

**Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation
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 Management Sremski Karlovci
Russian Academy of Nature Sciences**

New Functional Materials and High Technology(«NFMHT-2019»)

7th International Conference

Abstracts

**23-27 September 2019
Tivat, Montenegro**

**Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
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 («NFMHT-2019»)

VII Международная научная конференция

Тезисы докладов

**23-27 сентября 2019 г.
Тиват, Черногория**

УДК 001.8: 544.6 (043.2)

«Новые функциональные материалы и высокие технологии» VII Международная научная конференция, Тиват, Черногория, 23-27 сентября 2019 г.: тезисы докладов. – Иваново: Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, 2019. - 151 с.

ISBN 978-5-905-364-16-7.

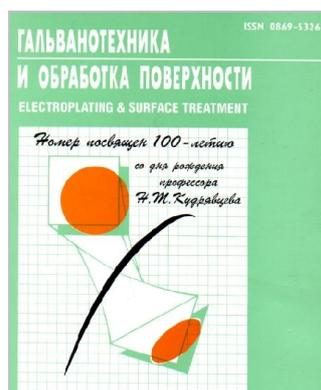
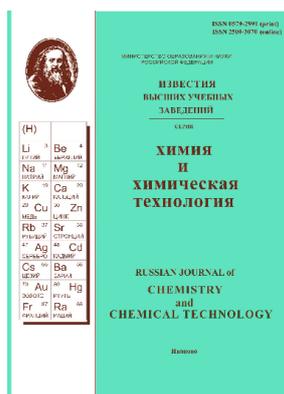
Редактор: Парфенюк В.И.

7th International Conference «New Functional Materials and High Technology», Tivat, Montenegro, 23-27 September 2019: Abstracts. – G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 2019. – 151 p.

ISBN 978-5-905-364-16-7.

Editor: Parfenyuk V.I.

Informational partners Информационные партнеры



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

ISBN 978-5-905-364-16-7

© Институт химии растворов
им. Г.А. Крестова РАН, 2019

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

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

Сопредседатель:

Проф. Митар Лутовац 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 государственной университет, Кострома, Россия

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

Проф. Винокуров Е.Г., Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 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. 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 Kvirgic, 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. Djerold 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. Igor S. Sazonov, Belarusian-Russian University, Mogilev (Belarus)

PLENARY SESSION

ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

ВОЗМОЖНОСТИ БАРОМЕМБРАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ЭКСТРАКТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА

Колзунова Л.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

kolzunova@ich.dvo.ru

Создание замкнутых технологий комплексной переработки исходного сырья, снижающих до минимума накопление отходов и проблемы их утилизации, делает производство рентабельным и экологически безопасным. Такая проблема, в частности, стоит и перед технологией переработки биомассы лиственницы, в отходах которой содержится целый ряд веществ с широким спектром полезных свойств. В их число входит арабиногалактан (АГ), содержание которого в древесине некоторых видов лиственницы достигает 35% [1]. Арабиногалактан обладает целым рядом ценных свойств, благодаря которым находит широкое практическое применение в медицине (гастропротектор, пребиотик, иммуномодулятор), фармацевтике, ветеринарии, косметологии, пищевой и целлюлозно-бумажной промышленности, полиграфии, строительстве в качестве стабилизатора эмульсий и красок, может использоваться для получения биологически активных веществ, а также для выведения из организма тяжелых металлов и радионуклидов.

Существующие технологии позволяют получать водные экстракты АГ с концентрацией сухих веществ 5-10%, которые к тому же загрязнены фенольными примесями (дигидрокверцетин, ДКВ) и остатками растворителя (этилацетат, ЭА) [1, 2]. Однако для применения в медицине, косметологии, фармацевтике требуется АГ с высокой молекулярной массой и высокой степени чистоты, а для создания рентабельного производства концентрация экстрактов должна быть не ниже 30-40%. Поэтому первостепенной задачей является разработка эффективной технологии разделения, очистки, концентрирования и фракционирования экстрактов АГ. Решить поставленную задачу можно с использованием баромембранной фильтрации (ультрафильтрация, УФ), достоинством которой являются безреагентность, малая энергоемкость, экономичность, возможность проведения процессов при температуре окружающей среды и объединение в одном процессе таких технологических стадий как разделение, концентрирование и очистка веществ. Очевидно, что такая технология может быть перспективной при получении арабиногалактана высокой степени чистоты.

Исследования проводили на мембранах УАМ и Халипор, отличающихся составом полимера, диаметром пор и отсекаемой молекулярной массой [3]. Установлено, что оба типа мембран устойчивы в этилацетате и могут быть применены для ультрафильтрации экстрактов АГ.

Исследования показали, что начальная производительность увеличивается с ростом перепада давления ΔP (рис. 1). В процессе работы происходит уплотнения мембраны под давлением и уменьшение радиуса пор, возрастает концентрация раствора над мембраной и увеличивается его вязкость. В результате скорость фильтрации начинает снижаться. Максимальное снижение происходит при $\Delta P = (0,3-0,4)$ МПа.

Производительности мембран зависит от концентрации экстрактов арабиногалактана (рис. 2). На начальной стадии УФ производительность более концентрированных растворов

ниже вследствие их большей вязкости. Однако на конечной стадии производительность наиболее концентрированного раствора АГ-251 (7,2%) выше, что обусловлено меньшей степенью концентрирования этого экстракта в процессе УФ.

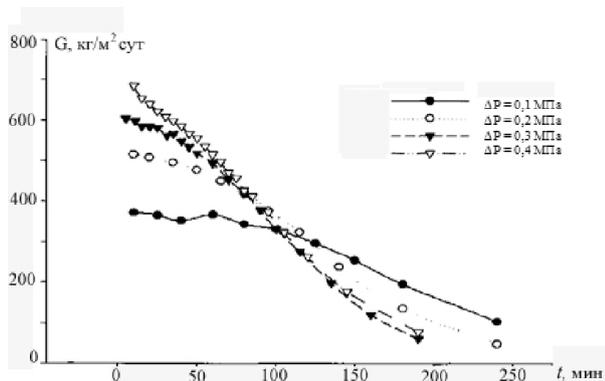


Рис. 1. Зависимость производительности от времени и перепада давления. Мембрана УАМ-150. Раствор АГ-140 (5,18%).

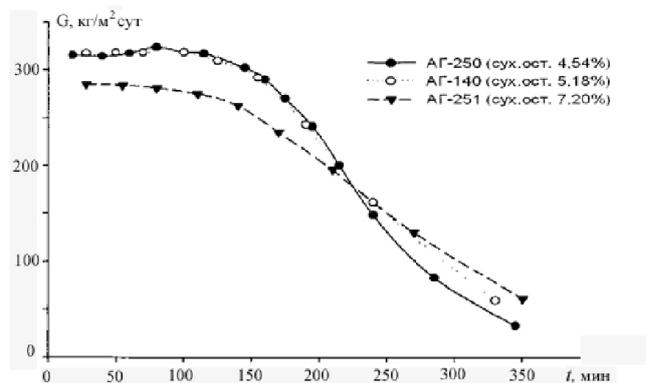


Рис. 2. Зависимость производительности от концентрации экстракта АГ. Мембрана УАМ-200. $\Delta P = 0,2$ МПа.

Для мембран серии "Халипор" производительность мембран возрастает с увеличением размера пор и ростом отсекаемой молекулярной массы вещества (рис. 3).

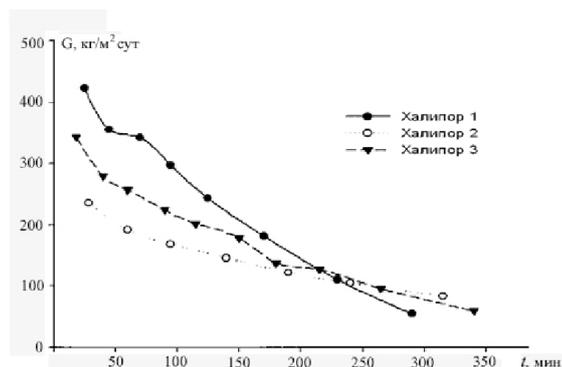


Рис. 3. Производительность мембран "Халипор". Раствор АГ-140 (5,18%). $\Delta P = 0,2$ МПа.

Исследование возможностей концентрирования, разделения и очистки экстрактов АГ методом ультрафильтрации показало, что в процессе фильтрации арабиногалактан частично переходит в фильтрат. Методом ВЖГХ было установлено, что это низкомолекулярные фракции полисахарида $\sim 2000-3000$ D, концентрация которых незначительна по сравнению с исходным экстрактом и ретентатом. Анализ фракций фильтрата, отобранных через определенные промежутки времени, показал, что содержание низкомолекулярного АГ в пермеате незначительно возрастает с увеличением времени фильтрования. Таким образом, баромембранная фильтрация позволяет проводить фракционирование арабиногалактана по молекулярной массе, отсекая низкомолекулярные примеси.

Установлено, что одновременно с фракционированием метод ультрафильтрации позволяет проводить эффективное концентрирование экстрактов арабиногалактана. Такое поведение характерно для всех исследованных растворов АГ и типов мембран. Расчеты показали, что степень концентрирования (R) зависит от исходной концентрации арабиногалактана в экстрактах и для мембран "Владипор" УАМ-150 и УАМ-200 достигает следующих значений:

УАМ-150
 R (АГ-250) = 86,54 %
 R (АГ-140) = 85,96 %
 R (АГ-251) = 80,35 %

УАМ-200
 R (АГ-250) = 87,25 %
 R (АГ-140) = 85,49 %
 R (АГ-251) = 80,34 %

Сравнительный анализ полученных данных показал, что степень концентрирования минимальна в более концентрированном рабочем растворе АГ-251, тогда как в растворе АГ-

250, в котором содержание арабиногалактана ниже, этот показатель больше, поскольку скорость удаления растворителя через мембрану из слабвязких растворов выше.

Степень концентрирования и очистки экстрактов АГ существенно зависит от перепада давления, увеличивается с ростом последнего и становится максимальной при $\Delta P = 0,4$ МПа. Рассчитанная по экспериментальным данным степень концентрирования арабиногалактана при различных перепадах давления имеет следующие значения:

$$R (\Delta P = 0,101 \text{ МПа}) = 81,84\%;$$

$$R (\Delta P = 0,202 \text{ МПа}) = 85,96\%;$$

$$R (\Delta P = 0,303 \text{ МПа}) = 85,72\%;$$

$$R (\Delta P = 0,404 \text{ МПа}) = 86,73\%.$$

Содержание сухого остатка АГ в концентрате при $\Delta P = 0,1$ МПа (240 мин) составило 23,35 %, тогда как при $\Delta P = 0,2-0,3$ МПа (230 мин) этот показатель увеличивается до 31,71 %. Наилучшие результаты получены при перепаде давления $\Delta P = 0,4$ МПа. В этом случае наблюдается максимальная степень концентрирования $R = 86,73\%$, а содержание АГ по сухому остатку достигает 33,86%. Эти показатели для мембран серии УАМ оказались оптимальными для всего исследованного диапазона давлений.

Степень концентрирования на мембранах "Халипор" ниже, чем на мембранах УАМ, и составляет соответственно: R ("Халипор 1") = 76,70%; R ("Халипор 3") = 74,22%; R ("Халипор 4") = 52,20%.

Изучение возможностей очистки арабиногалактана от остаточных фенольных примесей показало, что в процессе ультрафильтрации происходит разделение АГ и ДКВ. Фенольные примеси практически полностью переходят в фильтрат, оставаясь в концентрате в следовых количествах. Анализ фильтратов в динамике показал, что максимальное разделение арабиногалактана и ДКВ имеет место в средних фракциях фильтрата. Это связано с тем, что на начальных стадиях (первые фракции фильтрата) происходит преимущественный перенос воды, затем сквозь мембрану начинает проходить ДКВ, накапливаясь в фильтрате. В последних фракциях фильтрата содержания ДКВ снижается, что указывает на достаточно высокую степень очистки экстракта. Установлено, что время эффективной очистки раствора АГ от фенольных примесей не превышает 230-350 мин. Степень очистки экстрактов АГ становится максимальной при $\Delta P = 0,4$ МПа.

Определено содержание биологически активных и тяжелых металлов в концентратах АГ. Установлено, что их концентрация много ниже предельно допустимого уровня по токсичным элементам (СанПиН 2.3.2. 1078-01).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Иванова С.З., Иванова Н.В., Медведева Е.Н., Малков Ю.А. Трофимова Н.Н., Федорова Т.Е. // Рос. Хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 62.
- [2] Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27-37.
- [3] Бабкин В.А., Колзунова Л.Г., Медведева Е.Н., Малков Ю.А., Остроухова Л.А. // Патент РФ № 2 256 668. Оpubл. 20.07.2005. Бюл. № 20.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема № 265-2019-0001.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ

Парфенюк В.И.

