Таблица. Пересыщение растворов и изменение свободной энергии Гиббса при кристаллизации ГА в SBF после 7 дней выдерживания керамик

$W_{\text{ГА}}$, масс.% ¹	100	60	40	20	0	SBF ⁴
S ²	30.1	28.0	29.0	31.1	31.0	25.9
ΔG , кДж/моль ³	-9.54	-8.87	-9.20	-9.86	-9.83	-8.21

¹ $W_{\text{ГА}}$ - доля ГА в составе керамики; ² S - пересыщение растворов по отношению к ГА, рассчитанное согласно [6]; ³ ΔG - изменение энергии Гиббса при кристаллизации ГА, рассчитанное согласно [6]; ⁴ пересыщение состава SBF [4] до погружения в него керамик.

Таким образом, установлено, что композиты на основе $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-CaSiO}_3$ постепенно растворяются при контакте с SBF. Происходящее при этом повышение пересыщения среды относительно апатита обеспечивает возможность вторичного синтеза минерального компонента костной ткани.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Кубарев О.Л., Комлев В.С., Майтц М., Баринов С.М. // ДАН. 2007. Т. 413. № 3. С. 360.
- [2] Солоненко А.П., Голованова О.А. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 1. С. 12.

- [3] Смирнов В.В., Гольдберг М.А., Шворнева Л.И., Фадеева И.В., Шибаета Т.В., Баринев С.М. // ДАН. 2010. Т.432. № 2. С.199.
- [4] Kokubo T., Takadama H. // Biomater. 2006. V. 27. P. 2907.
- [5] Dorozhkin S.V. // World J. Methodol. 2012. V. 2. № 1. P. 1.
- [6] Koutsopoulos K., Dalas E. // J. Cryst. Growth. 2000. V. 17. P. 410.

Исследование выполнено в рамках НИР № 18043В ОмГТУ.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ИНФОРМАТИКИ

Сулипов Ш.Л., Хасанова М.М., Мурадова П.Р., Абдулаев Д.А.

Педагогический колледж, Чеченская республика, Грозный, Россия

В информационном обществе, когда информация становится высшей ценностью, а информационная культура человека является определяющим фактором, меняются требования к системе образования и профессиональной деятельности учителя. В настоящее время идет формирование новой системы образования, ориентированной на вхождение в мировое информационно-образовательное пространство. Этот процесс сопровождается существенными изменениями в педагогической теории и практике образовательного процесса, связанными с внесением корректировок в содержание технологий обучения, которые должны быть адекватны современным техническим возможностям, и способствовать гармоничному вхождению ребенка в Информационное общество.

Сегодня информационные компьютерные технологии можно считать новым способом передачи знаний, который соответствует качественно новому содержанию обучения и развития ребенка. Этот способ позволяет ребенку с интересом учиться, находить источники информации, воспитывает самостоятельность и ответственность при получении новых знаний, развивает дисциплину интеллектуальной деятельности.

И. В. Роберт выделяет следующие основные педагогические цели использования средств современных информационных технологий:

1. Интенсификация всех уровней образовательного процесса за счет использования современных информационных технологий:

- повышение эффективности и качества учебного процесса;
- повышение активности познавательной деятельности;
- углубления межпарламентских отношений представителя;
- увеличение объема и оптимизация поиска нужной информации.

2. Развитие личности студента, подготовка индивида к комфортной жизни в условиях информационного общества:

- развитие различных типов мышления;
- развитие навыков общения;
- формирование умений принимать оптимальное решение или предлагать варианты решения в сложной ситуации;
- эстетическое воспитание с использованием компьютерной графики, мультимедийных технологий;
- формирование информационной культуры, умение обрабатывать информацию;
- формирование навыков проведения экспериментальных научно-исследовательских работ.

3. Работа по выполнению социального заказа компании:

- подготовка информационно грамотного человека;
- компьютерная подготовка пользователя;
- осуществление профориентационной работы в области информатики.

Компьютер на уроке значительно расширяет возможности представления учебной информации. Это повышает мотивацию студентов к учебе. Кроме того, использование компьютера на уроках позволяет устранить одну из важнейших причин отрицательного отношения к учебе. Использование компьютерных технологий позволяет сделать урок по настоящему продуктивным, процесс обучения интересным, обеспечивает дифференцированный подход к обучению, позволяет объективно и своевременно проводить контроль и подводить итоги.

На первых этапах для создания дидактического материала используются Информационные технологии. Для этого мы используем программный комплекс MS Office (текстовый редактор Word, электронные таблицы Microsoft Excel), технологию сканирования и обработки текстовой и графической информации, технологию подготовки презентации учебного материала с использованием PowerPoint и Active Studio.

Создание презентаций является наиболее распространенной формой внедрения информационных технологий.

Примеры использования презентаций на уроках информатики :

- объяснение новой темы, сопровождаемое презентацией (использование компьютера сделало лекцию более привлекательной для студента, повысило ее информативность, объяснение стало более красочным);
- использование презентации при повторении материала;
- демонстрация условия и решения задачи (при изучении языков программирования);
- взаимная проверка самостоятельной работы и тестов с ответами на слайде;
- выполнение физических упражнений;
- провести рефлексию;
- создание компьютерных презентаций для студентов на уроках обобщения и систематизации знаний, а также реализация проектов по предмету различных дисциплин на уроках информатики, что показывает межпредметные связи, делающие работу практически значимой;
- внеклассные мероприятия: интеллектуальные игры, турниры и т. д.

В процессе работы с интерактивной доской на занятиях по информатике можно использовать как традиционные, так и инновационные виды задач и занятий. Вот некоторые из них: практическая работа, фронтальная работа (демонстрация готовых материалов), задания с последующей компьютерной проверкой, дидактические игры, публичное обсуждение с демонстрацией результатов самостоятельной работы студентов, организация контроля заранее подготовленных материалов (тестов, схем) и многие другие. Использование интерактивной доски имеет ряд преимуществ:

- усиливает подачу материала, позволяя преподавателям эффективно работать с различными локальными, сетевыми информационными и программными и другими ресурсами;
- позволяет увеличить восприятие материала за счет увеличения количества иллюстративного материала;
- позволяет ученикам быстро воспринимать информацию и повышает их мотивацию;
- позволяет студентам принимать участие в групповых дискуссиях, делая обсуждения еще более интересными
- позволяет проверить знания учащихся сразу во всем классе, позволяет организовать грамотную обратную связь " ученик-учитель»;

Также не менее интересным способом использования информационных технологий в образовании является создание игровых программ, которые можно использовать с той же целью, что и тесты - тесты ZUN. Использование таких программ повышает интерес учеников к предмету, превращает обучение в увлекательный процесс, с элементами игры, способствует развитию у учеников исследовательских навыков. Класс можно разделить на команды и проводить такие игры, как: "Эрудит "при изучении символьных типов данных; "Мозаика", при изучении графического редактора Paint, логические игры при изучении темы "логика" и логические функции".

В заключение следует отметить, что мощность компьютера определяется человеком и знаниями, которыми он обладает. В процессе изучения информатики необходимо не только научиться работать на компьютере, но и уметь целенаправленно использовать его для изучения и создания окружающего нас мира. Использование информационных технологий в учебном процессе хоть и трудоемко во всех отношениях, но оправдывает все затраты, делает обучение более интересным, увлекательным и познавательным.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ КАРМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И БЕРИЛЛИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Усманова Х.У.

Военно-техническое училище Национальной гвардии Республики Узбекистан,
Ташкент, Узбекистан
Smanova.chem@mail.ru

Современные задачи мониторинга окружающей среды, источников ее загрязнения, а также проблемы экологической аналитической химии малых концентраций тяжелых и токсичных элементов определяют развитие и совершенствование методов физико-химического анализа.

В работах последних лет показана перспективность применения иммобилизации органических реагентов на полимерные носители для улучшения избирательности и чувствительности анализа. В качестве носителей используются различные сорбенты: ионообменные смолы, целлюлоза, поливинилхлоридные мембраны, волокна, высокодисперсные кремнезёмы. Исследования последних лет показали, что химико-аналитические свойства иммобилизованных реагентов отличаются от их свойств в растворе. Сорбционное концентрирование с последующим детектированием с твердой матрицы позволяет понизить предел обнаружения на несколько порядков [1], а использование модифицированных органическими реагентами сорбентов позволяет повысить избирательность анализа [2]. Детектирование обычно осуществляется твердофазно-спектроскопическим или люминесцентным методом. Предложен целый ряд методик определения элементов иммобилизованными органическими реагентами, как в фотометрическом, так и в люминесцентном варианте [3-4].

Данная работа посвящена изучению влияния метода иммобилизации карминовой кислоты на полимерный носитель на её химико-аналитические свойства и разработке сорбционно-люминесцентного метода определения алюминия и бериллия.

С целью улучшения химико-аналитических свойств реагента изучена возможность иммобилизации карминовой кислоты на сорбентах различного типа. Установлены оптимальные условия иммобилизации карминовой кислоты. Для этого было изучено влияние концентрации реагента в жидкой фазе, pH иммобилизации, времени и температуры.

Определить условия создания высокоэффективных органических реагентов, образующих высокоэффективные люминесцирующие комплексные реагенты с ионами металлов позволяет оценка изменения кислотно-основных свойств возбужденных состояний исследуемых иммобилизованных реагентов, при изменении различных условий.

Установление протолитических свойств карминовой кислоты в растворе и в иммобилизованном состоянии и сопоставление данных позволило показать преимущества иммобилизации. Для оценки изменения донорно-протолитических характеристик реагента в иммобилизованном состоянии, изучены спектры поглощения и люминесценции при различных pH. Показано, что в молекулах органического реагента происходит значительное

изменение протолитических свойств. Установлены границы рН, в которых находятся в равновесии ионные формы реагента.

Результаты показали, что процесс иммобилизации вносит значительный вклад в изменение протолитических свойств, что существенным образом определяет кислотность образования люминесцирующих комплексов металлов с иммобилизованным реагентом.

Исследованы физико-химические и аналитические свойства иммобилизованной на полимерном носителе карминовой кислоты по отношению к ионам Al и Be. Изучено комплексообразование карминовой кислоты с металлами в растворе и в иммобилизованном состоянии. Проведено сопоставление аналитических характеристик комплексных соединений металлов с реагентом в растворе и в иммобилизованном состоянии (Таблица 1). Показан положительный эффект иммобилизации карминовой кислоты для определения алюминия и бериллия, заключающийся в увеличении интенсивности люминесценции, снижении предела обнаружения металлов, увеличении избирательности реакций на твердых носителях за счёт сдвига рН в кислую область.

Таблица 1. Сопоставление оптимальных условий комплексообразования ионов бериллия и алюминия с карминовой кислотой в растворе (R) и с иммобилизованной карминовой кислотой (R_{имм.})

Металл	λ фл., нм		рН		% об. органической фазы		Предел обнаружения, нг		Время развития флуоресценции, мин.	
	R	R _{имм.}	R	R _{имм.}	R	R _{имм.}	R	R _{имм.}	R	R _{имм.}
Al	530	525	4,5-5,5	2,0-4,0	57 (ДМСО)	28,6 (этанол)	140	14	20	10
Be	582	620	4,0-4,5	5,0-8,0	33 (ИПС)	32 (ДМФА)	100	20	20	5

Исследована возможность и определены условия десорбции металлов после концентрирования на носителях. Установлено, что возможно многократное использование регенерированных сорбентов для концентрирования ионов металлов (10-15 циклов хемосорбции), сорбционная ёмкость сорбента при этом не изменяется. Полученные данные использованы для разработки сорбционно-флуориметрических методик определения алюминия, бериллия в образцах природных и сточных вод, минеральном сырье и пищевых продуктах.

Сопоставление основных параметров разработанных методик определения бериллия и алюминия иммобилизованными реагентами с методиками определения в растворе показывает, что чувствительность определения алюминия и бериллия снижена в 5-10 раз.

Преимуществом предлагаемых сорбционно-люминесцентных методов определения алюминия и бериллия является возможность их определения непосредственно с поверхности иммобилизованных реагентов после сорбционного концентрирования.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] О.А.Запорожец, О.М.Гавер, В.В.Сухан. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 702-712.
- [2] Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Рос. хим. ж. 2008. Т.52. № 2. С. 7-16.
- [3] Mohd Rashidi Abdull Manap, Nor AzahYusof, Siti Mariam Mohd Nor and Faujan B.H. Ahmad. Spectrofluorimetric determination of Arsenic (III) Using Dansylated Peptide // Asian J. Chem. 2013. Vol. 25. №8. P. 4195-4198.
- [4] Agnieszka Zuber, Malcolm Purdey, Erik Schartner, Caroline Forbes Benjaminvan der Hoek and etc. Detection of gold nanoparticles with different sizes using absorption and fluorescence based method // Sensors and Actuators B: Chemical. May 2016.Vol. 227. P. 117-127.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Целищев Ю.Г., Вальцифер И.В., Ухин К.О.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

tselishch@yandex.ru

Одними из значительных сил, возникающих между частицами дисперсных компонентов пористых материалов, содержащих жидкие компоненты, являются капиллярные силы. Эти силы возникают в прослойках из жидких компонентов, образующихся в местах «контакта» частиц, в небольших порах и капиллярах пористых материалов в процессах их получения и модификации, при их хранении и применении в среде, содержащей пары жидких компонентов. Капиллярные силы оказывают существенное влияние на формирование структуры и эволюцию свойств пористых материалов, образованных частицами дисперсных компонентов. Величина сил зависит от различных параметров частиц, объёма и свойств жидкой прослойки и окружающей среды.

Особенностью пористых материалов на основе диоксида кремния, полученных темплатным золь-гель методом с гидротермальной обработкой (ГТО), является высокоорганизованная структура материала, образуемая частицами микро- и нанодисперсных компонентов, характеризующаяся значительной площадью поверхности, упорядоченной структурой и существенным объёмом мезопор.

Исследовано влияние капиллярных сил взаимодействия частиц дисперсных компонентов на формирование и изменение первоначально-образуемой пористой структуры материалов предшественников пористых композитов на начальных этапах сушки и высокотемпературной обработки. Используя экспериментально определённые температурно-временные режимы получения материалов предшественников, включая «заморозку» их структуры при низких температурах на отдельных стадиях подготовки, были исследованы их текстурные характеристики (площадь поверхности $S_{БЭТ}$, объём $V_{сум}$ и размер $D_{ср}$ мезопор, площадь поверхности S_m и объём V_m микропор (по t-plot методу)) до и после воздействий капиллярных сил между частицами (рис. 1, табл. 1).

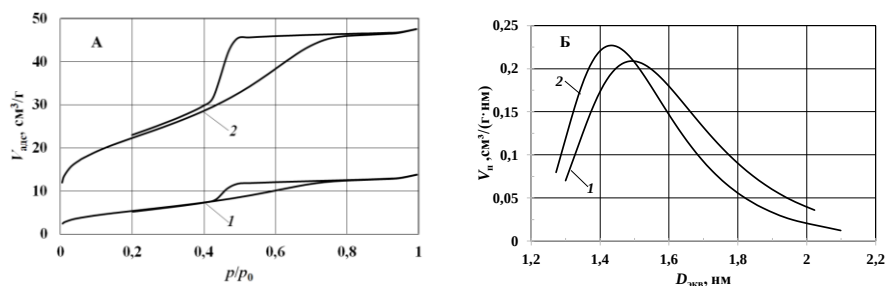


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции (А) и зависимость объёма микропор от ширины пор по методу Дубинина-Астахова (Б) материалов предшественников пористых композитов на основе SiO_2 до (1) и после (2) воздействия капиллярных сил между частицами.

Показано, что капиллярные силы, возникающие между частицами дисперсных компонентов материалов предшественников пористых композитов, оказывают существенное влияние на изменение их пористой структуры на начальных этапах получения - сушки и высокотемпературной обработки.

Вследствие существенных трудностей в экспериментальном определении малых по величине капиллярных сил между микрочастицами порошкообразных пористых материалов нами, для дальнейших исследований сил, было использовано расчётное моделирование. В качестве расчетной ячейки рассмотрено взаимодействие частиц различных форм и размеров с жидкой прослойкой между ними.

Таблица 1. Текстульные характеристики материала предшественника пористого композита до/после воздействия капиллярных сил.

$T_{ГТС}, ^\circ\text{C}$	$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{сум}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{м}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{м}} \cdot 10^3, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}, \text{нм}$
90	1,04/1,56	0,001/0,002	-*	-	3,9/3,5
100	19,8/76,2	0,02/0,07	-	-	4,3/3,9
110	8,4/9,4	0,02/0,03	-	-/0,4	8,9/11,6
120	87,3/97,7	0,25/0,26	5,6/9,5	3,0/5,4	11,2/10,6
130	80,9/82,9	0,25/0,23	8,8/9,6	4,9/5,3	12,5/11,3
* «-» – незначительные по величине характеристики ($S_{\text{м}}$ и $V_{\text{м}}$). Время изотермической выдержки ГТО – 72 часа.					

Рассматривалась жидкая прослойка различной природы, образованная как из жидких компонентов дисперсной композиции, так и из поглощённых и капиллярно-сконденсированных пористым материалом паров влаги или других жидкостей из окружающей среды. По результатам исследований предложены расчётные уравнения и зависимости, основанные на полученных нами данных экспериментальных измерений капиллярных сил на модельных частицах крупных размеров и на данных теоретических исследований капиллярных сил. Предложенные нами уравнения и зависимости использованы в разработке расчётной модели, реализованной в среде программирования Lazarus.

С помощью разработанной расчётной модели исследовано влияние размеров, форм частиц, и типа их «контакта», объёма и свойств жидкой прослойки на величину капиллярных сил между частицами дисперсных компонентов пористых материалов на основе диоксида кремния. Природа взаимодействующих частиц и жидкой прослойки учитывалась показателями угла смачивания жидкостью поверхности частиц и коэффициента поверхностного натяжения жидкости на границе раздела фаз. По результатам исследований получено качественное совпадение расчётных и экспериментальных показателей влияния капиллярных сил на изменение пористой структуры синтезируемых материалов.

Таким образом, предложенная расчётная модель позволяет исследовать влияние капиллярных сил взаимодействия частиц дисперсных компонентов пористых материалов и оценить вклад сил в формировании и эволюции их структуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-03-01182_а.

ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

tselishch@yandex.ru

Одними из особенностей пористых материалов на основе диоксида кремния являются высокоразвитая поверхность, упорядоченная структура и значительный объём мезопор. Введение оксидов металлов в мезопористую матрицу из диоксида кремния придаёт синтезируемым материалам дополнительные специфические свойства, определяющиеся свойствами оксидов металлов и их малыми микро- и наноразмерами. Благодаря этим свойствам мезопористые материалы на основе оксидов кремния и металлов находят применение в различных областях, в том числе в процессах сорбции, экстракции и катализа,

Целью работы являлось исследование влияния параметров синтеза и обработки композиционных пористых материалов на основе диоксида кремния на формирование их текстурных и структурных свойств.

Пористые материалы на основе диоксида кремния и оксидов металлов были получены с использованием темплатного гидротермального синтеза (ГТС). Введение оксидов металлов (Fe_2O_3 , NiO , CuO) в мезопористую матрицу осуществлялось различными методами: со-конденсацией солей и оксидов металлов с SiO_2 при ГТ синтезе; внесением солей и оксидов металлов в реакционную среду на различных этапах синтеза; пропиткой мезопористой основы и внедрением микро- и наноразмерных оксидов металлов в сформированные каналы-поры силикатной матрицы.

Текстурные характеристики синтезированных материалов определялись по результатам адсорбционных исследований их мезо- и микропористости (методами БЭТ, ВЖН, t-plot, Дубинина-Астахова, Дубинина-Радушкевича и Хорват-Кавазое), структурные характеристики определялись с использованием РФА, КР- и ИК-спектроскопии.

Исследованы закономерности формирования и тенденции изменения текстурно-структурных характеристик пористых материалов-предшественников и металлосиликатных материалов различного состава $x\text{Me}_n\text{O}_m-y\text{SiO}_2$ в зависимости от концентрации металлоксидного компонента и метода синтеза образцов.

Таблица. Параметры мезо- и микропористой структур образцов $x\text{Fe}_2\text{O}_3-1\text{SiO}_2$

x, моль	Параметры мезопор								
	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$			$V_{\text{сум}}, \text{см}^3/\text{г}$			$D_{\text{ср}}, \text{нм}$		
	$T_{[115^\circ\text{C}]}$ ¹	$T_{[650^\circ\text{C}]}$ ¹	$T_{[1000^\circ\text{C}]}$ ¹	$T_{[115^\circ\text{C}]}$	$T_{[650^\circ\text{C}]}$	$T_{[1000^\circ\text{C}]}$	$T_{[115^\circ\text{C}]}$	$T_{[650^\circ\text{C}]}$	$T_{[1000^\circ\text{C}]}$
0,3	226	591	262	0,46	0,98	0,38	8,1	6,6	5,8
0,4	150	686	89	0,24	0,76	0,15	6,4	4,5	6,7
0,5	90	732	209	0,18	0,69	0,25	8,0	3,8	4,8
0,6	210	882	136	0,37	0,94	0,27	7,0	4,3	7,9
0,7	128	645	211	0,3	0,74	0,34	9,3	4,6	6,5
0,8	160	693	104	0,21	0,62	0,13	5,4	3,6	5,1
0,9	97	642	12	0,15	0,56	0,47	6,1	3,5	15,8
1	123	583	93	0,22	0,72	0,17	7,0	4,9	7,3
Параметры микропор ² при $T_{[650^\circ\text{C}]}$									
	$V_{\text{д}}, \text{см}^3/\text{г}$			$D_{\text{д.ср}}, \text{нм}$			$S_{\text{экв}}, \text{м}^2/\text{г}$		
0,3 - 1	0,12 – 0,17			1,7 – 1,8			285 – 380		

¹ – $T_{[115^\circ\text{C}]}$, $T_{[650^\circ\text{C}]}$, $T_{[1000^\circ\text{C}]}$ – температура подготовки (115°C) и обработки (650°C , 1000°C).

² – Параметры микропор $V_{\text{д}}$, $D_{\text{д.ср}}$, $S_{\text{экв}}$ определены по методу Дубинина-Астахова.

В качестве мезопористой матрицы, в основном, использовались МСМ-48 с биконтинуальной кубической структурой при ГТ синтезе образцов в щелочной реакционной среде и МСМ-41 с гексагональной структурой при ГТ синтезе образцов в аммиачной и спиртово-аммиачной средах. Текстурные характеристики образцов состава $x\text{Fe}_2\text{O}_3-1\text{SiO}_2$, полученные методом первоочередного внесения солей железа в реакционную среду в процессе ГТ синтеза при изменении содержания Fe_2O_3 и температуры подготовки и обработки образцов приведены в таблице.

Исследовалось также влияние изменения температуры ($T_{\text{ГТС}}$, от 90 до 130°C) и времени ($t_{\text{ГТС}}$, от 24 до 72 часов) ГТ синтеза на текстурные и структурные характеристики образцов. Получено, что при температуре $T_{\text{ГТС}}=120^\circ\text{C}$ и времени $t_{\text{ГТС}}=48$ часов синтеза образцов достигаются лучшие показатели структурных и текстурных свойств пористой матрицы из диоксида кремния и пористого композита на основе диоксида кремния и оксидов металла. Показатели текстурных свойств этих образцов приведены в таблице.

Анализировалось влияние изменения температуры обработки образцов материалов-предшественников в диапазоне от 500 до 1000°C на изменение текстурно-структурных характеристик пористого материала на основе диоксида кремния. Температурный диапазон

исследований основывался на данных термогравиметрического анализа образцов. Получено, что полное удаление органических компонентов (ПАВ и др.) из образцов и оптимальное соотношение текстурных и структурных характеристик получаемых пористых композитов достигается при температуре обработки, равной 650 °С. Дальнейшее увеличение температуры до 1000 °С приводит к существенному ухудшению текстурных характеристик образцов.

Полученные металлосиликатные пористые материалы проявляют магнитные свойства, что подтверждалось измерениями, проведёнными на магнетометре (Cryogenic CFS-9T-CVTI). Определено, что хорошие текстурные характеристики образцов – высокая удельная поверхность, относительно небольшие размеры и значительный объём мезопор, приемлемые размеры и объём микропор, и эквивалентная площадь их поверхности достигаются при среднем содержании оксида железа (0,6 моль гамма-Fe₂O₃). С ростом его содержания наблюдается ухудшение текстурных характеристик (таблица).

Таким образом, по результатам проведённых исследований определены температурно-временные режимы ГТ синтеза и последующей высокотемпературной обработки синтезируемых материалов на основе диоксида кремния и используемых оксидов металлов, способствующие получению оптимальных текстурно-структурных свойств мезопористых композитов. Установлены закономерности формирования текстурных и структурных характеристик материалов-предшественников и пористых металлосиликатных материалов в зависимости от содержания оксида металла и метода синтеза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты 17-03-01182_а и 17-03-00210_а.

ЭФФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Sn-Pb В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Чоба М.А., Сафонов В.А., Алешин Ю.К.

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

machoba@mail.ru

Поверхностная сегрегация атомов отдельных компонентов сплавов на границе раздела с различными средами представляет большой интерес с точки зрения фундаментальной науки и многочисленных ее практических приложений. Исследования в этом направлении активно развиваются в мировой науке. Наиболее полно и подробно к настоящему времени явление поверхностной сегрегации (самопроизвольного преимущественного выхода одного или нескольких компонентов сплавов в поверхностный слой) исследовано на границе сплавов с вакуумом. С появлением современных физических методов анализа состава и структуры поверхности металлов вопросы кинетики и механизма указанных процессов интенсивно изучаются. При этом следует учитывать, что экспериментальные результаты, полученные с помощью зондовых методов исследования поверхности, все же не позволяют получить количественной информации о характере распределения компонентов сплава именно на самой поверхности (т.е., в пределах монослоя), контактирующей с другой средой. Кроме того, данные, полученные в условиях ультравысокого вакуума, безусловно представляющие большой интерес для фундаментальной науки, редко могут найти конкретное применение на практике, поскольку в реальных условиях сегрегационные процессы идут на поверхности сплавов, контактирующей с газовой или жидкой фазой.

Что касается электрохимических границ раздела твердых сплавов с растворами электролитов различной природы, то они представляют собой весьма интересный, перспективный и пока явно недостаточно исследованный объект. Вместе с тем, интерес к таким исследованиям очевиден, поскольку именно свойства поверхности определяют особенности протекания на ней различных электрохимических процессов.

Существенного прогресса в исследованиях поверхностной сегрегации на границе твердых сплавов с растворами электролитов удалось достигнуть с развитием традиционно используемой нами методики электрохимических измерений на электродах, поверхность которых обновляется *in situ* без разрыва цепи поляризации [1,2]. Методика автоматических измерений транзиев емкостных составляющих электродного импеданса и/или тока, фиксируемых с момента обновления поверхности электродов при задаваемых значениях потенциала позволяет решить две принципиально важные задачи. Во-первых, с ее помощью обеспечивается возможность исключить контакт поверхности с атмосферой и, таким образом, избежать артефактов, связанных с адсорбцией на границе электрод-раствор неконтролируемых примесей из окружающей среды. Использование указанной методики представляется особенно уместной при работе с растворами на основе апротонных растворителей. Принципиально важным является также тот факт, что *in situ* механическое обновление поверхности электрода из бинарного сплава позволяет уравнивать поверхностный и объемный составы и, таким образом, создать стартовые условия для фиксирования релаксационных процессов, протекающих на границе электродов с растворами электролитов.