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

vip@isc-ras.ru

Электропроводящие полимеры — новый класс полимеров, появившихся сравнительно недавно. В последние годы это направление стремительно развивается. Традиционные электропроводящие полимерные материалы представляют собой композиции на основе различных полимеров и электропроводящих наполнителей (сажа, графит, углеродные трубки, фуллерены, металлические и металлизированные волокна и др.). Однако в настоящее время появились новые материалы, в которых электропроводностью обладают уже сами макромолекулы или определенным образом построенные межмолекулярные образования (полимеры), включающие в свою структуру как органические макромолекулы так и неорганические ионы. Чтобы полимер, как и металл, мог проводить электричество — его молекулы должны состоять из атомов углерода, соединенных по очереди одинарными и двойными химическими связями. По сути, это полисопряженные полимеры, которые обладают электрическими, электронными, магнитными и оптическими свойствами металлов, но сохраняют механические свойства обычных полимеров. Существующая на сегодняшний день научная информация, относящаяся к исследованиям в области получения и изучения свойств органических проводящих пленок, в основном, относится к высокомолекулярным полисопряженным соединениям: полианилину, полипирролу, политиофену и др., которые образуют класс органических электропроводящих полимеров.

Открытие высокой проводимости допированного полиацетилена дало большой импульс в развитие методов синтеза и исследований свойств различных по химическому составу сопряженных полимеров. Общим свойством проводящих полимеров является наличие полисопряжения π -связей основной полимерной цепи. В некоторых случаях это достигается за счет химического или электрохимического допирования полимеров.

Внимание к современному состоянию вопроса в области создания порфиринасодержащих электрополимеров обусловлено двумя факторами. Во-первых, возможностью иммобилизовать порфирины в традиционный электропроводящий полимер в молекулярном/ионном виде или в виде агрегатов. Во-вторых, тем фактом, что электрополимеризация соединений порфиринового ряда происходит, как правило, благодаря наличию в порфинах функциональных заместителей, которые по своей природе аналогичны мономерам традиционных электрополимеров.

В докладе приводятся и анализируются данные по исследованию процесса электрополимеризации мезозамещенного 5,10,15,20-тетраakis(пара-аминофенил)порфина в этиловом спирте и дихлорметане, а также представлен и обсужден механизм проводимости полипорфириновой пленки, полученной электрохимическим способом на основе указанного порфина.

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

ИССЛЕДОВАНИЯ ЛАЗЕРНО-СВАРНОГО ШВА ТРУБ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

Савин В.В., Савина Л.А., Чайка В.А., Медведская П.Н., Нарикович А.С., Каликулов А.М.
ФГАОУВО «Балтийский федеральный университет им. И. Канта», Калининград, Россия
VVSavin@kantiana.ru

В настоящее время применение сварных труб сдерживается из-за ограниченности толщины стенки готового изделия и структурно-фазовой неоднородности материала в зоне шва [1]. Лазерная сварка обеспечивает преимущества сварного шва по сравнению с другими технологиями сваривания нержавеющей стали [2]. Однако свариваемость (качество сварного шва) связана с типом используемого лазера и технологическими параметрами процесса сварки [3]. Данные ограничения можно существенно уменьшить путем оптимизации и совершенствования технологии изготовления лазеросварных труб.

В настоящей работе исследовано влияние процесса сварки при использовании двух типов лазеров на качество сварного шва нержавеющей стали. Современными методами физического материаловедения изучены структурно-фазовые изменения в нержавеющей стали после воздействия лазерной сварки в зоне шва и околошовной зоне.

В работе исследовались образцы, изготовленные из экспериментальных образцов прямошовных лазеросварных труб из нержавеющей стали AISI 439 (08X17T). Исследовались образцы, вырезанные из сварных труб, полученных по двум технологиям лазерной сварки: волоконный иттербиевый IPG лазер, мощность 6 кВт; диодный лазер LaserLine, мощность 7 кВт; сварочный стан Гузетти; скорость сварки 14 м/мин.

Наиболее детально исследовались сварные соединения, в которых были выявлены дефекты: неметаллические включения, поры, трещины, несплошности (непровары). Анализировались взаимосвязь дефектообразования с особенностями структурно-фазового состояния материала шва, околошовной зоны и технологическими параметрами лазерной сварки.

Металлографические исследования выполнены с помощью комплекса панорамных исследований, укомплектованного анализатором фрагментов микроструктуры твердых тел под управляющей программой Сиамс (SIAMS Drive System), а также оптическим микроскопом OLIMPUS (Camera Adapter System). Металлографический анализ зеренной структуры шва и околошовной зоны исследованных сварных труб показывает сильную разнородность: разброс среднего размера зерен на образцах из разных участков трубы превышает несколько баллов. Поры преимущественно группируются на границе (шов – околошовная зона) и, как правило, в области их образования присутствуют неметаллические включения (рисунок 1). Зеренная структура в зоне шва более мелкая и с вытянутыми зернами в теле трубы и околошовной зоне (результат пластической деформации).

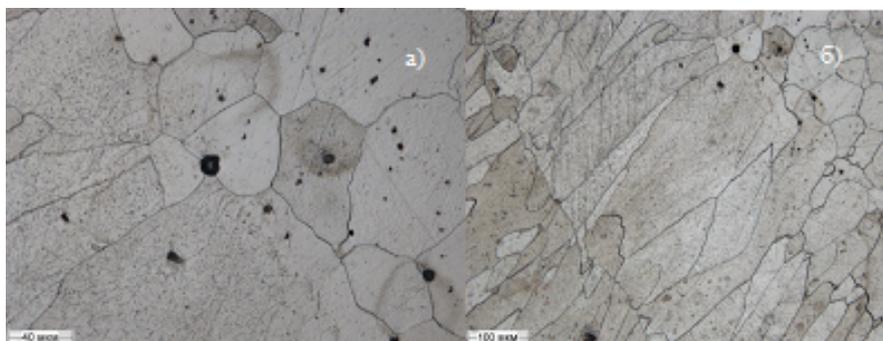


Рисунок 1 – Структура в зоне сварного шва: а – диодный лазер; б – иттербиевый лазер

Наличие скрытых дефектов в шве и околошовной зоне исследовали методом высокоразрешающей радиографии на установке Y. Cheetah, фирмы YXLON [4]. Методика рентгеновского томографического контроля применялась для послойной визуализации,

дефектоскопии и количественного неразрушающего контроля внутренней пространственной структуры материала шва, околошовной зоны и тела сварной трубы путем сканирования и последующего измерения локализованного дефекта на сечении трехмерной модели исследуемого образца. Анализ профиля ширины сварного шва при двух режимах сварки и результаты его неразрушающего рентгенологического контроля приведены на рисунке 2.

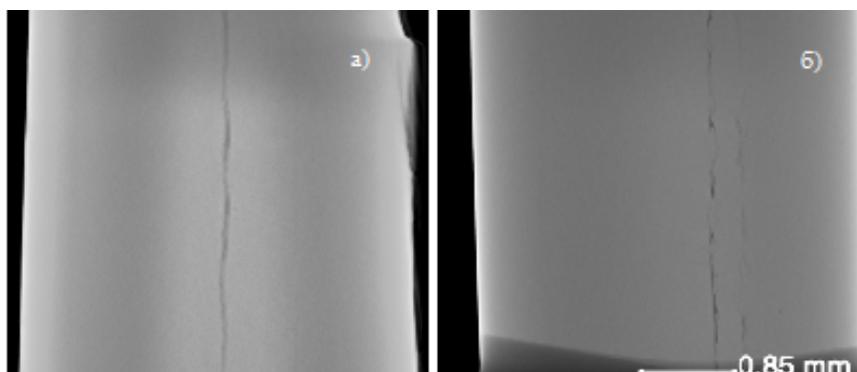


Рисунок 2 – Томографическое изображение лазерносварного шва трубы с использованием: а - диодного лазера; б – иттербиевого лазера

В обоих случаях технологических режимов лазерной сварки (диодный лазер и иттербиевый) хорошо просматривается линия стыка сплавляемой заготовки, идущая в продольном направлении приблизительно посередине зоны шва. При сварке диодным лазером линия стыка толще и прямее, а при использовании технологии с иттербиевым лазером она более «волнистая» (прерывистая).

При исследовании неоднородностей химического состава и микроструктуры материала сварного шва и околошовной зоны лазеросварных труб методом растровой электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6390LV с энергодисперсионным анализатором Oxford Instruments X-Act выявлено наличие флуктуации химического состава легирующих элементов в материале шва и околошовной зоны.

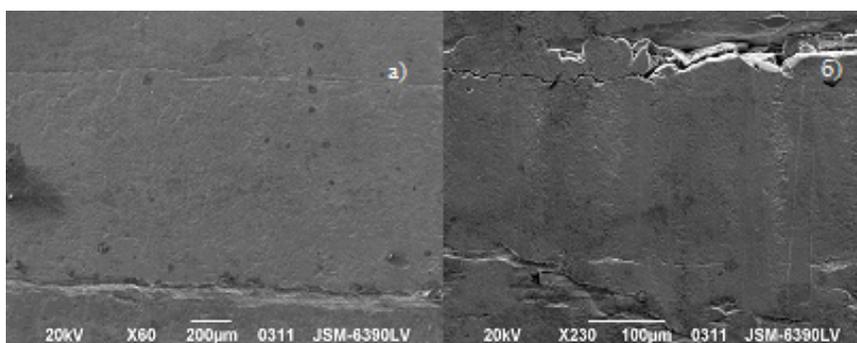


Рисунок 3 – РЭМ изображение шва сварной трубы из стали 08X17Т (а - диодный лазер; б – иттербиевый лазер)

Выводы. По результатам анализа сварных труб из стали AISI 439 (08X17T) можно констатировать следующее: выявлены дефекты в сварных соединениях в виде несплавления и непроваров в области температурного влияния (в металле шва и на границе сплавления); средний размер зерна материала трубы сопоставим с размером зерна материала исходного листа, но вне зоны шва имеются явно выраженные следы наклепа (пластической деформации); имеет место неоднородность химического состава и микроструктуры материала сварного шва и околошовной зоны, металл в околошовной зоне значительно тверже основного металла и шва, а сам шов – самая «мягкая» зона трубы. Полученные результаты позволили выявить качественные закономерности влияния технологических параметров лазерной сварки на изменения химического состава и структурно-фазового состояния в

материале шва, околошовной зоны и тела лазеросварной трубы. Установлено, что технология сварки нержавеющей стали с применением иттербиевого лазера дает более грубую (наличие несплошностей) границу шва. Однако по химическому составу зона шва характеризуется снижением концентрации кислорода, большой однородностью по углероду при полном «выгорании» титана.

Полученные результаты необходимы для построения количественной эмпирической модели влияния технологических параметров на качество лазерносварных труб из нержавеющей сталей.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Никитин К.Н., Осадчий В.Я., Сафьянов А.В., Коликов А.П., Бубнов К.Э. Разработка и освоение импортозамещающей технологии производства бесшовных биметаллических труб для атомной энергетики // Сталь, 2017, № 7. С.44-50.
- [2] Беленький В.Я., Трушников Д.Н., Федосеева Е.М., Летагин И.Ю. Лазерная сварка в вакууме – перспективная сварочная технология изготовления изделий ответственного назначения // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение, 2014, том 16. № 4. С.71-79.
- [3] Шмидт М., Курынцев С.В. Получение биметаллических заготовок с помощью лазерной сварки проплавным швом // Автоматическая сварка, 2014, №4. С.47-51.
- [4] Кироц В., Гуменюк А., Ретмайер М. Особенности лазерной сварки аустенитных и аустенитно-ферритных нержавеющей сталей с высоким содержанием марганца // Автоматическая сварка, 2012, №1. С.12-17.

*Работа выполнена в рамках проекта ФЦП с идентификационным номером
RFMEFI57817X0252.*

ORAL SESSION

УСТНАЯ СЕССИЯ

ZIRCONIA COMPOSITE FRACTURE TOUGHNESS INCREASING BY ORGANIZING A DISSIPATIVE STRUCTURE

Buyakov A.S.^{1,2,3}, Tkachev D.A.¹, Martyshina I.P.¹, Mirovoy Yu.A.^{2,3}

¹National research Tomsk state university, Tomsk, Russia

²Institute of strength physics and material science SB RAS, Tomsk, Russia

³National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, Russia

alesbuyakov@gmail.com

Modern studies on the creation of composite materials with advanced properties show that significant results in the direction of brittle materials fracture toughness increasing should be expected with simultaneous actions of several mechanisms of developing damages resisting at different structural hierarchy levels. In this work, the emphasis is in increasing of ceramic composites fracture toughness by limiting cracks development and dissipating its energy to polymorphic transformation, interaction with carbon nanotubes, and implementing the Cook-Gordon mechanism by low-modulus inclusions in a ceramic matrix.

In this work ceramic composite materials based on tetragonal zirconia stabilized by 3 mol. % yttrium oxide (3YSZ) with reinforcing inclusions of low-modulus hexagonal boron nitride particles (*h*-BN) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were studied. Ceramic composites was formed by hot pressing of powder mixtures of 3YSZ and 0.25, 0.5, 1, 3 and 5 wt. % of *h*-BN, MWCNT, and three-component composite system. Fracture toughness was measured by Vickers indentation.

According to the data obtained, the fracture toughness of Y-TZP ceramics was 7.2 ± 0.21 MPa·m^{1/2}. Introduction of *h*-BN particles into the ceramic matrix in the amount of 0.25 wt. % led to a more noticeable K_{IC} increasing than introduction of 0.25 wt. % MWCNT.

Composites with a 0.5 wt. % of individual reinforcing particles exhibit the highest fracture toughness. For composites Y-TZP – *h*-BN K_{IC} had a value of 12.1 MPa·m^{1/2}, for Y-TZP – MWCNT the K_{IC} value was 10.23 MPa·m^{1/2}. However, the greatest fracture toughness, 13.6 MPa·m^{1/2}, was demonstrated by a composite containing simultaneously 0.25 wt. % MWCNT and *h*-BN.