В представленном докладе с помощью методов циклической вольтамперометрии и электрохимического импеданса проведены измерения на механически обновляемых электродах из эвтектического сплава Sn-Pb с малым содержанием свинца и электродах из его отдельных компонентов на границе с ацетонитрильными растворами поверхностно неактивных электролитов. Впервые получены данные о строении заряженных межфазных границ раздела сплав Sn-Pb/ацетонитрил (содержание воды менее 0.01% по Фишеру)+LiBF₄.

На основе анализа годографов импеданса, полученных в 0.1 М растворах этих электролитов, установлено, что в интервале частот переменного тока от 20 до 1000 Гц частотная дисперсия составляющих импеданса не превышает 10% в области потенциалов (*E*) от -1.65 до -0.2 В (по нас.к.э.). Иными словами, указанный интервал в хорошем приближении можно рассматривать как интервал идеальной поляризуемости. Это заключение хорошо согласуется с данными циклической вольтамперометрии. В ацетонитрильных растворах область потенциалов, характеризующаяся малыми стационарными токами, определяется границами стабильности растворителя. Отметим, что по результатам аналогичных измерений, выполненных в водных растворах поверхностно-неактивных электролитов [3], было установлено, что область идеальной поляризуемости в таких растворах на тех же электродах существенно более узкая: от -1.45 до -0.6.

Основные измерения дифференциальной емкости проводились при частоте 370 Гц. Из анализа импедансных диаграмм следует, что величины дифференциальной емкости (*C*), измеряемые при этой частоте в области идеальной поляризуемости, практически совпадают с величинами емкости двойного электрического слоя. Было установлено, что на *C*, *E* – кривых, полученных в ацетонитрильных растворах LiBF₄ различной концентрации непосредственно после обновления поверхности электрода из сплава, при потенциале -0.41 В наблюдается хорошо выраженный минимум, глубина которого увеличивается с разбавлением электролита. При этом потенциал минимума практически не зависел от концентрации тетрафторбората лития. Данный результат позволил заключить, что фиксируемый минимум емкости обусловлен максимальной диффузностью двойного слоя при потенциале нулевого заряда. С использованием методики обработки емкостных кривых по методу Парсонса-Цобеля показано, что изучаемым электродам в хорошем приближении может применяться феноменологическая теория двойного электрического слоя. Впервые экспериментально зафиксированы эффекты изменения емкости двойного электрического слоя от времени,

которые наблюдаются после механического обновления электродов из сплава Sn-Pb (1 вес % Pb) в ацетонитрильных растворах.

Методика эксперимента состояла в следующем: при задаваемых значениях потенциала (E) (в интервале потенциалов, отвечающих области идеальной поляризуемости) проводилось механическое *in situ* обновление поверхности электрода и его последующее выдерживание в исследуемом растворе заданные промежутки времени (t). Затем включался режим быстрого измерения зависимостей емкости двойного электрического слоя (C) от потенциала электрода (при выбранной частоте переменного тока). С помощью данной методики был получен набор емкостных кривых (рис. 1), отвечающих разным временам выдержки электродов из сплавов Sn-Pb в ацетонитрильных растворах после обновления их поверхности. Качественный анализ этих емкостных кривых свидетельствует о том, что после механического обновления на границе электрод-раствор наблюдается постепенный рост поверхностной концентрации атомов свинца. Об этом свидетельствует сдвиг C , E -кривых с ростом t от зависимостей, характерных для Sn электрода, к зависимостям, характерным для Pb электрода, т.е., реализуются процессы поверхностной сегрегации атомов свинца. Отметим, что наблюдаемую скорость поверхностной сегрегации атомов свинца следует рассматривать как аномально высокую для твердофазных процессов.

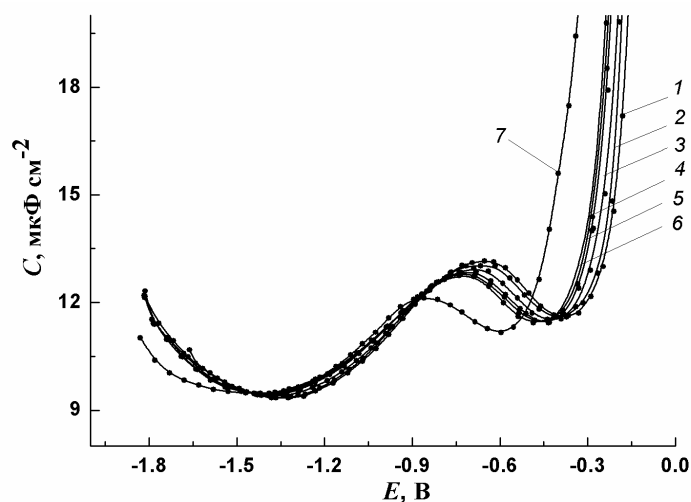


Рис. 1. Экспериментальные C , E – зависимости, относящиеся к разным временам с момента обновления поверхности электрода из сплава Sn-Pb (1 вес. %) в растворе 0.025 М LiBF₄, мин: 2 - 1, 3 -5, 4 – 15, 5 – 30, 6 – 50. Для сопоставления здесь же представлены емкостные кривые, полученные на обновляемых электродах из Sn (1) и Pb (7) в том же растворе.

На основе разработанных ранее феноменологических моделей строения границы раздела электрод/раствор был проведен анализ полученных емкостных кривых, который позволил рассчитать степени заполнения поверхности сплава атомами свинца в каждый момент времени после ее обновления, т.е., количественно связать наблюдаемые временные эффекты с изменением поверхностного состава сплава. Отметим, что наилучшего согласия между экспериментальными и теоретически рассчитанными емкостными кривыми удалось достичь при использовании модели «общего плотного слоя». Экспериментальные данные, полученные в настоящей работе на обновляемых электродах из сплава Sn-Pb в ацетонитрильных растворах, были сопоставлены с результатами аналогичных измерений в водных растворах. Был сделан качественный вывод о том, что механизм процесса поверхностной сегрегации атомов свинца на границе данного сплава с растворами на основе ацетонитрила и на границе с водными растворами во многом аналогичны и могут быть удовлетворительно описаны в рамках модели поверхностной диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Safonov V.A., Choba M.A., Krivenko A.G. Manzhos R.A. // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 785, P. 109.
- [2] Safonov V.A., Choba M.A., Petrii O.A. // J. Electroanal. Chem. 2018. V.808, P.278.
- [3] Safonov V.A., Choba M.A. // ZEITSCHRIFT FUR PHYSIKALISCHE CHEMIE. 2013 V.227. P.1159.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-03-00616).

НОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА

Шаглаева Н.С.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

Ионообменные материалы в виде гранул (ионообменные смолы или иониты) и тонких пластин (мембран) находят широкое применение при разделении отдельных компонентов смеси и очистке сточных вод, в топливных элементах, в гидрометаллургии и других областях промышленности для извлечения металлов из разбавленных растворов и др. Такое многообразие областей практического применения ионообменных материалов определяет разнообразие предъявляемых к ним требований и стимулирует разработку широкого круга ионообменных материалов, применяемых для осуществления тех или иных процессов. В Иркутском научном центре разработана одностадийная технология синтеза дивинилсульфида реакцией ацетилена с сероводородом или сульфидом натрия и осуществлено производство его опытных партий. Главным преимуществом данного способа получения дивинилсульфида является доступность и дешевизна исходных веществ.

Радикальной сополимеризацией дивинилсульфида с 4-винилпиридином получены нерастворимые сополимеры, которые обладают высокой механической прочностью и осмотической стабильностью, устойчивы к действию солей, разбавленных кислот и щелочей (кипячение образцов в течение 6 часов в 10% растворах соляной, серной, азотной кислот и едкого натра не вызывает деструкцию каркаса). Процесс протекает с высоким выходом при любых соотношениях мономерной смеси. Количество звеньев дивинилсульфида в сополимере уменьшается с понижением его концентрации в исходной смеси. С увеличением содержания дивинилсульфида в исходной смеси наблюдается уменьшение выхода целевого продукта. Образование нерастворимого продукта и данные ИК-спектроскопии указывают на то, что сополимеризация дивинилсульфида с 4-винилпиридином протекает с раскрытием двух двойных связей в дивинилсульфиде, что приводит к образованию сополимера, имеющего сетчатую структуру.

В ходе аналогичной реакции дивинилсульфида с 2-метил-5-винилпиридином при низких концентрациях серосодержащего мономера образуются нерастворимые сополимеры, имеющие пространственную структуру. При увеличении содержания дивинилсульфида в исходной смеси больше 30 мол. % получены растворимые продукты реакции. При дальнейшем повышении его концентрации выше 50 мол. % наблюдается образование малых количеств сополимера.

Различную реакционную способность С-винилпиридинов можно объяснить положением виниловой группы по отношению к атому азота. Углеродные атомы пиридинового цикла в 2(4)-и 6- положении имеют пониженную электронную плотность по сравнению с 3(5)-углеродными атомами и поэтому 2- и 4-винилпиридины более реакционноспособны. Они легче реагируют с нуклеофильными реагентами, чем 3- и 5-

винилпиридины. Предложены схемы сополимеризации, учитывающие процессы сшивания и образования растворимых продуктов реакции.

Сополимеры дивинилсульфида и 4-винилпиридина характеризуются высокими значениями статических сорбционных емкостей, которые для Au (III), Ag (I), Pt (IV), Pd (II) Hg(II) достигают 1200, 340, 1040, 520, 480 мг/г соответственно. Ценным является то, что при сорбции золота из богатых или бедных растворов значение обменной емкости сополимеров остается постоянным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (16-08-00198)

УТИЛИЗАЦИЯ H_2S В ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА С УЧАСТИЕМ ЦИКЛОАЛКАНОВ C_6-C_8 И ДИ(ТРЕТ-БУТИЛ)ДИСУЛЬФИДА

Швецова А.В., Седики Д.Б., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т.

Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

lulaloto@mail.ru

В последнее время заметно возрос интерес к органическим производным серы, обладающим высокой биологической активностью. Известен ряд лекарственных средств (например, нестероидные противовоспалительные препараты), включающих серосодержащие органические фрагменты [1]. Изучение возможности вовлечения H_2S в синтез практически полезных органических соединений серы является целесообразным в связи с тем, что в РФ при переработке сероводородсодержащего углеводородного сырья получают только элементную серу. Однако спрос на данную продукцию в настоящий момент значительно ниже объема производства.

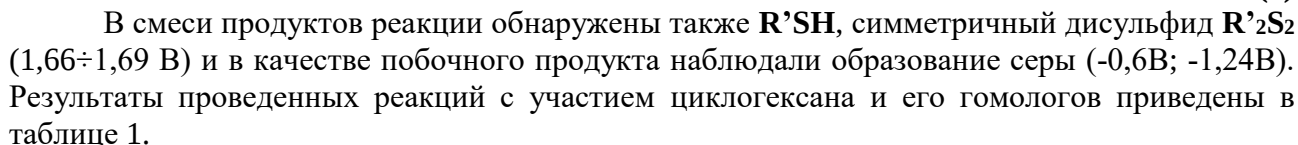
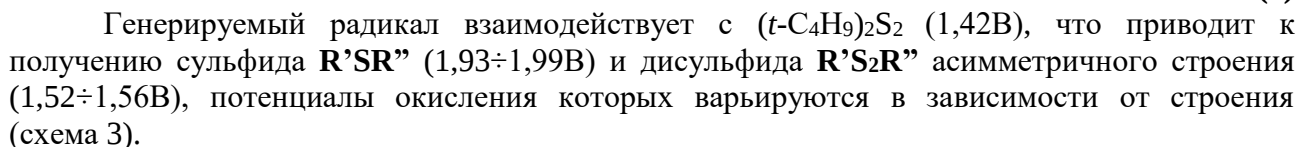
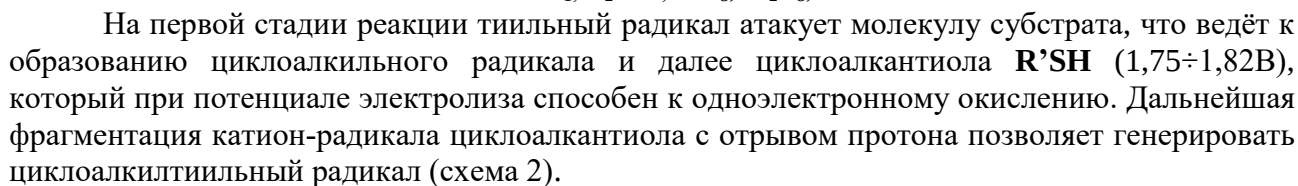
С другой стороны, на долю сернистых соединений, входящих в состав газоконденсата Астраханского месторождения приходится от 14 до 67% алифатических тиолов и дисульфидов [2]. Присутствие данных компонентов приводит к значительному сокращению межрегенерационного пробега установок гидроочистки за счет интенсивной коррозии оборудования [3]. Это обуславливает необходимость утилизировать диалкилдисульфиды в более ценные соединения.

Более перспективны с прикладной точки зрения органические сульфиды асимметричного строения, которые используют в различных отраслях промышленности, особенно в фармакологии. Существующие методы получения сульфидов имеют ряд недостатков: повышенная температура, использование дорогостоящих металлосодержащих катализаторов или токсичных пероксидов [4]. Это обуславливает актуальность разработки новых методов их получения, характеризующихся мягкими условиями синтеза, доступностью реагентов и слабым негативным воздействием на окружающую среду.

Реакции, лежащие в основе методов получения органических сульфидов асимметричного строения, протекают по ионному или радиальному механизму. Примеры электрохимических способов получения сульфидов с участием H_2S и ди(трет-бутил)дисульфида на основе циклоалканов отсутствуют. В связи с этим, целью работы явилось изучение возможности утилизации H_2S и $(t-C_4H_9)_2S_2$ в трёхкомпонентный синтез органических соединений серы в условиях анодного инициирования их взаимодействия с циклоалканами C_6-C_8 .

Электролиз смеси (циклоалкан + H_2S + $(t-C_4H_9)_2S_2$) проводили в бездиафрагменной электрохимической ячейке в CH_2Cl_2 ($t = 25\text{ }^{\circ}C$, $\tau = 180$ мин) при потенциале окисления сероводорода (1,9В) с целью его активации до катион-радикальной формы и генерирования тиильного радикала. Мольное соотношение циклоалкан : H_2S : $(t-C_4H_9)_2S_2$ равно 9 : 2 : 1. Для

Электрохимические превращения протекают аналогично для всех изученных циклоалканов C₆-C₈ по радикальному механизму (схема 1).



185

Таблица 1. Выход (η) продуктов реакций H_2S и $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ с циклоалканами $\text{C}_6\text{-C}_8$ (CH_2Cl_2 , $t = 25^\circ\text{C}$, $\tau = 180$ мин, $E_{\text{эл}} = 1,9 \text{ В}$)

Циклоалканы	η , %				
	$\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$	$\text{R}'_2\text{S}_2$	$\text{R}'\text{SH}$	$\text{R}'\text{SR}''$	Σ
C_6H_{12}	11,2	8,8	16,2	17,9	54,1
$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_{11}$	11,7	5,3	20,6	10,7	48,3
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$	14,9	5,6	14,5	25,8	60,8
$(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{10}$	6,1	5,8	8,9	7,7	28,5

В случае диметилпроизводного циклогексана наблюдается заметное снижение выхода продуктов реакции, что определяется стерическим фактором, снижающим реакционную способность субстрата при его атаке тиильным радикалом. Образование $\text{R}'_2\text{S}_2$ наиболее выгодно в случае циклогексана, что логично в связи с отсутствием влияния пространственного фактора. Этот факт способствует снижению выхода $\text{R}'\text{SR}''$ по сравнению с проведением реакции H_2S и $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ с $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_{11}$. Однако во всех рассмотренных взаимодействиях выход $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$ оказался ниже, чем сульфидов аналогичного строения. Конверсия ди(*трет*-бутил)дисульфида незначительно зависит от природы исходного циклоалкана (рис.1).

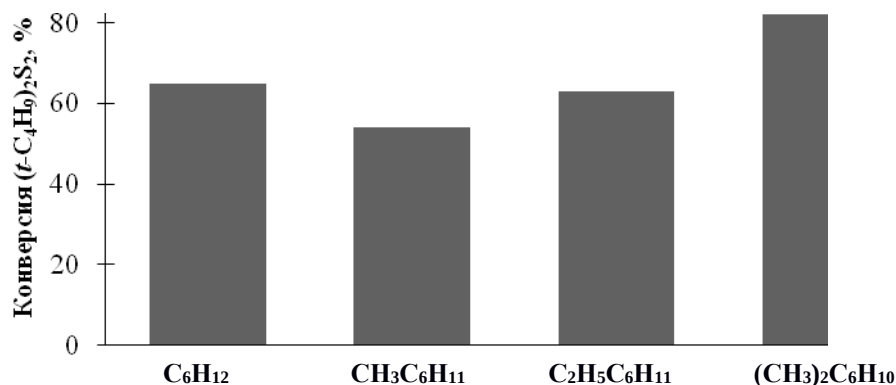


Рис. 1. Зависимость конверсии $(t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{S}_2$ от строения субстрата в реакции с H_2S и циклоалканами $\text{C}_6\text{-C}_8$

Так как наибольший интерес среди полученных соединений с точки зрения широкого применения вызывают асимметричные моно- и дисульфиды, для них с помощью программы PASS была произведена оценка потенциальной биологической активности. С этих позиций для $\text{R}'\text{SR}''$ и $\text{R}'\text{S}_2\text{R}''$ характерно ингибирующее действие по отношению к следующим ферментам: 1) *ацилкарнитин-гидролазе*, что необходимо при нарушениях метаболизма жирных кислот и глицерина, провоцирующих развитие болезней сердца и мышц; 2) *гастрину*, что ведет к снижению активности в париетальных клетках желудка и секреции соляной кислоты; 3) *супероксид-дисмутазе*, мутации которой у человека могут вызывать амиотрофический латеральный склероз и заболевание моторных нейронов и др.