Based on the results of studies carried out of the Y-TZP ceramics reinforced with low-modulus inclusions of hexagonal boron nitride and high-modulus inclusions of multi-walled carbon nanotubes, it can be concluded that the increase in fracture toughness with the introduction of low-modulus *h*-BN and high-modulus MWCNTs into the ceramic matrix simultaneously induce crack inhibition at relatively weak interphase boundaries of matrix and low-modulus inclusions and crack energy dissipation during pulling of carbon nanotubes oriented perpendicular to the crack propagation vector in the ceramic matrix.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-32-00304.

NEW LIPOIC ACID-SILICA COMPOSITES: EFFECTS OF SYNTHESIS CONDITIONS AND SURFACE CHEMISTRY OF SILICA MATRIX ON INTERACTIONS BETWEEN THE DRUG AND SILICA

Dolinina E.S., Akimsheva E.Yu.

G.A.Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia
terrakott37@mail.ru

Lipoic acid is a powerful antioxidant. It is used clinically to treat a variety of diseases, such as cardiovascular, diabetes, Alzheimer's disease, exhibits antitumor effect. In recent time, physicians have seriously started talking about lipoic acid as elixir of eternal youth, because lipoic acid proved its ability to prevent DNA damages, which is recognized as the true cause of cell aging and dying of life functions. However, in its traditional dosage form, lipoic acid has low thermal and photostability and fast metabolism, which lead to a significant decrease in its efficacy and low bioavailability. This indicates the need to create a new dosage form of the antioxidant with improved pharmacological and consumer properties.

This work is devoted to the development of a new dosage form of lipoic acid for oral administration based on porous colloid silica. It is assumed that the interaction of the antioxidant with porous silica matrix and formation of lipoic acid – silica composites will lead to change in the structure and properties of the drug, and the porous matrix will increase its photo and thermal stability and change kinetics of the drug release in biological medium promoting maintenance of its therapeutic concentration and antioxidant effect over a long period of time.

The composites of lipoic acid with silica were synthesized using sol-gel technology. Unmodified silica containing only OH surface groups as well as aminopropyl modified silica ($\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3$, OH surface groups) and mercaptopropyl modified silica ($\text{SH}(\text{CH}_2)_3$, OH surface groups) were studied as silica matrixes.

Since lipoic acid is characterized by $\text{pK}_a = 4.7$ [1], it can exist in solution in an uncharged and anionic forms. Therefore, the composites were obtained at a synthesis pH of below and above pK_a value. The synthesis pH also affects the surface charge of silica particles. Therefore, in this work the indicated silica matrixes were prepared under the conditions mentioned above and their zero charge points were measured. It should be noted that lipoic acid is unstable under light, and all procedures for the synthesis and measurements were carried out in the dark.

The interactions of lipoic acid with the silica matrix in the composites were studied by spectroscopic methods. UV/visible spectroscopy was used for investigation of suspensions of the composites in solution. FTIR spectroscopy was used to investigate solid composites.

The observed changes in the absorption spectra of encapsulated lipoic acid in comparison with the spectra of free drug are a reflection of lipoic acid-silica interactions in the synthesized composites. The influence of the sol-gel synthesis conditions and chemical properties of silica surface on the interactions are discussed.

The changes in FTIR spectra of the solid composites in comparison with the spectra of the matrix and crystalline lipoic acid confirm the conclusions made on the basis of the electronic absorption spectra. The results of this study may be useful for further development of a new dosage forms of lipoic acid for oral administration with desired properties.

The study was funded by a grant from the Russian Science Foundation (N 19-73-00040)

REFERENCES

- [1] Byrd E.A., Janjikhel R. // US Patent 6197340 B1. March 6, 2001.

NEW ELECTROCHEMICAL APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF Pd-PdO/C ELECTROCATALYST AND APPLICATION TO FORMIC ACID ELECTROOXIDATION

Kuriganova A.B.¹, Faddeev N.A.¹, Leontyev I.N.², Smirnova N.V.¹

¹Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

²Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

kuriganova@mail.ru

Platinum is well known to be the best catalyst for low-temperature fuel cell (LTFC) processes, especially when using direct oxidation of liquid fuels, such as methanol, ethanol, and formic acid. Meanwhile, platinum is easily poisoned by the so-called CO-like intermediate species, the intermediate products of fuel oxidation. Among platinum-group elements that exhibit similar properties as platinum and could thus replace it in anodic processes, palladium is the most attractive one due to its high catalytic activity in oxidation of alcohols and formic acid in both acidic and alkaline media. Both Pt- and Pd-based catalysts can be produced via convenient techniques, such as the impregnation-reduction route, polyol process, etc. However, all these approaches take various stages and necessitate an organic environment, involving qualitative post-treatment of the finished product in order to eliminate undesirable impurities that may deteriorate the catalytic activity.

The present work aims to synthesize Pd-based catalysts via the electrochemical dispersion under pulse alternating current (EDPAC) method. Pd-based catalysts were synthesized in a 2M NaCl solution, in accordance with a procedure described in work. The examination of the electrolyte after the synthesis of Pd/C catalysts via UV-vis spectroscopy revealed the presence absorption peaks at ~220 and ~280 nm, associated with $[\text{PdCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^-$ and $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ palladium complexes, whereas the UV-spectrum of Pt/C catalysts exhibit no features (Fig. 1a). Thus, while the production of Pt nanoparticles requires the formation of the intermetallide with an alkaline metal and its successive decomposition with water, Pd nanoparticles can be directly synthesized via EDPAC method through the dilution of Pd and the reduction of complexes.

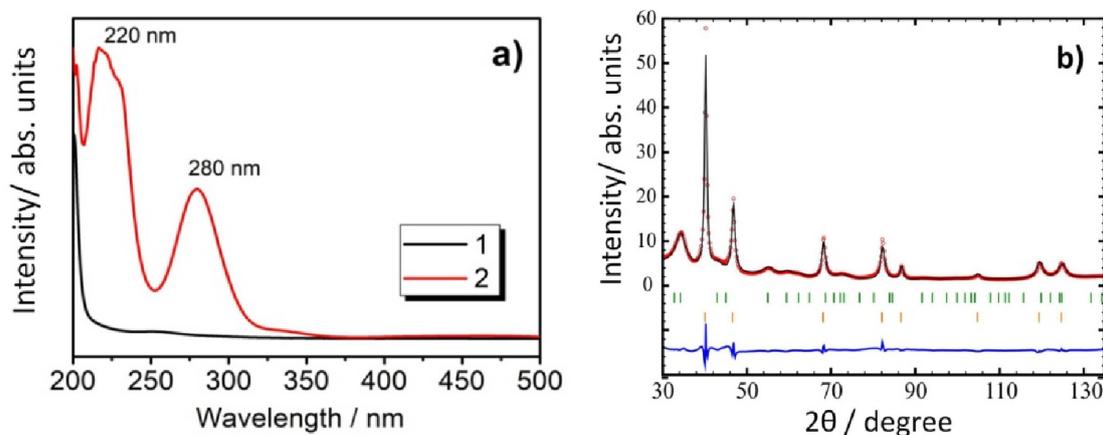


Figure 1. (a) UV-vis absorption spectroscopy of electrolytes (2M NaOH (1), 2M NaCl (2)) measured subsequently to the EDPAC synthesis method, (b) XRD powder pattern (red dots) and Rietveld refinement plot (black solid line) of freshly prepared Pd-PdO/C sample. The blue line is the difference between experimental and theoretical diffraction patterns. The green and orange vertical bars denote Bragg peak positions of PdO (P42/mmc) and Pd Fm3m phases, respectively.

The palladium oxide content determined by the ratio of scale factors for the P42/mmc и Fm3m phases is approximately 35%. The XRD spectrogram of the Pt/C catalyst and its refinement via the Rietveld method are available in this work.

Figure 2 presents a TEM image illustrating the nanostructure of the synthesized Pd-PdO/C catalyst and the related grain size distributions (GSD). The Pd NPs are homogeneously distributed over the carbon support surface and their size appears slightly smaller than the one of Pt NPs from the Pt/C catalyst.

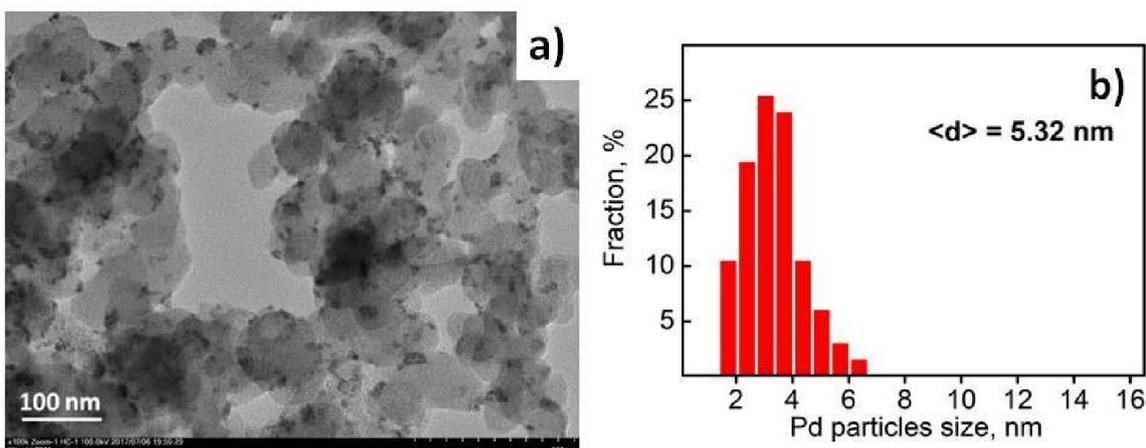
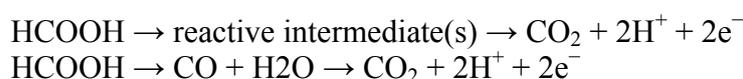


Figure 2. (a) TEM image and (b) GSD of Pd NPs in Pd/C catalysts

The electrochemically active surface area (ECSA) of Pd/C was found via the CO-stripping method (Figure 3a) to be $18.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, which is higher than in a Pt/C specimen ($12.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

Figure 3 displays the linear sweep voltammetry (LSV) curves of formic acid electrooxidation in a 0.5M H₂SO₄ supporting electrolyte on Pd-PdO/C (red line) and Pt/C (black line) catalysts. The electrochemical oxidation of formic acid on the Pd-PdO/C catalyst takes place at much lower overvoltage compared to the case of Pt/C. This is due to various oxidation mechanisms of formic acid on Pd and Pt. Whereas the oxidation of formic acid on Pd yields practically no CO, the same reaction on Pt involves mainly CO as intermediate species.



The nature of the reactive intermediates remains unclear. These could be HCOO^{ad}, HCOO⁻, or [HCOOH]₂, —COOH particles. It was nevertheless shown that the FAO takes place mainly through the HCOO^{ad} pathway. For the direct oxidation of formic acid into CO₂ (Eq. 2), the presence of PdO in the sample can substantially improve the electrocatalytic properties of the Pd-containing catalyst.

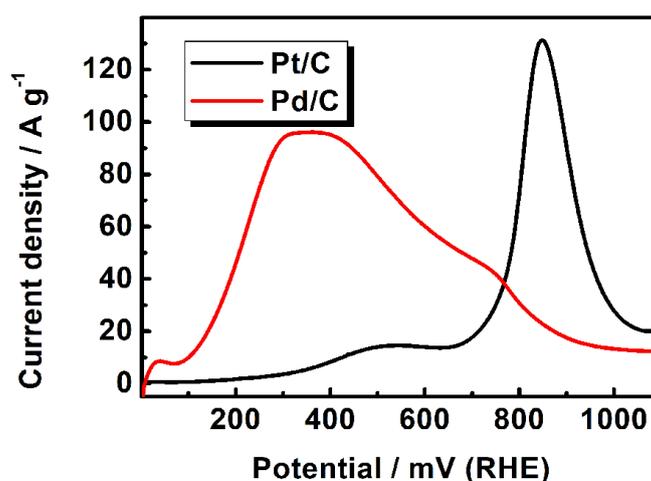


Figure 3. LSV curves of Pt/C and Pd-PdO/C catalysts in 0.5 M HCOOH+0.5 M H₂SO₄; the scan rate was 20 mV s^{-1} .

In the present work, the EDPAC method was shown to be suitable for the synthesis of Pd/C catalysts for further fuel cell applications. Based on UV-vis spectroscopy and XRD data acquired on the electrolyte and the synthesis products, the probable mechanism of the formation of Pd and PdO nanoparticles under the action of alternating pulse current was proposed. The oxidation rate of formic acid on Pd-PdO/C is comparable to that on Pt/C. Based on the value of E_{onset} it is worth mentioning that the overvoltage of the electrochemical oxidation of formic acid on Pd/C is 590 mV less than on Pt/C. Hence the EDPAC method is a powerful tool for synthesis of Pd-containing catalysts for direct oxidation of formic acid in fuel cells.

This work was supported by the Grant from the President of the Russian Federation for young Ph.D. scientists MK-364.2019.3

MACRO-DEFECTS SELF-HEALING KINETICS IN HETEROMODULE CERAMIC COMPOSITES

***Mirovoy Yu.A.*^{1,2}, *Dedova E.S.*^{1,2}, *Burlachenko A.G.*¹, *Buyakov A.S.*^{1,2,3}, *Buyakova S.P.*^{1,2,3}**

¹National research Tomsk state university, Tomsk, Russia

²Institute of strength physics and material science SB RAS, Tomsk, Russia

³National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, Russia

yam14@tpu.ru

High-temperature ceramics are of considerable scientific and practical interest due to its properties such as high melting point, thermal stability, high mechanical properties, low specific gravity, which makes it a potential candidate for sustainable use in extreme environments experienced by spacecraft. The main disadvantage of ceramics is the tendency to the operation defects formation, which reduces the life service of ceramic products. The implementation of the defects self-healing effect in high-temperature ceramics will significantly increase their durability and expand the scope of ceramics uses. The aim of the study was to investigate the effect of the ZrO₂ addition on the defects self-healing kinetics in ZrB₂-ZrC-SiC ceramic composite.

Research materials were ceramic composites (ZrB₂-ZrC-SiC) -x% ZrO₂, where x = 0, 5, 10, 15 vol.%. The materials were obtained by hot pressing at a 30 MPa and 1900 °C with isothermal holding for 10 minutes in shield gas. The phase composition was analyzed by X-ray diffraction patterns obtained with CuK α radiation. Cut-defects in the composites with an average depth of 150 microns were formed with a diamond tool. The defects self-healing kinetics of (ZrB₂-ZrC-SiC) - ZrO₂ samples was studied after they were heated to 1200, 1400, and 1600°C in air atmosphere. The percentage of self-healing (H) was calculated from the expression $H = (L_0 - L_n) / L_0 * 100\%$, where L is the depth of cut-defect before and after heating [1].

The relative density of ZrB₂-ZrC-SiC ceramic composites was 0.94 and increased up to 0.97 with increasing of zirconia additive to 15%.

X-ray studies have shown that the phase composition of the composites is represented by hexagonal zirconium diboride, hexagonal silicon carbide, cubic zirconium carbide and tetragonal zirconia modification.

Studies have shown that sintering at a 1200°C led to the partial self-healing of defects of ceramics of all compositions, figure 1 (a). However, the percentage of defects self-healing in samples of the ZrB₂-ZrC-SiC composite did not exceed 50%, and for the composite with a 15% zirconia content it was 80%. An increase in the heating temperature up to 1400 °C did not lead to a significant increase of the ZrB₂-ZrC-SiC composite self-healing percentage, Figure 1 (b). In composites with the addition of ZrO₂, the percentage of self-healing defects was close to 100%. When ceramic composites were heated to 1600°C a complete self-healing of defects occurred for all

compositions, Figure 1 (c). According to the results of composites surface x-ray studies after self-healing only oxide phases of monoclinic zirconia and borosilicate glass ($B_2O_3-SiO_2$) were assisted, probably formed due to oxidation of the composites components [2].

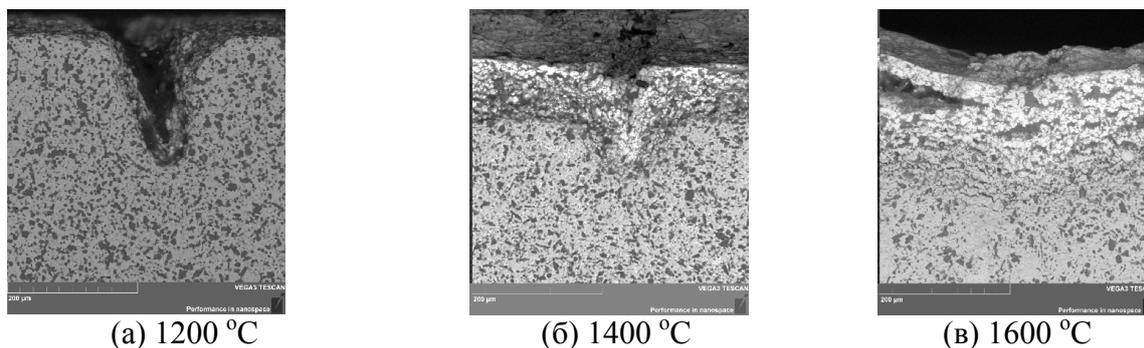


Figure 1. Defect self-healing in $ZrB_2-ZrC-SiC$ composite after heating at different temperatures

REFERENCES

- [1] Pei R. et al.// Journal of the European Ceramic Society. 2017. V. 37. P. 441 – 450.
 [2] H. Li et al.// Journal of Alloys and Compounds. 2015. V. 621. P. 18–25.

This work was supported by the project of the Russian Science Foundation No. 18-72-00057

INFLUENCE OF THERMAL SHOCK EFFECTS ON THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF CERAMICS BASED ON ZrO_2

***Mirovoy Yu.A.*^{2,3}, *Burlachenko A.G.*², *Derkach E.A.*³, *Buyakova S.P.*^{1,2,3}, *Kulkov S.N.*^{1,2,3}**

¹National research Tomsk state university, Tomsk, Russia

²Institute of strength physics and material science SB RAS, Tomsk, Russia

³National research Tomsk polytechnic university, Tomsk, Russia

yam14@tpu.ru

Modern materials used as elements of thermal protection of aircraft and high-energy systems are subjected to significant thermal loads associated with sudden heating or cooling during operation, that is, thermal shocks. One of the suitable materials capable of working under harsh conditions is zirconium dioxide, namely solid solutions based on it with oxides such as magnesium oxide and yttrium oxide. Since there is still no unambiguous answer about the influence of the structural-phase state on the resistance of ceramics to thermal shock effects, the purpose of this work was to determine the influence of the composition of zirconium ceramics on the structural-phase state under thermal shock loading.

The research results showed that the type of the dissolved component, which preserves high-temperature modifications, has a significant effect on the structural-phase state of ceramics. Yttrium oxide allowed us to maintain the phase composition of ceramics without changing the values of coherent scattering regions, which were about 60 nm, regardless of the number of thermal shock effects. Magnesium oxide as a dissolved component, on the contrary, led to destabilization of the composition, and, as a consequence, a reduction in the proportion of high-temperature phases. In this case, a decrease in the values of coherent scattering regions from 45 to 25 nm was observed. The formation of a fragmented structure was observed on the surface of all the studied ceramics, however, each composition has its own specific differences. In the $ZrO_2 (Y_2O_3)$ ceramics, the formation of blocks began only from the third cycle of thermal effects and occurred along the grain

boundary. Each subsequent cycle led to further fragmentation of the blocks, while in the ZrO₂ (MgO) ceramics the crystallites were crushed due to phase transformations after the first thermal shock, while further thermal loads did not lead to further development of thermal cracks and fragmentation.

This work was partially financially supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation in the framework of Agreement No. 14.584.21.0026 (RFMEFI58417X0026)

THE NEED FOR CHANGING THE OPERATING RULES OF THE EXISTING HYDRO SYSTEMS IN THE AREA OF WATER SUPPLY AND DRAINAGE OF URBAN WASTE WATER

Mitar Lutovac¹, Stojan Srbinovski²

¹University Union Nikola Tesla, Belgrade, Serbia

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

skopje_ms@hotmail.com

Hydrosystems are water management facilities that are composed of a group of hydraulic structures connected to each other with the conditions of joint work and location. The complex of hydro-technical objects that are united in several hydroelectric power plants and are connected with common purpose is called water management system or hydrosystem. Hydrosystems can generally be divided into the following four categories:

1. Energy Hydrosystems.
2. Meliorative hydro systems.
3. Traffic hydraulic systems.
4. Communal (sanitary) hydro systems.

In this paper, the Komunalni hidrosistemi for water supply and drainage of urban wastewater will be considered in detail. Apart from theoretical assumptions in the paper, the long-term operation of JP Vodovod and Kanalizacija Skopje will be analyzed, as an example of which the pros and cons of the operation can be seen, both from a technical aspect and from an organizational aspect. These two aspects of the operation of the company are crucial for making strategic decisions in the operation of the company, as well as for correct long-term analysis of the development of the enterprise itself and thus the quality of the level of services provided by the public enterprise towards the citizens.

Water supply systems in their operation are always regularly connected with sewage systems that are integral part of water supply systems. The water used by the water service users at the same time should be taken away from the place where the water is used. This transformation of used water is carried out in the sanitary facilities where drinking water and other needs of the citizens are simultaneously used, and at the same time the used water is passed to the recipient through the sewage system.

Water-supply systems are generally composed of the following hydro-technical facilities without which there is virtually no water supply system.

1. Water source for water supply. Underground or overhead sources. (Wells, hills, rivers).
2. Pumped stations, which provide the necessary pressure in the supply pipelines, the drinking water to be distributed to all covered and registered water users.
3. Water treatment plants for the treatment of drinking water or only systems for disinfection of drinking water.
4. Pumping pipelines that distribute water from the source to the water tanks and at the same time distribute drinking water to the water supply network.

5. Water tanks. These facilities have the role of storing water and doing a daily leveling of water needs in populated areas. According to their location, they can be reservoirs in front of a populated area, reservoirs outside the settlement, as well as a combination of the two previous cases.
6. Secondary water supply network that distributes drinking water to all consumers in the consumer area.
7. Water supply network facilities. Closures, air valves, exhaust valves, firefighting hydrants, pressure regulators, water gauges.

All of these elements that are listed are a typical water supply system that needs to respond to the needs of the population that is being supplied by the system.

1. Period from 1907 to 1918 This is the period when the first well was built beside the river Vardar, a pumped diesel station and the first reservoir on the top of Skopje Fortress. During this period, the old water supply system of the City of Skopje, which supplied drinking water from the famous Aqueduct, was no longer used, since in 1915, as a consequence of the military actions, the Aqueduct was no longer in operation. During this period the water supply system of the City of Skopje developed exclusively on the left side of the river Vardar.
2. Period from 1918 to 1945 This is a period when the new water supply of the City of Skopje is being put into use with water, which is the source of Rasche. From 1936 to 1938, the first substrate Rasche was built with a diameter of 400 mm from cast iron pipes and a new reservoir in the Skopje Fortress. Also in this period the water supply network is spreading on the right bank of the river Vardar.
3. Period from 1945 to 1963 This is a period when the water supply system is expanding rapidly and new pipelines are being built especially for the new settlements Avtokomanda, Michiru and Prolet.
4. Period from 1963 to the present. This is a period when the water supply system is experiencing expansion and new water intakes are being built. In 1964, the Rashte 1 cassava, in 1982, the rashce 2 cassava, in 1986, the Nerazi boulevard with 4 wells and in 1992, the well-known Nerezi region with 3 wells. During this period, many new pumping stations and tanks are being built and the length of the water supply network reaches a length of $L = 1330$ km.

For this development of the city of Skopje, that is, for the development of the Skopje water supply system, the most important are the sources of clean drinking water without which the City of Skopje could never be developed and expanded.

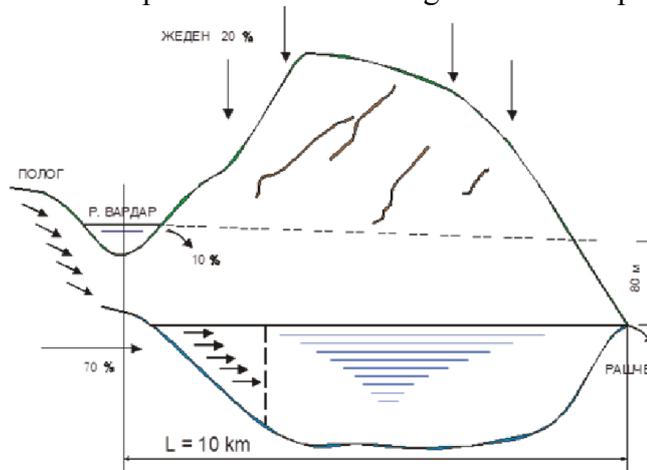
The main and unique sources of clean drinking water for the city of Skopje are the spring area of Rasce, the Rasche 1 and the Rashte 2 cascade, and the Neresi-Lepenec well with a total of 7 tubular wells. [6].

The soda of the water sources of the City of Skopje is given in the following review:

1. Rasche 1
 - $Q_{sr}/god = 3.09$ (m³/sec).
 - $Q_{min}/god = 2.30$ (m³/sec).
 - $Q_{max}/god = 5.12$ (m³/sec).
2. Rasche 2
 - $Q_{sr}/god = 0.818$ (m³/sec).
 - $Q_{min}/god = 0.635$ (m³/sec).
 - $Q_{max}/god = 1.190$ (m³/sec).
3. Total quantities of water from the two basins
 - $Q_{sr}/god = 4.15$ (m³/sec).
 - $Q_{min}/god = 2.96$ (m³/sec).
 - $Q_{max}/god = 7.02$ (m³/sec).

These quantities of water give high reliability in the stable water supply of the city of Skopje, without the danger of possible restrictions on water in individual parts of the city.