Таким образом, электрохимическая активация H_2S способствует его утилизации наряду с ди(*трет*-бутил)дисульфидом путем проведения рассмотренных трехкомпонентных реакций с участием циклоалканов $\text{C}_6\text{-C}_8$, что способствует получению практически полезных сульфидов и дисульфидов асимметричного строения при комнатной температуре в отсутствии катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Cerella C., Dicato M., Jacob C., Diederich M. // *Anticancer Agents Med. Chem.* 2011. V. 11(3). P. 267-71.
- [2] Белинский Б.И., Бердников В.М., Вьючный Ю.И. Гидроочистка меркаптансодержащего газоконденсатного сырья, *Химия и технология топлив и масел.* 2002. №3. С. 8-10.

- [3] А.Г. Ахмадуллина, Р.М. Ахмадуллин. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2008. №6. Т.44. С. 67-72.
- [4] J. Zhao, H. Fang, J. Han, Y. Pan, G. Li // Adv. Synth. Catal. 2014. V. 10. № 356 (11-12). P. 2719-2724.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №17-13-01168)

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Чайка М.С., Мокрецов Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

ruslanfelix@yandex.ru

Вследствие высокой катодной поляризации и незначительного перенапряжения водорода процессы электролитического осаждения никеля и других металлов подгруппы железа весьма чувствительны даже к небольшим изменениям кислотности. Чтобы предупредить резкие колебания концентрации ионов водорода, в соответствующие электролиты обычно вводят соединения, образующие буферные системы (ацетат натрия, борную кислоту и т.п.). Низкая растворимость гидроксидов металлов подгруппы железа существенно ограничивает область допустимых значений pH электроосаждения и вынуждает использовать кислые электролиты, обладающие низкой рассеивающей способностью и выходом по току. Перспективным способом увеличения рабочего интервала pH может служить введение в электролит соединений, способных образовывать с ионами *d*-металлов устойчивые водорастворимые комплексы, препятствующие выпадению соответствующих гидроксидов.

В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения никеля, кобальта, железа, цинка, олова и их сплавов (Ni–Co, Ni–Fe, Zn–Fe, Zn–Co, Zn–Ni, Sn–Ni) из комплексных электролитов на основе щавелевой и янтарной кислот.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах $M_1^{2+}-M_2^{2+}-C_2O_4^{2-}-C_2H_4(COO)_2^{2-}-CH_3COO^-B(OH)_3-NH_3-Cl^-SO_4^{2-}$ (где $M_1, M_2 = Co, Ni, Fe, Zn, Sn$). Результаты расчётов позволили выбрать такие соотношения исходных компонентов, при которых поведение исследуемых систем определяется, главным образом, процессами комплексообразования ионов Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} и Sn^{2+} с анионами дикарбонновых кислот, и при этом доминирующими металлосодержащими частицами являются растворимые оксалатные и сукцинатные *бис*- и *трис*-комплексы. Соответствующие концентрационные условия обеспечивают стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH.

При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов никель–кобальт, никель–железо, цинк–железо, цинк–кобальт, цинк–никель и олово–никель начальная концентрация $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ варьировалась от 0 до 54 г/л, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 6 г/л, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 5 г/л, $SnSO_4$ – от 0 до 10 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 120 г/л, $C_2H_4(COO)_2^{2-}$ – от 0 до 87 г/л, $CH_3COONa \cdot H_2O$ – от 0 до 10 г/л, $B(OH)_3$ – от 0 до 30 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $ZnCl_2$ – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C. Результаты выполненных исследований показывают, что введение в электролиты щавелевокислого аммония и янтарной кислоты обеспечивает получение равномерных мелкокристаллических покрытий сплавами Ni–Co, Ni–Fe, Zn–Fe, Zn–Co, Zn–Ni и Sn–Ni, имеющих хорошее сцепление с основой и характеризующихся высокой микротвёрдостью и коррозионной стойкостью.

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПЛЕКСОВ КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ

Яковлев И.В.¹, Осипенко А.А.², Боровикова Л.Н.², Полякова И.В.², Писарев О.А.^{1,2}

¹ Кафедра медицинской физики ИФНиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
yakovlev.iliya@gmail.com

Наноразмерные частицы (НРЧ) в отсутствие стабилизаторов представляют собой типичные лиофобные коллоиды, характеризующиеся весьма низкой агрегативной устойчивостью. Для повышения устойчивости НРЧ применяют различные поверхностно активные вещества, наибольшее значение из которых имеют высокомолекулярные соединения (ВМС). Сольватированные полимерные цепи формируют слой, предотвращающий слипание НРЧ, и способствуют стабилизации коллоидных систем. При этом морфология и свойства формирующихся наноконплексов в значительной степени зависят от природы ВМС и межмолекулярных взаимодействий на межфазных поверхностях НРЧ - ВМС, НРЧ - растворитель и ВМС – растворитель [1].

С целью создания гибридных органо-неорганических гемосорбентов, содержащих наночастицы красного аморфного селена (Se) [2], разработаны методы восстановления Se из селенистой кислоты в среде поливинилпирролидона (ПВП) [3]. Синтез наноконплексов осуществлялся при постоянном массовом соотношении Se / ПВП, равном 0.01 масс. % / 0.1 масс. %. При восстановлении Se в растворах ПВП различных средневесовых молекулярных масс (M_w) «упаковка» ПВП на поверхности наночастиц Se способствовала формированию наноконплексов Se-ПВП с различными морфологическими и термодинамическими характеристиками.

Методами упругого (статического) рассеяния света (ССР) были исследованы M_w и среднеквадратичные радиусы инерции (R_g) наноконплексов. Гидродинамические радиусы (R_h) были исследованы методом квазиупругого динамического светорассеяния (ДСР) [4].

В отсутствие ПВП сформировавшиеся наночастицы Se в первые сутки имели $R_h \sim 100$ нм, который увеличивался на вторые сутки до ~ 180 нм. При этом в первые часы наблюдалось узкое унимодальное распределение наночастиц по размерам, а уже $\sim$ через 50 часов распределение по размерам увеличивалось и становилось бимодальным, что приводило к дальнейшей агрегации наночастиц.

В среде ПВП формировались стабильные в течение нескольких месяцев наноконплексы с $R_h < 100$ нм и с узким унимодальным распределением по размерам (табл.1). При этом наблюдалось немоноктонное увеличение M_w Se-ПВП и изменение R_g и R_h наноконплексов с увеличением M_w ПВП. Однако, величина ρ , рассчитанная как отношение R_g к R_h , стремящаяся к единице, свидетельствовала о сферической форме синтезированных наноконплексов [5, 6].

Величина средней плотности (Φ) наноконплексов Se-ПВП была рассчитана с использованием формулы для наноструктур сферической формы [7]:

$$\Phi = 3 M_w / 4\pi N_A R_{сф}^3,$$

где $R_{сф} = 1.29 R_g$; N_A – число Авогадро

Значения Φ в пределах $0.02-0.04$ г/см³ свидетельствовали о формировании наноструктур, существенно превосходящих плотность полимерного клубка [8]. Это позволило предположить, что при M_w ПВП $< 0.01 \times 10^6$ формировались наноконплексы Se-ПВП с длинными не плотно упакованными полимерными цепями ПВП. При M_w ПВП = 0.01×10^6 значение Φ свидетельствовало о более плотной упаковке наноконплексов.

Сродство наноконплексов к растворителю было охарактеризовано по значению второго вириального коэффициента (A_2), рассчитываемого из уравнения [4]:

$$CK/R_{90}^0 = 1/M_w P(\theta) + 2A_2C,$$

где C – концентрация раствора, $K = 4(\pi n_s dn/dC)^2 / N_A \lambda^4$ – оптическая постоянная раствора, R_{90}^0 – отношение Рэлея, измеряемое под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$, $P(\theta)$ – функция рассеяния, определяемая по асимметрии рассеяния $[z] = \lim(R_{45}^0/R_{135}^0)$ при $c \rightarrow 0$ (R_{45}^0 и R_{135}^0 – отношение Рэлея при углах рассеяния 45 и 135°. Для определения величины $P(90^\circ)$, отвечающей найденному значению $[z]$, использовали расчетные значения, полученные для сферических частиц. Из этих же данных по значениям $[z]$ находили D/λ , где D – диаметр частицы.

Значения A_2 , лежащие в диапазоне -0.6×10^{-4} – 0.2×10^{-4} , свидетельствовали о термодинамическом состоянии исследуемых коллоидных растворов, близком к идеальным растворам [8].

Таблица 1. Морфологические и термодинамические характеристики наноконплексов Se с ПВП различных средневесовых молекулярных масс.

$M_w \times 10^{-6}$ ПВП	$M_w \times 10^{-7}$ ПВП-Se	R_g , нм	R_h , нм	ρ	Φ , г/см ³	$A \times 10^4$, см ³ моль/г ²
0.01	2.91	36	42	0.9	0.11	0.2
0.023	2.40	51	57	0.9	0.03	0.2
0.030	3.00	57.4	59	1.0	0.03	-0.6
0.055	2.12	44	46	1.0	0.04	-0.6

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- [2] Polyakova I., Borovikova L., Osipenko A., Vlasova E., Volchek B., Pisarev O. // React. Funct. Polymers. 2016. V.109. P. 88.
- [3] Валуева С.В., Титова А.В., Боровикова Л.Н. // Журн.физ.химии. 2015. Т.89. №9. С. 1420.
- [4] Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. 350 с.
- [5] Meewes M., Ricka J., De Silva M., Nuffengger R., Binkert Th. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 21. P. 5811.
- [6] Konishi T., Yoshizaki T., Yamakawa H. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 20. P. 5614.
- [7] Pogodina N.V., Tsvetkov N.V. // Macromolecules. 1997. V. 30. № 17. P. 4897.
- [8] Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 720 с.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-33-00710 мол_а).