Figure 1. Schematic presentation of feeding water at the spring Rasche

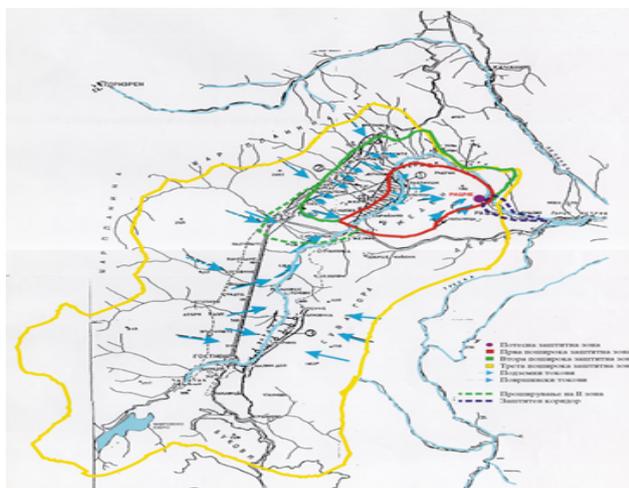


Source: Protecting the Source Raspberry from pollution [1]

Figure 1 gives a schematic representation of the feeding of the underground aquifer to the source Rasche. [1].

For the protection of groundwater that flows to the source Rasche from pollution, three protective zones are defined that provide a high degree of safe protection of drinking water for the city of Skopje. Figure 2 shows the schematic representation of the coverage of the protective zones at the source Rasche.

Figure 2. Schematic representation of the coverage of the protective zones at the Rasche spring



Source: Protecting the Source Raspberry from pollution [1]

As spare quantities of water that can be immediately put into the water supply system of Skopje are the wells Nerezi-Lepenec with the following fruits:

1. Draw well Nerezi
 - Б1=135 (l/sec).
 - Б2=230 (l/sec).
 - Б3=230 (l/sec).
 - Б4=135 (l/sec).

2. Draw well Nerezi
 - $3 \cdot 230 = 690$ (l/sec).

The total amount of water that is obtained from the wells is $730 + 690 = 1420$ (l/sec) or $Q = 1.42$ (m³/sec). All these quantities of water provide enough water supply for the city of Skopje with clean and healthy drinking water.

The annual capacity of the source Rasche allows water production up to 150,000,000 (m³ / year), [1], which practically covers all water needs for the population and for the economy. The waters from the wells NereziLepenec are used only when needed when the water consumption is increased by 20-25% of the average amount of water that is spent in the water supply system of the city of Skopje.

Table 1. Produced and invoiced water in the Skopje water supply system

Year	Production of water	Invoiced households	Invoiced - property	Invoiced water (m ³)
1993	84.341.840	23.167.417	18.449.037	41.616.454
1994	83.498.506	26.028.502	18.226.269	44.254.771
1995	83.919.338	24.546.153	16.911.684	41.457.837
1996	89.247.164	24.976.242	16.531.106	41.507.348
1997	87.032.828	24.820.683	16.721.556	41.542.239
1998	86.050.867	26.645.323	16.894.935	43.540.258
1999	87.457.010	27.874.913	16.670.655	44.545.568
2000	90.844.370	28.733.934	16.707.760	45.441.694
2001	89.238.224	29.590.247	15.336.153	44.926.400
2002	94.671.785	29.070.237	15.172.964	44.243.201
2003	100.740.677	30.198.013	14.072.031	44.270.044
2004	99.234.707	29.356.319	13.225.445	42.581.764
2005	97.804.992	28.988.494	12.771.561	41.760.055
2006	98.800.832	29.193.511	12.195.451	41.388.962
2007	97.515.677	28.552.632	11.242.323	39.794.955
2008	95.618.935	27.758.052	10.414.680	38.172.732
2009	94.419.410	27.313.252	10.302.029	37.615.281
2010	102.812.616	27.670.870	9.939.755	37.610.625
2011	101.280.847	27.717.637	9.683.159	37.400.796
2012	103.343.837	27.302.819	9.584.720	36.887.539
2013	102.700.170	27.151.494	9.017.416	36.168.910
2014	100.467.113	27.278.166	8.586.233	35.864.399
2015	102.076.381	29.677.357	9.711.365	39.388.722
2016	103.377.070	31.806.376	9.330.090	41.136.869
2017	107.263.501	30.048.650	9.940.493	39.989.143
2018	103.670.229	28.815.209	9.613.033	38.428.242
Secondary	95.670.343	27.854.713	12.971.227	40.921.863

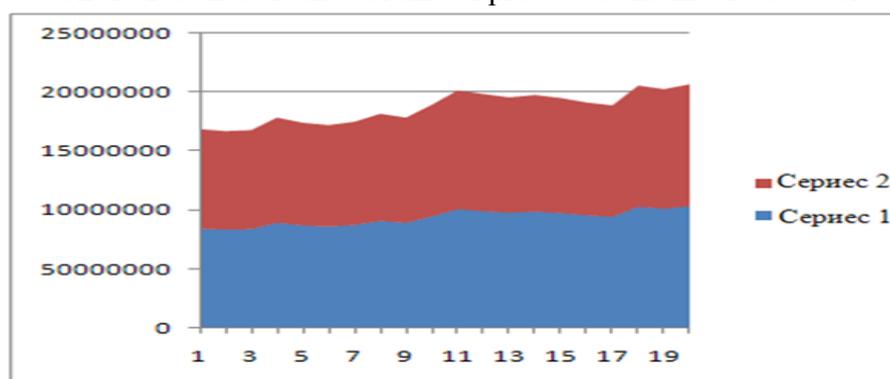
Source: The author under r. 2 until 2014, and from 2015 to 2018 the data were taken by Public company Water and Sewerage Skopje [2]

Table 1. gives the annual production of water and water consumption in the City of Skopje. From this table you can see some characteristic data that will be used in further analysis.

Bearing in mind that the annual production of water ranges far below the maximum possibilities of the spring Rasche, it follows from Table 1. that the spring waters from Rashece will continue to be the bearers of the water supply of the City of Skopje without the possibility of their replacement , with additional water from the wells Nerezi Lepenec in periods of bad hydrological conditions, ie the appearance of drought years.

Chart 1.gives the distribution of the volume of water and invoiced water in the Skopje water supply system.

Chart 1. Schedule the volume of produced and invoiced water



Source: The author under r. 2 until 2014, and from 2015 to 2018 the data were taken by Public company Water and Sewerage Skopje [3]

Table 2. Water Supply Standards

Year	Water production	Invoiced households	Invoiced economy	Qo1	Qo2	Qo3	Qo4
1993	84.341.840	23.167.417	18.449.037	498,08	245,77	136,82	108,95
1994	83.498.506	26.028.502	18.226.269	488,15	258,73	152,17	106,56
1995	83.919.338	24.546.153	16.911.684	486,61	240,4	142,33	98,063
1996	89.247.164	24.976.242	16.531.106	536,47	249,5	150,13	99,369
1997	87.032.828	24.820.683	16.721.556	497,71	237,56	141,94	95,624
1998	86.050.867	26.645.323	16.894.935	488,92	247,39	151,39	95,993
1999	87.457.010	27.874.913	16.670.655	494,13	251,68	157,49	94,19
2000	90.844.370	28.733.934	16.707.760	505,62	252,92	159,93	92,991
2001	89.238.224	29.590.247	15.336.153	489,38	246,38	162,27	84,103
2002	94.671.785	29.070.237	15.172.964	511,66	239,12	157,11	82,003
2003	100.740.677	30.198.013	14.072.031	543,45	238,49	162,58	75,913
2004	99.234.707	29.356.319	13.225.445	534,34	229,28	158,07	71,213
2005	97.804.992	28.988.494	12.771.561	515,54	220,12	152,80	67,32
2006	98.800.832	29.193.511	12.195.451	518,37	217,15	153,17	63,985
2007	97.515.677	28.552.632	11.242.323	509,40	207,88	149,15	58,728
2008	95.618.935	27.758.052	10.414.680	497,36	198,55	144,38	54,172
2009	94.419.410	27.313.252	10.302.029	488,96	194,79	141,44	53,35
2010	102.812.616	27.670.870	9.939.755	530,02	193,89	142,65	51,242
2011	101.280.847	27.717.637	9.683.159	519,78	191,94	142,25	49,69
2012	103.343.837	27.302.819	9.584.720	556,78	188,03	139,17	48,85
2013	102.700.170	27.151.494	9.017.416	520,90	183,45	137,71	45,73
2014	100.467.113	27.278.166	8.586.233	507,04	181,00	137,67	43,33
2015	102.076.381	29.677.357	9.711.365	508,48	196,21	147,83	48,38
2016	103.377.070	31.806.376	9.330.090	493,81	196,50	151,93	44,60
2017	107.263.501	30.048.650	9.940.493	475,48	177,27	133,20	44,10
2018	103.670.229	28.815.209	9.613.033	443,79	164,5	123,35	41,15
Secondary	95.670.343	27.854.713	12.971.227	510,67	219,75	148,85	70,91

Source: The author under r. 2 until 2014, and from 2015 to 2018 the data were taken by Public company Water and Sewerage Skopje [2-3].

Table 2. gives an overview of the values of the water supply norms obtained as a product of the annual volumes of produced and invoiced volumes of water and the number of water users that has

been increasing over the years.

The following water supply norms can be defined from Table 2.

1. Water supply norm according to total produced water, Qo1
2. Water supply norm according to total invoiced water, Qo2
3. Water supply norm according to invoiced household water, Qo3
4. Water supply standard according to invoiced water from the economy, Qo4

From Table 2. it can be immediately concluded that the value of the Household Supply Chain is constant over the time series of 26 years, while the Water Supply Standard for the Economy has a constant decline as the number of economic entities in the City of Skopje decreases, water consumption for the economy. The increased production of water from year to year does not improve the water supply in the city of Skopje, but on the contrary creates large water losses that are a problem in the regular operation of the water supply system. Table 3. gives an overview of the increase in water losses as a result of increased water production in the system.

Table 3. Percentages of water loss in the supply system

Year	Produced water (m ³)	Invoiced water (m ³)	Lost water (m ³)	Qo1 in total	Qo2 necessary	Losses P %
1993	84.341.840	41.616.454	42.725.386	498.08	245.77	50.66
1994	83.498.506	44.254.771	39.243.735	488.15	258.73	46.99
1995	83.919.338	41.457.837	42.461.501	486.61	240.40	50.60
1996	89.247.164	41.507.348	47.739.816	536.47	249.50	53.49
1997	87.032.828	41.542.239	45.490.589	497.71	237.56	52.27
1998	86.050.867	43.540.258	42.510.609	488.92	247.39	49.40
1999	87.457.010	44.545.568	42.911.442	494.13	251.68	49.06
2000	90.844.370	45.441.694	45.402.676	505.62	252.92	49.97
2001	89.238.224	44.926.400	44.311.824	489.38	246.38	49.66
2002	94.671.785	44.243.201	50.428.584	511.66	239.12	53.27
2003	100.740.677	44.270.044	56.470.633	543.45	238.49	53.06
2004	99.234.707	42.581.764	56.652.943	534.34	229.28	57.09
2005	97.804.992	41.760.055	56.044.937	515.54	220.12	57.30
2006	98.800.832	41.388.962	57.411.870	518.37	217.15	58.10
2007	97.515.677	39.794.955	57.720.722	509.40	207.88	59.19
2008	95.618.935	38.172.732	57.446.203	497.36	198.55	60.01
2009	94.419.410	37.615.281	56.804.129	488.96	194.79	60.16
2010	102.812.616	37.610.625	65.201.991	530.02	193.89	63.42
2011	101.280.847	37.400.796	63.880.051	519.78	191.94	63.07
2012	103.343.837	36.887.539	66.456.298	526.78	188.03	64.31
2013	102.700.170	36.168.910	66.531.260	520.40	183.45	64.78
2014	100.467.113	35.864.399	64.602.714	507.04	181.0	64.30
2015	102.076.381	39.388.722	62.687.689	508.48	196.21	61.41
2016	103.377.070	41.136.869	62.240.201	493.81	196.50	60.21
2017	107.263.501	39.989.143	67.274.358	475.48	177.27	62.72
2018	103.670.229	38.428.242	65.241.987	443.79	164.5	62.93
Secondary	95.670.343	40.825.940	54.484.260	510.67	219.75	56.95

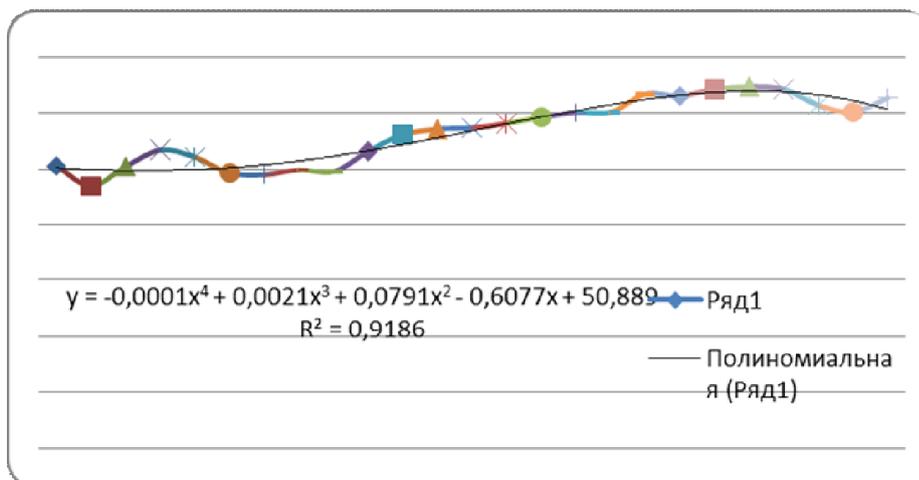
Source: The author under r. 2 until 2014, and from 2015 to 2018 the data were taken by Public company Water and Sewerage Skopje [2].

Figure 3, gives a schematic diagram of the branching of the water supply network in the Skopje water supply system, in order to develop a visual representation of the complex system in question.

The average daily water consumption is $Q=3401.3$ (l/sec), ie the daily volume of water supplied is $W=293.872,6$ (m³/day). This average quantity of water is higher by 12.97% of the minimum value of the spring Rasche from $Q = 2.96$ (m³/sec). If the daily consumption is compared with the average daily yield of the source Rasche from $Q = 4150$ (l/sec) then the average amount of

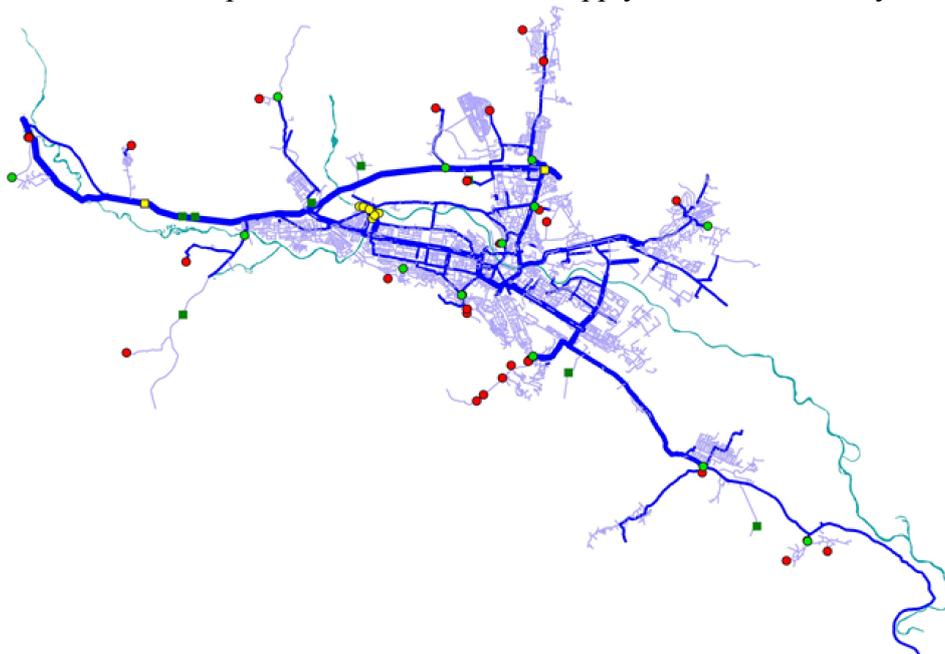
water consumed in the City of Skopje is 18.04% lower than the average daily yield of the spring Rasche.

Chart 2. Mathematical dependence of water losses



Source: The graph gives the mathematical dependence of water losses in the city water supply system[2]

Figure 3. Schematic representation of the water supply network of the city of Skopje



Source: Impact of the Water supply norm in reducing the water losses in the water supply networks Skopje 2015[4]

This indicates the need for rational use and wastage of spring waters, especially if it is taken into account that the actual amounts (invoiced) of water are average $W = 111,851.90$ (m³/day) or $Q = 1294.58$ (l/sec). This is a daily amount of water consumed, which is 61.94% less than the daily average distributed water quantity in the system. This ratio, ie the percentage of the difference between the consumed and distilled water is almost equal to the percentage of water losses in the water supply system of the city of Skopje for the analyzed time series of 26 years. [6].

From the previous calculations it can be concluded that the only way to preserve the high degree of confidentiality of the Skopje water supply system is to reduce the large water production at annual level, which over the last ten years exceeds 100,000,000 (m³/year). These large quantities are unavailable and unsustainable for a longer period of time, especially taking into account the following facts. [7]

1. The projections for increasing the number of inhabitants in the city of Skopje have long overcome the most optimistic predictions, yet the increased number of inhabitants does not

cause problems in the regular water supply. The number of inhabitants by 2020 was projected to increase to 640,000 inhabitants, but the number of inhabitants in the City of Skopje in 2015 was 811,045. According to the records of Public company Water and Sewerage Skopje Skopje, more than 703,000 residents used water services. In line with the projections for the daily water consumption in Skopje prepared in 2000, it was assumed that in 2020 the total water consumption would be $Q = 5.5 \text{ (m}^3\text{/sec)}$, while the total real needs of water without loss of water in 2018 $Q = 1.29 \text{ (m}^3\text{/sec)}$, and according to the total production of water, the demand for water amounted to $Q = 3.29 \text{ (m}^3\text{/sec)}$.

2. Economic or industrial facilities that were active until 1990 are largely out of the question, and therefore the water supply for industrial processes has been reduced considerably. Of the 14 large factories on the territory of the city of Skopje that once spent up to $Q = 544.56 \text{ (l/sec)}$, there are now only 5 active factories that consume a reduced amount of water. This is a decrease in industrial capacities by 64.28%.
3. The new industrial plants are being built in industrial zones that are not connected to the water supply system of the city of Skopje. Regardless of the increased capacity of the new industrial plants, the city's water supply capacities are not burdened with new quantities of water, as new facilities are not connected to the existing water supply system at all.
4. The megalomaniac projects that were prepared in the past as an alternative and supplementing the quantities of water in the Skopje water supply system for the increased number of inhabitants and the increased industrial capacities have not been realized at all. The main projects that were to be realized are.
 - The Kadina Reka-Paligrad hydropower plant from which $Q = 1.8 \text{ (m}^3\text{/sec)}$ should be used, of which $Q = 0.8 \text{ (m}^3\text{/sec)}$ for the population and $Q = 1.0 \text{ (m}^3\text{/sec)}$ for industrial facilities primarily for OHIS and Working Unit Skopje.
 - Accumulation from the accumulation of Matka II, ie Sveta Petka with $Q = 5.0 \text{ (m}^3\text{/sec)}$ along with a pipeline known as the Southern Canal is also not realized.
 - The construction of 40 wells in the Skopje valley that would provide technical water for greenery and light industry is also not realized.
 - Efforts by the Vardar River to provide technical water for greenery and light industry are also not realized.

Constant water capacities in the Skopje water supply system are provided in the 4th development period of the City of Skopje after the 1963 earthquake, when two steel pipelines with a profile of 1600 mm were built, and large water intakes such as Kaptazata Rasce 1 and Rasce 2, together with the well-known Lepenec Nerezi.

The main problem that occurs in the estimates of water consumption in the City of Skopje is the excessive value of the water supply norm which, according to all previous calculations, is taken to be $Q_0 = 500 \text{ (l/day/h)}$. From Tables 1,2 and 3 it was stated that the real needs of water for households and businesses total $Q_0 = 220 \text{ (l/day/h)}$, of which only for water supply of population $Q_0 = 150 \text{ (l/day/h)}$, and needs for the economy are $Q = 70 \text{ (l/day/h)}$ [4].

If the new water supply capacities (pumping stations, pipelines and tanks) are started to be dimensioned according to the actual water supply norms, then conditions will be provided for drastically reducing the large annual production of water, and if the process for digital monitoring of work is also fully started of the water supply system through the SCADA system, then we can expect a complete revitalization of the Skopje water supply system and an extension of its service life for a longer period.

Certainly, at the end of the rationalization of water consumption, measures need to be taken to increase the utilization of technical water through new wells that will be used to flood green areas in the city, as well as for the technological processes in the light industry.

Regarding the change in the operating rules of the sewage, it should be emphasized that the Skopje sewerage system is separated ie divided into faecal and atmospheric sewers.

Fecal sewerage covers the City of Skopje with 80%, which means that more engagement in the part of the construction of the fecal sewer is needed, which should be 100% built and fully monitor

the development of the water supply network in the city. The new operational rules should be mandatory in the direction of equal access to development both on the water network and to the development of the sewer network

The atmospheric sewage system covers only 35% of the territory of the city of Skopje, which does not cover the basic standards for protection of the flooding of urban areas from the rainwater. The new operational rules must necessarily take into account climate change, which should find its reflection in the new input parameters for the design of new atmospheric lines.

The Skopje water supply system, as one of the oldest organized water supply systems in the territory of Northern Macedonia, should at all costs undergo substantial changes in the existing operational rules for managing water resources at its disposal. The need for the change in the operational rules is perceived in the fact that the Skopje water supply system has a large water production that is unjustified and unnecessary, and on the other hand the system faces a large percentage of water losses, where in the last ten years the percentage of losses is higher of 60%. The following conclusions can be highlighted as concrete conclusions from the analysis carried out.

1. The percentage of total invoiced water for households and businesses is only 43.05% as the average value of the time series of 26 years. This percentage of invoiced water annually is small and does not meet the criteria for cost-effective operation of the water supply system.

2. The percentage of invoiced water for households and the economy in the last ten years when an increased number of inhabitants in the City of Skopje has been registered is 38%, although in this period water production exceeds 100,000,000 (m³/year) per year. This indicates a bad organization in the operation and many failures in the current operation of the water supply system operator.

3. The percentage of losses in water in the system is 62.48%, which is a very high percentage of losses. This high level of water loss is problematic in the optimal functioning of the system.

4. It is necessary to redefine the Water Supply Standards from the current total $Q_0 = 500$ (l/day/h), to the total water supply standard of $Q_0 = 220$ (l/day/h), of which the water supply norm for households $Q_0 = 150$ (l/day/h) and the water supply norm for the economy $Q_0 = 70$ (l/day/h).

5. To achieve these water supply standards, a complete automation of the system is needed with the aim of controlled water production and controlled water distribution.

6. Introducing new measurement regulatory equipment that will directly enable rational production and rational flow of water resources..

7. The sewage system of the City of Skopje should monitor the development of the water system and create opportunities for efficient drainage of waste water, communal wastewater and rainwater.

All these conclusions and recommendations should find a suitable place in the application of the new Operating Rules in the operation of existing hydro systems for water supply and drainage of municipal wastewater. Only by periphering of new methods and techniques in operational management can the expected results in the operation of communal hydrosystems be achieved.

REFERENCES

- [1] Elaborate on the protection of the Source Rashece from pollution Skopje 1990.
- [2] Stojan Srboski, Production, consumption and water losses in Skopje water supply system, Macedonian committee for large dams Struga 2014.
- [3] Stojan Srbinoski, Water supply norm Q_0 (l /day/h) in Skopje water supply system, Struga 2014.
- [4] Stojan Srboski, Impact of Water Supply Norm in Reduction water losses in the water supply networks Skopje 2015.
- [5] Strategy for development of JW Water and Sewerage Skopje for the period 2012-2042 year, Skopje 2012.
- [6] GUP of the City of Skopje-Communal Systems and Infrastructure Skopje February 1999.
- [7] General Urban Plan of the City of Skopje Communal Systems and Infrastructureadditional Skopje May 2000.

WATER PURIFICATION FROM PETROLEUM AND ENGINE OIL BY CARBON ADSORBENTS FROM SECONDARY RAW MATERIALS

Nistratov A.V., Klushin V.N., Rodina D.A.

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

alvinist@muctr.ru

In natural and wastewater treatment processes, the greatest difficulties are caused by the removal of persistent organic pollutants, in particular, petroleum and its products. These contaminants, getting into hydrosphere with rain and melt water, at accidents of pipelines, oil tankers or discharge of industrial wastewater, sharply disturb physical and chemical indicators of water quality. Their danger is characterized by volume of petroleum spills in Russia from 18 to 23 million tons / year [1] with the maximum allowable concentration in reservoirs of drinking and household water supply of 0.3 mg / dm³ [2]. The task of deep water purification from them can be solved by several methods, the most frequently used being adsorption. The trademarks of clarifying activated carbons OU-A, BAU, DAK, AG-3, KAD, UPK-O [3] used for water purification in Russia are rather effective (they provide 95-97.5% water purification from engine oil [4]), but expensive. For this reason, the development and use of cheaper adsorbents from secondary materials is of practical interest.

The way of producing carbon adsorbents based on wood, peat, coal and polymer waste (PE, PP, PET, PVC) is shown in [5]. The essence of this method is joint pyrolysis of components of the raw material, during which formation of primary pores and deposition of pyrolytic carbon in them take place. Indicators of porous structure of the adsorbents obtained (Table 1) show the prevalence of micropores, corresponding to adsorption of vapor water and benzene.

Table 1. Evaluation of porous structure of the studied adsorbents

Adsorbent	Volume of pores (cm ³ /g) sorbing vapors			Methylene blue activity, mg/g
	H ₂ O	C ₆ H ₆	CCl ₄	
Initial pine wood	0.152	0.032	0.014	-
Carb. wood + PP	0.361	0.523	0.025	50.2
Initial peat	0.077	0.114	0.011	-
Carb. peat + PET	0.052	0.261	0.075	40.7
Carb. coal + PET	0.029	0.033	0.027	23.4
Activated carbon OU-B	0.209	0.263	0.126	178

Tests on purification of technical water from petroleum from a deposit of the Udmurt Republic (Russia) and mixed used motor oil were realized in two versions. The first – removal of a film of impurities from surface of water - was carried out at the addition of 0.5 ml of pollutant and 0.25 g of adsorbent to 50 ml of tap water (Fig. 1). Using pine sawdust and obtained from it adsorbent, the advantage of the latter can be seen both in speed (30 min) and in completeness of purifying (1 week). Similar results are shown by adsorbents based on peat and coal.