CONTENTS

ORAL SESSION УСТНАЯ СЕССИЯ

O-1	<u>Anufriev S.A., Erohina S.A., Sivaev I.B., Suponitsky K.Yu., Godovikov I.A., Bregadze V.I.</u> SYNTHESIS OF METHYLSULFIDE DERIVATIVES OF NIDO-CARBORANE AND METALLACOMPLEXES THEREOF	5
O-2	<u>Dražen Sarjanović, Vinko Perić, Rade Biočanin, Mirsada Badić</u> KORIŠĆENJE SANITARNO-OTPADNIH VODA KAO DOPUNSKI ENERGETSKI IZVOR U JAVNIM OBJEKTIMA	7
O-3	<u>Ignat'eva E.S., Golubev N.V., Kozlova E.O., Mashinsky V.M., Sigaev V.N.</u> PRECRYSTALLIZATION TREATMENT AND IR LUMINESCENCE OF Ni ²⁺ -DOPED GALLIUM-GERMANOSILICATE GLASSES	14
O-4	<u>Klimenko N.N., Mikhailenko N.Yu., Delitsyn L.M.</u> ALKALINE ACTIVATION OF METALLURGICAL AND FUEL WASTE FOR PRODUCING HIGH-SILICA MATERIALS	15
O-5	<u>Mitar Lutovac, StojanSrbinovski</u> THE OCCURRENCE OF THE NEGLECT OF THE VARDAR RIVER AS A RISK FACTOR FOR THE SURVIVAL OF THE RIVER FLORA AND FAUNA	18
O-6	<u>Nataša A. Kablar</u> INTERNET STVARI, PAMETNI GRADOVI, SAJBER FIZIČKI SISTEMI, INDUSTRIJA 4.0: DEFINICIJE I OSNOVNI KONCEPTI	26
O-7	<u>Ol'khovich M.V., Blokhina S.V., Sharapova A.V.</u> PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF NEW BIOLOGICAL ACTIVE DERIVATIVES OF DIMEBON	32
O-8	<u>Sonja Ketin, Rade Biocanin, Proda Secerov</u> TECHNOLOGY FOR POLYMERIZATION PRODUCTION- POLYPROPYLENE	33
O-9	<u>Volkova T.V., Kritskiy I.L., Surov A.O., Terekhova I.V.</u> DEVELOPMENT OF NOVEL EFFICIENT CARRIERS FOR ANTIREUMATIC POOR SOLUBLE DRUG LEFLUNOMIDE	39
O-10	<u>Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю., Лапина А.С., Лукиянчук И.В., Зыкова Е.С., Сергеева К.А., Непомнящий А.В.</u> Ti/TiO ₂ /Au КОМПОЗИТЫ КАК ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ	41
O-11	<u>Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Воронкова В.К., Суханов А.А.</u> КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ, ЛЕГИРОВАННЫЕ ПАРАМАГНИТНЫМИ ИОНАМИ ЛАНТАНОИДОВ: ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭПРСПЕКТРОСКОПИЯ	44
O-12	<u>Долинина Е.С., Акимшева Е.Ю.</u> РАЗРАБОТКА НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ АЦИКЛОВИРА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ ДЛЯ ПЕРОРАЛЬНОГО ВВЕДЕНИЯ	45
O-13	<u>Журавлёв В.И., Хоришко Б.А., Жиркова Ю.Н.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ КАЛЬЦИЙ - СВИНЕЦ В ИОННЫХ РАСПЛАВАХ	47
O-14	<u>Князев А.А., Карякин М.Е., Галяметдинов Ю.Г.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ УСИЛЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ	49
O-15	<u>Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Филимонова Ю.А., Парфенюк В.И.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ	50
O-16	<u>Ластовка А.В., Фадеева В.П., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ НОВОЙ СУБСТАНЦИИ (2R,4R,4AR,7R,8AR)-4,7-ДИМЕТИЛ-2-(ТИОФЕН-2-ИЛ)ОКТАГИДРО-2H-ХРОМЕН-4-ОЛА, ОБЛАДАЮЩЕЙ АНАЛЬГЕТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТЬЮ, КОМПЛЕКСОМ АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	51

O-17	<u>Макаров А.В., Тихомирова И.Н.</u> ЗАВИСИМОСТЬ СТЕПЕНИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ КРЕМНЕ-КИСЛОРОДНЫХ АНИОНОВ ЛИТИЕВЫХ ЖИДКИХ СТЕКОЛ ОТ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА	54
O-18	<u>Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.</u> ПОРИСТЫЕ КАПСУЛЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ/ЭМУЛЬСИОННЫМ МЕТОДОМ КАК НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА БЕЛКОВОЙ ПРИРОДЫ	57
O-19	<u>Петрушина М.Ю., Рубан Н.В., Кирилович А.К., Топчийн П.А.</u> ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ СИСТЕМЫ ТИПА $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) И ИЗУЧЕНИЕ ЕЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	59
O-20	<u>Руднев В.С., Лукиянчук И.В., Васильева М.С.</u> АРХИТЕКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ	63
O-21	<u>Стенина Е.В., Свиридова Л.Н., Петров Н.Х.</u> АДсорбЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСЫ КУКУРБИТ УРИЛА С ОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ	65
O-22	<u>Тесакова М.В., Сергеев С.А., Парфенюк В.И.</u> НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИ-ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ И ИХ Zn-КОМПЛЕКСОВ	68
O-23	<u>Тесакова М.В., Парфенюк В.И.</u> ПОЛИПОРФИРИНОВЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА	69
O-24	<u>Фишгойт Л.А., Князев А.В.</u> МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Co-P	70
O-25	<u>Хоришко Б.А., Иванова О.В., Журавлёв В.И., Жиркова Ю.Н., Немов В.А., Станиславчик К.В.</u> КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАГНЕТИТА В ВОДНЫХ СРЕДАХ	70
O-26	<u>Чоба М.А., Сафонов В.А., Долов М.С., Алешин Ю.К.</u> ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ОБНОВЛЯЕМОМ Al - ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ	73
O-27	<u>Шмалько А.В., Ануфриев С.А., Сиваев И.Б.</u> СИНТЕЗ НОВЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ 6,6'-БИС(ДИКАРБОЛЛИД)НЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	75

POSTER SESSION СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

P-1	<u>Godaeв B.S., Kozlov V.V.</u> STUDY ON COPPER (II) ABSORPTION USING Fe_3O_4/C NANOCOMPOSITE	77
P-2	<u>Godaeв B.S., Kozlov V.V., Korovushkin V.V., Vasiliev A.A.</u> CHARACTERIZATION OF Fe_3O_4/C NANOCOMPOSITE SYNTHESIZED WITH THE USE OF AIR HEAT TREATMENT	78
P-3	<u>Makrushin N.A., Ermakov A.I., Dulnev A.V., Hartmann V.L.</u> THE QUANTUM CHEMICAL MODELING OF THE NICKEL SILICIDES STRUCTURES	79
P-4	<u>Makrushin N.A., Hartmann V.L.</u> FEATURES OF THE SYNTHANOL MOLECULES AND NICKEL IONS INTERACTION IN AQUEOUS SOLUTION	80
P-5	<u>Mitusova K.A., Osipenko A.A., Polyakova I.V., Borovikova L.N., Kipper A.I., Pisarev O.A.</u> COMPLEXES OF BOVINE SERUM ALBUMIN WITH CHOLESTEROL SIMULATING LIPOPROTEINS FOR CHOLESTEROL SORPTION RESEARCH	82
P-6	<u>Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Islyaikin M.K.</u> THE COMPETITIVE SALT MECHANISM OF SORPTION/PROTODESORPTION OF HEAVY METAL CATIONS BY CHITOSAN	84
P-7	<u>Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Sionikhina A.N.</u> HEAVY METAL IONS SORPTION BY WOOL KERATIN FROM AQUEOUS SOLUTIONS	87