When purifying water from used engine oil under the same conditions (Fig. 2), it is worth noting high rate of contamination adsorption by all samples.

The effectiveness of the studied adsorbents to eliminate concentrated petroleum and oil spills is presented in Table. 2. It differs sharply for samples from different raw materials; the greatest degree of purification and capacity is shown by the adsorbent from carbonized pine sawdust and PP, which has among them a record volume of micropores (Table 1). The capacity of two of the three adsorbents to engine oil exceeds that of industrial activated carbons AG-3 (1 g / g) and BAU (1.2 g / g) [4].

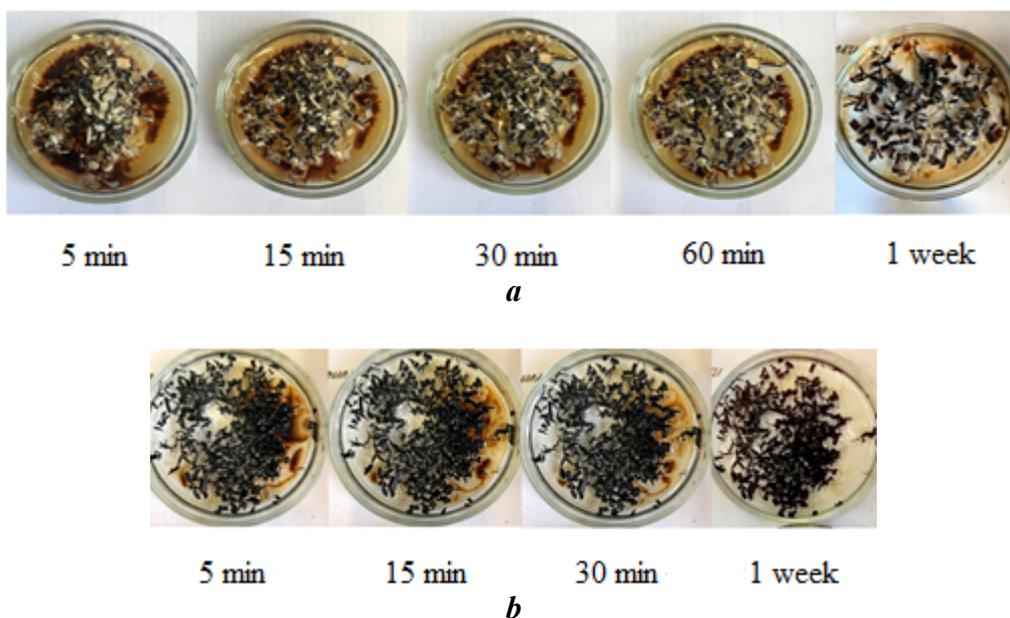


Fig. 1. The kinetics of removing oil film with pine sawdust (a) and adsorbent made of it (b)



Fig. 2. Kinetics of removing engine oil film by adsorbents from secondary raw materials

Table 2. Results of removal of petroleum and oil spills by the studied adsorbents

Contaminant Adsorbent (dose, g/l)	Petroleum		Engine oil	
	Efficiency of purification, %	Adsorbent capacity, g/g	Efficiency of purification, %	Adsorbent capacity, g/g
Carb. wood + PP (1)	84	1,68	74	1,48
Carb. peat + PET (1)	49	0,88	20	0,36
Carb. coal + PET (1)	62	1,24	82	1,64

Oil-saturated adsorbents were regenerated in two ways: a sample of coal - by pyrolysis at 500 °C, sample from wood - by extraction with acetone. The mass loss of the thermo-regenerated adsorbent was 29 %, and the degree of re-purification was 40 %. Adsorbent based on wood after contact with acetone (10 ml to 0.25 g for 1 day) and drying contained residual petroleum (its mass increased by 48 %), and had efficiency of 86,8 % at re-purification. But further accumulation of petroleum occurred after second regeneration and resulted in decrease of efficiency to 36 %. Therefore extraction makes it possible to use it twice for removal of film contamination.

The second version of tests involves deep purification of water from emulsified and dissolved petroleum and engine oil at concentration of about 25 mg / l, peculiar to residual contamination. To do this, the fixed dose of adsorbent was mixed with 0.25-0.5 l of polluted water for half an hour and filtered; the analysis of hydrocarbons in purified water was carried out by extraction-photometric method with detection in the UV range (315 nm).

Table 3. Results of deep water purification from petroleum and oil by the studied adsorbents

Contaminant Adsorbent (dose, g/l)	Petroleum		Engine oil	
	Efficiency of purification, %	Adsorbent capacity, g/g	Efficiency of purification, %	Adsorbent capacity, g/g
Carb. wood + PP (1)	97.2	23.3	95.3	26.6
Carb. peat + PET (1)	89.1	26.7	95.6	26.8
Carb. coal + PET (1)	95.8	26.8	95.8	23.0
Activated carbon OU-B	65.5	17.0	93.1	26.1

A strong influence of thickness of petroleum film in a contact vessel on the process efficiency was also established: when it rising from 7,7 to 81,5 μm , the degree of purification with adsorbent from wood and PP increases from 48 to 93 %.

Comparison of effectiveness of the tested adsorbents in above described conditions proves that the samples based on secondary raw materials provide degree of purification from petroleum > 89 % at dose of 1 g / l, and from oil – over 95 %, while industrial activated carbon OU-B despite better indicators of porous structure gives in to them. Increasing the dose of adsorbents to 5 g / l does not lead to grow in degree of purification under these conditions.

Thus, among the materials studied, carbonized samples from wood, coal and polymeric waste provide both effective removal of oil films from water surface with the possibility of their single regeneration, and its deep purification, surpassing relatively expensive activated carbon.

REFERENCES

- [1] Strakhovaniye i upravleniye riskami. Problemy i perspektivy. Monografiya. Red. S.A. Belozerova, N.P. Kuznetsovoy. – OOO «Prospekt», 2016 g. – 521 p.
- [2] GN 2.1.5.1315-03 s izmeneniyami GN 2.1.5.2280-07 i SanPiN 2.1.5.980-00 URL: <http://docs.cntd.ru/document/901862249> (reference date 30.05.2019).
- [3] Mukhin V.M., Klushin V.N. Proizvodstvo i primeneniye uglerodnykh adsorbentov: ucheb. posobiye. M.: Rossiyskiy khimiko-tehnologicheskii universitet im. D. I. Mendeleyeva, 2012. 308 p.
- [4] Perederiy M.A., Kurakov YU.I., Malikov I.N., Molchanov S.V. Sorbtsiya nefteproduktov uglerodnymi sorbentami. Khimiya tverdogo topliva. 2009. № 5. PP. 42–46.
- [5] Nistratov A.V., Klushin V.N. Razrabotka osnov tekhnologii aktivnykh ugley na osnove otkhodov polimerov i rastitel'nogo syr'ya. Proceedings of XVI International Scientific Conference “Machines. Technologies. Materials 2019”. Borovets, Bulgaria. 13-16.03.2019. V.1, PP. 115-119.

*This work was supported by the Mendeleev University of Chemical Technology of Russia.
Project number 004-2018.*

THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE CERAMIC «HYDROXYAPATITE – MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES»

Rezvanova A.E.^{1,2}, Barabashko M.S.^{2,3}, Ponomarev A.N.²

¹ Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics, Tomsk, Russia

² Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, Tomsk, Russia

³ B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine, Kharkiv, Ukraine
nastyia.rezvanova@mail.ru

Porosity, Vickers hardness and fracture toughness (K_{1C}) of the bioactive composite “hydroxyapatite – multi-walled carbon nanotubes” (HA-MWCNTs) have been studied. HA is a bioactive matrix, and MWCNTs - additives in the composite.

Vickers hardness of polished samples was investigated using a Shimadzu ultramicro-tester DUH-211. The additives of the MWCNTs increase the Vickers hardness of composite ceramics (fig.1) and decrease relative porosity (fig.2). The specific surface area (SBET) of the samples was determined by the method of nitrogen adsorption-desorption using the “SORBTOMETR-M” analyzer (Katakon, Russia).

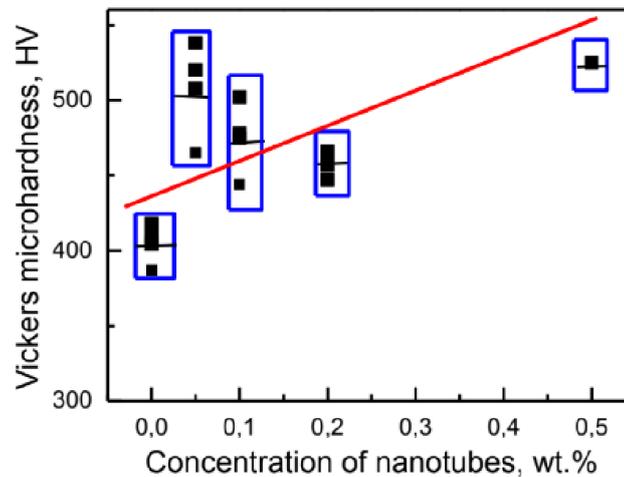


Figure 1. Vickers hardness vs. concentrations of MWCNTs

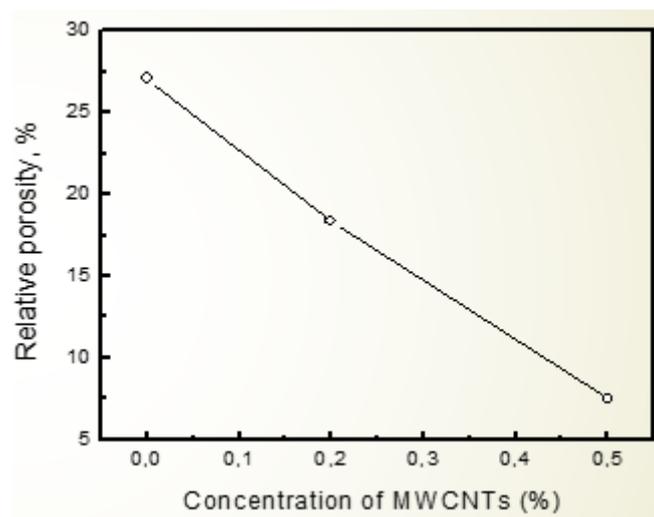


Figure 2. Porosity vs. concentration of MWCNTs

Fracture toughness (K_{1C}) of composite was calculated by the formulas (1) и (2):

$$K_{1c} = 0.071 * H * a^{1/2} * \left(\frac{E}{H}\right)^{2/5} * \left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad \left(\frac{c}{a} \geq 2.5\right) \quad (1)$$

$$K_{1c} = 0.018 * H * a^{1/2} * \left(\frac{c}{a}\right)^{-1/2} * \left(\frac{H}{E}\right)^{-2/5} \quad \left(\frac{c}{a} \leq 2.5\right) \quad (2)$$

where E – Young`s modulus, H – Vickers hardness, c – the length of the radial crack, a – diagonal of pyramid. Coefficient of fracture toughness (K_{1C}) increases with increasing concentrations of MWCNTs.

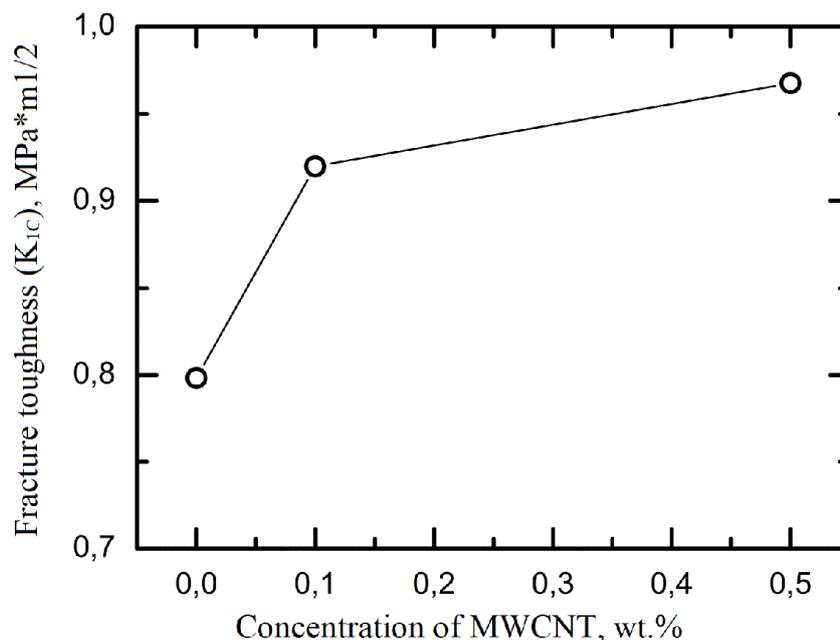


Figure 3. Fracture toughness (K_{1C}) vs. concentration MWCNTs

FUTURE OF TECHNOLOGY OF POLYMERIZATION PRODUCTION (POLYPROPYLENE)

Sonja Ketin, Mitar Lutovac

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.