P-8	<u>Osipenko A.A., Polyakova I.V., Borovikova L.N., Pisarev O.A.</u> AMPHIPHILIC POLYMERS BASED ON HYDROXYETHYL METHACRYLATE AND ETHYLENEGLYCOL DIMETHACRYLATE MOLECULARLY IMPRINTED WITH CHOLESTEROL	90
P-9	<u>Sharapova A.V., Blokhina S.V., Ol'khovich M.V.</u> NEW DERIVATIVES OF HYDROGENATED PYRIDO [4,3-b]INDOLES AS POTENTIAL NEUROPROTECTORS: SYNTHESIS AND BIOLOGICAL TESTING	92
P-10	<u>Zakharova N.V., Filippov A.P., Zelinskiy S.N., Annenkov V.V.</u> CHARACTERIZATION OF WATER-SOLUBLE MODIFIED CHITOSAN BY METHODS OF MOLECULAR HYDRODYNAMICS AND OPTICS	94
P-11	<u>Zakharova N.V., Filippov A.P., Zelinskiy S.N., Danilovtseva E.N., Annenkov V.V.</u> THERMOSENSITIVE PROPERTIES OF POLY- METHYLACRYLAMIDE IN WATER-SALT SOLUTIONS AT DIFFERENT PH AND CONCENTRATION	95
P-12	<u>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Желудкова Е.А., Ваграмян Т.А.</u> ПАССИВАЦИИ СТАЛИ 08Х18Н10Т В Ce(III)/Ce(IV)-СОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	96
P-13	<u>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Солопчук М.С., Ваграмян Т.А.</u> КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И МОЛИБДЕНА	99
P-14	<u>Балмасова О.В., Королев В.В., Рамазанова А.Г., Груздев М.С.</u> МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ДЕНДРИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА	101
P-15	<u>Барбин Н.М., Барбина Т.М.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОГО ХЛОРА	104
P-16	<u>Беликов М.Л., Седнева Т.А., Локшин Э.П.</u> ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ В ВИДИМОМ СВЕТЕ ДИОКСИД ТИТАНА, ЛЕГИРОВАННЫЙ НИКЕЛЕМ В NaOH ИЛИ NH ₄ OH	105
P-17	<u>Гладких Н. А., Рыбкина А.А., Максаева Л.Б., Петрунин М. А., Маршаков А.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ ТРУБНЫХ СТАЛЕЙ ПРИ ПОМОЩИ «IN SITU»/ «EX SITU» ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ И ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКОГО ЦИКЛИЧЕСКОГО ИМПУЛЬСА	107
P-18	<u>Гусейнов Г.М.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕТРАТИОАРСЕНАТА МЕДИ(II) ГИДРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	110
P-19	<u>Далбанбай А., Нефедов А.Н., Наурызбаев М.К.</u> ОБРАЗОВАНИЕ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ С ДОБАВКАМИ ПАВ	112
P-20	<u>Добрыднев С.В., Александрова О.А.</u> ФОРМИРОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО СЛОЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА	113
P-21	<u>Ефанов М.В., Ананьина И.В., Сартаков М.П., Коньшин В.В.</u> КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЕ ТОРФА МЕХАНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	114
P-22	<u>Желудкова Е.А., Григорян Н.С., Абрашов А.А., Маленкова А.А., Ваграмян Т.А.</u> САМОРЕГЕНЕРАЦИЯ ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ	115
P-23	<u>Жиркова Ю.Н., Журавлёв В.И., Хоришко Б.А.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ	118
P-24	<u>Звягинцева А.В., Лутовац М.</u> РАЗРАБОТКА НИКЕЛЕВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА ЭКОЛОГИЮ ВОРОНЕЖСКОЙ ОБЛАСТИ	120

Р-25	<u>Звягинцева А.В.</u> , Лутовац М. КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ВОЗДЕЙСТВИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ И РАЗРАБОТКА ПРИРОДООХРАННЫХ ИНЖЕНЕРНО-ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ	123
Р-26	<u>Звягинцева А.В.</u> , Лутовац М. ПРОБЛЕМЫ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТХОДАМИ ЛПУ	126
Р-27	<u>Звягинцева А.В.</u> , Лутовац М. АНАЛИЗ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОПАСНЫХ РТУТЬСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НА ПРЕДПРИЯТИИ ГОРОДА ВОРОНЕЖА И ОЦЕНКА ЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ	129
Р-28	Карпинец А.П. МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА, МИКРОСТРУКТУРЫ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРОЦЕССЕ ИХ КАТОДНОГО СИНТЕЗА	132
Р-29	<u>Кизим Н.Ф.</u> , Голубина Е.Н., Рябов Д.Д. ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СОЛЕЙ <i>d</i> - И <i>f</i> -ЭЛЕМЕНТОВ	134
Р-30	<u>Князев А.А.</u> , Крупин А.С., Галяметдинов Ю.Г. КОНВЕРТЕРЫ СВЕТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И АНИЗОМЕТРИЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ	136
Р-31	Конакбаева Э.Г., Нефедов А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ЦИНК - СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕМЕНТА	137
Р-32	<u>Кузин Е. Н.</u> , Кручинина Н. Е., Носова Т.И., Азпоков С. В. КОМПЛЕКСНЫЕ КОАГУЛЯНТЫ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ВОДЫ	139
Р-33	<u>Ларионов А.В.</u> , Киселев А.Н., Балмасов А.В., Голубчиков О.А. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СЕРЕБРЯНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ 5-(4-АМИНОФЕНИЛ))-10,15,20-(4'-СУЛЬФОФЕНИЛ)ПОРФИН	142
Р-34	Лясникова А.В., Дударева О.А., Гришина И.П., Маркелова О.А. ТЕХНОЛОГИЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОКСИАПАТИТОВ	143
Р-35	<u>Мазурова Д.В.</u> , Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ФОСФАТИРОВАНИЕ В ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРАХ	145
Р-36	Макаревич Н.А. СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АДсорбЦИОННО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВОВ И НАНОТРУБОК НА ОСНОВЕ V ₂ O ₅	148
Р-37	Осипова А.Д., Велиева Н.Т., Половинкина М.А., Осипова В.П., Берберова Н.Т. ВЛИЯНИЕ S- И Hg-СОДЕРЖАЩИХ ПРОСТРАНСТВЕННО-ЗАТРУДНЁННЫХ ФЕНОЛОВ НА ОКИСЛЕНИЕ АДРЕНАЛИНА	151
Р-38	<u>Плющенко А.В.</u> , Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Полякова И.В., Писарев О.А. СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ РАЗЛИЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС	153
Р-39	<u>Полежаева Н.И.</u> , Бриль И.И. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ФЛЮСОВ-СВЯЗОК, ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ И ЙОДИДОВ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ, ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОПЛАВЛЕНИЯ ПАЯЛЬНЫХ ПАСТ	154
Р-40	Помогаев В.М. РАССЕЙВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТОВ И РЕСУРСОЕМКОСТЬ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ	157
Р-41	Помогаев В.М., Петроченкова И.В. ПРОГНОЗИРОВАНИЕ РАВНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛА В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ХРОМИРОВАНИЯ	159
Р-42	Рамазанова А.Г., Королев В.В., Ломова Т.Н., <u>Балмасова О.В.</u> МАГНИТОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И ТЕПЛОЕМКОСТЬ ФУЛЛЕРЕНА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ	160

Р-43	Румянцева Н.П., Балмасов А.В. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИНГИБИТОРОВ НА ПОКАЗАТЕЛИ ПРОЦЕССА АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ НИЗКОЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ	163
Р-44	Седнева Т.А., Беликов М.Л., Иваненко В.И. СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОМЕМБРАННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ УТИЛИЗАЦИИ ПРОМЫШЛЕННЫХ РАСТВОРОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА	164
Р-45	Сенина М.О., Лихачева Е.С., Педченко М.С., Лемешев Д.О., Вершинин Д.И. СПЕКАЮЩАЯ ДОБАВКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ	167
Р-46	Сманова З.А., Инатова М.С., Мадусманова Н.К., Усманова Х.У. НОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ НИТРОЗОНАФТОЛОВ И ИХ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С ИОНАМИ МЕДИ, КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА	170
Р-47	<u>Солоненко А.П.</u> ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОЗИТНЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА С SBF	171
Р-48	Сулипов Ш.Л., Хасанова М.М., Мурадова П.Р., Абдулаев Д.А. ПРИМЕНЕНИЕ ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБЛАСТИ ИНФОРМАТИКИ	173
Р-49	Усманова Х.У. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИММОБИЛИЗОВАННОЙ КАРМИНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И БЕРИЛЛИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	175
Р-50	<u>Целищев Ю.Г.</u>, Вальцифер И.В., Ухин К.О. ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ	177
Р-51	<u>Целищев Ю.Г.</u>, Кондрашова Н.Б. ФОРМИРОВАНИЕ ТЕКСТУРНЫХ И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ	178
Р-52	<u>Чоба М.А.</u>, Сафонов В.А., Алешин Ю.К. ЭФФЕКТЫ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ НА ЭЛЕКТРОДАХ ИЗ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СПЛАВА Sn-Pb В АЦЕТОНИТРИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ	180
Р-53	Шаглаева Н.С. НОВЫЕ ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ДИВИНИЛСУЛЬФИДА	183
Р-54	<u>Швецова А.В.</u>, Седики Д.Б., Шинкарь Е.В., Берберова Н.Т. УТИЛИЗАЦИЯ H₂S В ПРОДУКТЫ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА С УЧАСТИЕМ ЦИКЛОАЛКАНОВ C₆-C₈ И ДИ(<i>ТРЕТ</i>-БУТИЛ)ДИСУЛЬФИДА	184
Р-55	<u>Шеханов Р.Ф.</u>, Гридчин С.Н., Чайка М.С., Мокрецов Н.Е. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА ИЗ РАСТВОРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	187
Р-56	<u>Яковлев И.В.</u>, Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Полякова И.В., Писарев О.А. МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОКОМПЛЕКСОВ КРАСНОГО АМОРФНОГО СЕЛЕНА С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ	188

**«Новые функциональные материалы и высокие
технологии»**

VI Международная научная конференция

17-21 сентября 2018

Тиват, Черногория

Тезисы докладов

6th International Conference

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

17-21 September 2018

Tivat, Montenegro

Abstracts