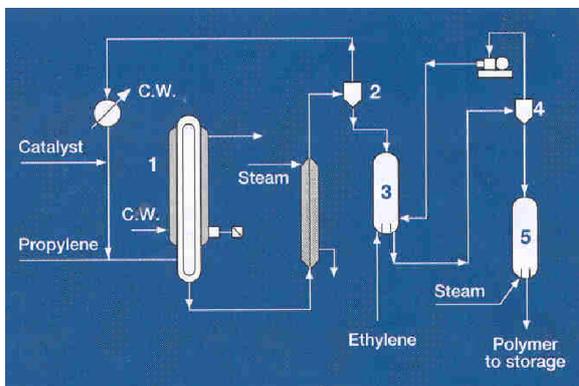
Novoline and Innovene process are similar. Mixer allows a good homogeneity and heat dissipation is performed by condensation of recycled propylene.

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.

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

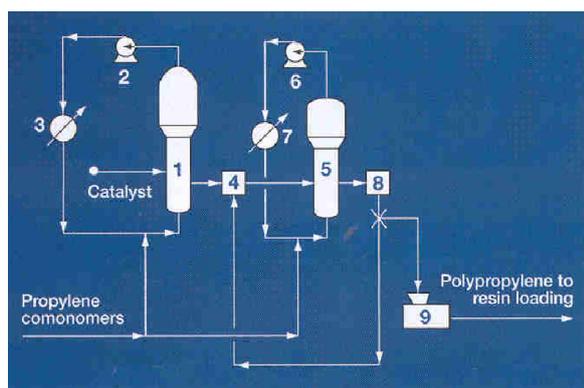
Type and characteristics of the reactor

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, 65⁰C

Catalyst type: The catalyst consists of highly active TiCl₄, an electron donor MgCl₂ 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

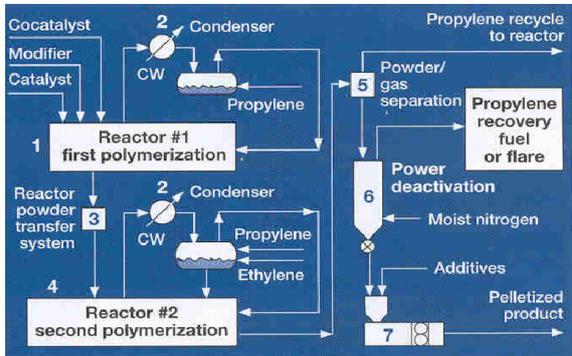
Type and characteristics of the reactor

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, 70⁰C

Catalyst type: The catalyst supplies the licensor in barrels in the form of a suspension in mineral oil. These are the basis of the IV generation catalysts titanium, carrier MgCl₂, 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

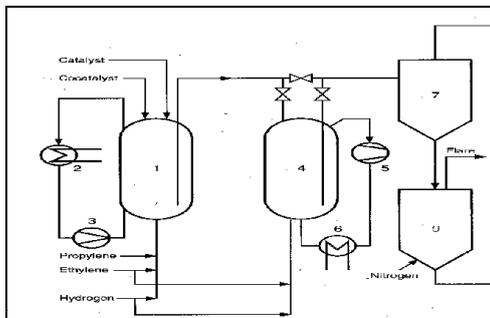
Type and characteristics of the reactor

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, 65⁰C

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

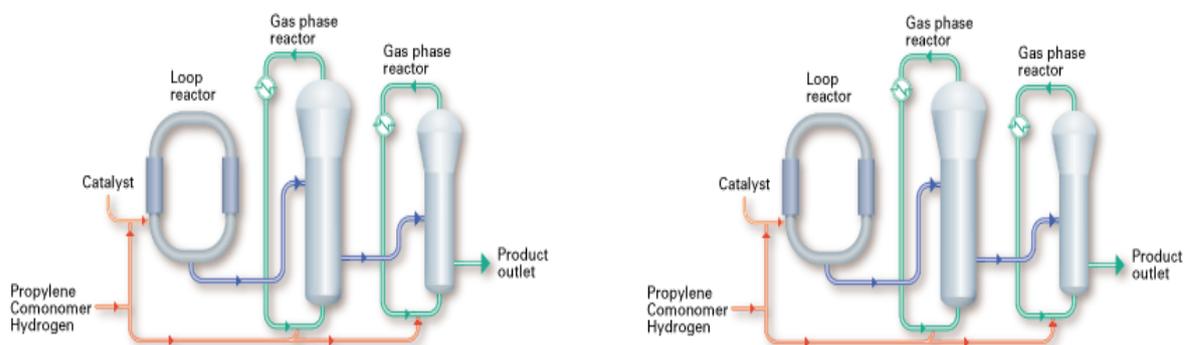
Type and characteristics of the reactor

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, 50-90⁰C

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, 80-90⁰C

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	Petroquimica Morelos SA	Veracruz	RE 100 Mt/y	Mitsui Cheml	MES
Czech Republik	Chemopetrol as	Litvinov	250 Mt/y	BP Amoco	FW
Greece	Hellenic Petroleum SA	Thessaloniki	180 Mt/y	Montell	Tecnimont
Hungary	Tiszai Vegyi Kombinat	Tiszaujvaros	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	Yocheon	2000Mt/g	Mitsui Cheml	Samsung Engg

Source:Hydrocarbon Processing HPI Construction Boxscore, 2002

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.

Figure 1.

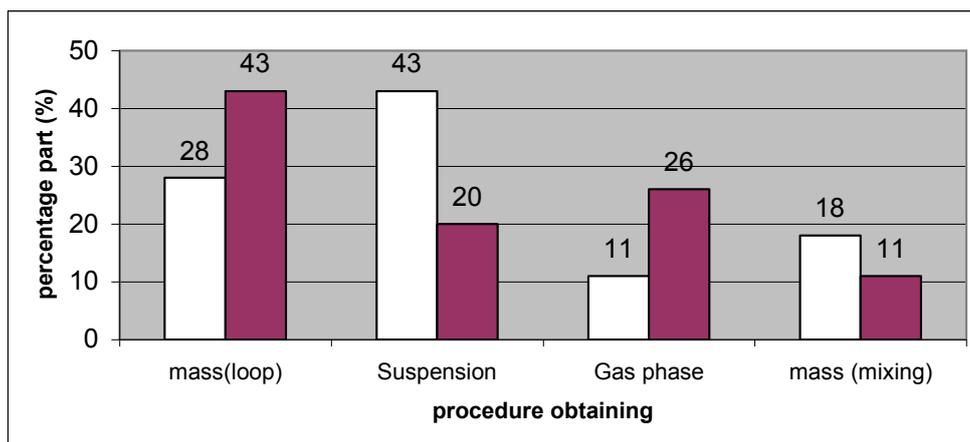


Figure 2.

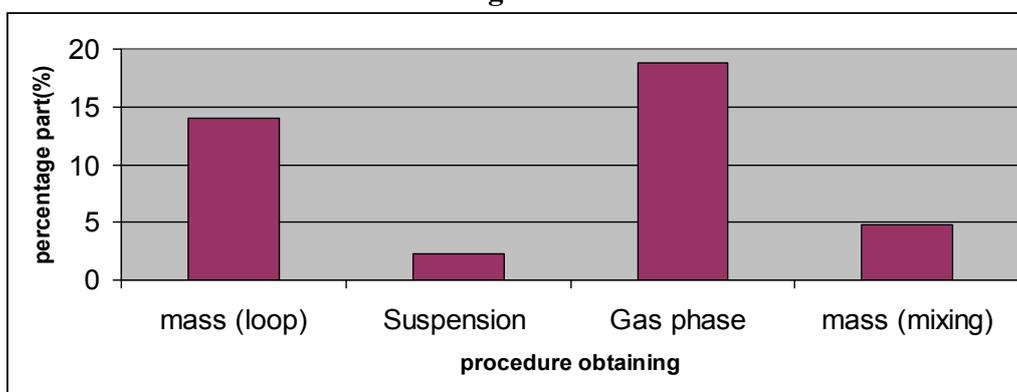
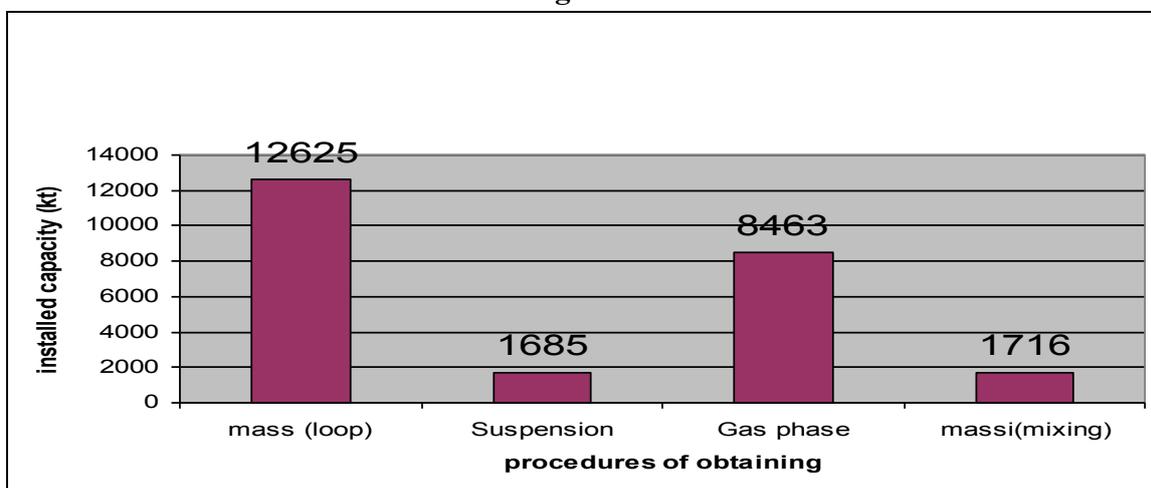


Figure 3.

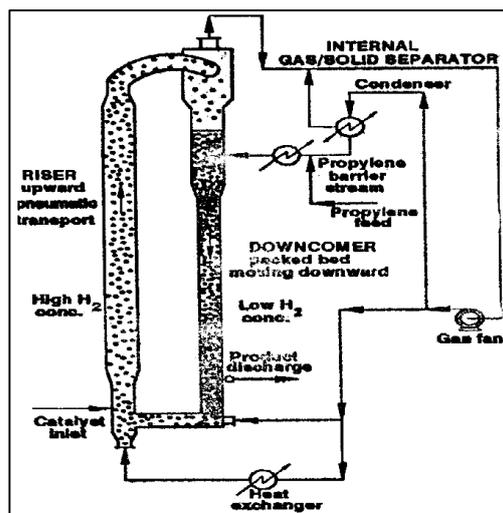


Recently was launched the magazine ("Modern Plastics") that is possible to perform polymerization of propylene by improved process which represents the improved version of Spheripol's process (Figure 4).

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

Figure 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.

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] Ketin S, Biocanin R, (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.
- [7] S.Stefanov. Comparative analysis of the monitoring for the assessment of risk in the complex process system, Master's thesis, 2004, University of Novi Sad, Faculty of Technical Science.
- [8] Stefanov, S. The estimate of chemical accident hazard in the process of high density polyethylene production, Expert's Study, University of Novi Sad, Faculty of Technical Science, 2003.

- [9] S.Stefanov, M.Vojinovic, Miloradov, R. Biocanin, S.Sokolovic, Š.Bancov, Monitoring of industrial pollutants in Oil and Petrochemical industry. 10th International Conference, „Research and Development in Mechanical Industry” RaDMI 2010, Vol 2. p.908-917, Donji Milanovac.
- [10] S.Stefanov, M.Vojinovic, Miloradov, R. Biocanin, S.Sokolovic, Š.Bancov, The best available technologies for the control and reduction of pollution. 10th International Conference “Research and Development in Mechanical Industry” RaDMI 2010, Vol 2. p. 917-927, Donji Milanovac.

FEATURES OF FULLERENOLS AND ENDOFULLERENOLS SELF-ASSEMBLY IN AQUEOUS SOLUTIONS

Suyasova M.V.¹, Sedov V.P.¹, Kuklin A.I.², Kyzyma O. A.^{2,3}, Tropin T.V.², Garamus V.M.⁴

¹B.P.Konstantinov Petersburg Nuclear Physics Institute,
NRC Kurchatov Institute, Gatchina, Russia

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

⁴Helmholtz-Zentrum Geesthacht: Centre for Materials and Coastal Research, Geesthacht, Germany
suyasova_mv@pnpi.nrcki.ru

Biomedical applications of fullerenes (antioxidants, radicals' scavengers, carriers of medical preparations etc.) come from their unique structure and physicochemical properties diversified in derivatives, which designed according to the practical demands and produced by chemical modifications of carbon cages. Recently at PNPI there were synthesized and verified by EXAFS new endofullerenes capturing paramagnetic atoms of 4f-metals (from praseodymium to thulium, atomic numbers $Z = 59-69$) for topic applications as contrast agents in Magneto-Resonance Imaging or carriers of nuclear isotopes. In this regard it was very important to conduct a comprehensive analysis of their water-soluble forms' behaviors in solutions under particular conditions (temperature, concentration, pH-factor) existing in living organisms. Here we presented the results of systematic structural analysis of water-soluble derivatives of fullerenes and endofullerenes in aqueous solutions including diluted, moderate and relatively concentrated systems (content $\sim 0.05-22\%$ wt.) (fig. 1).

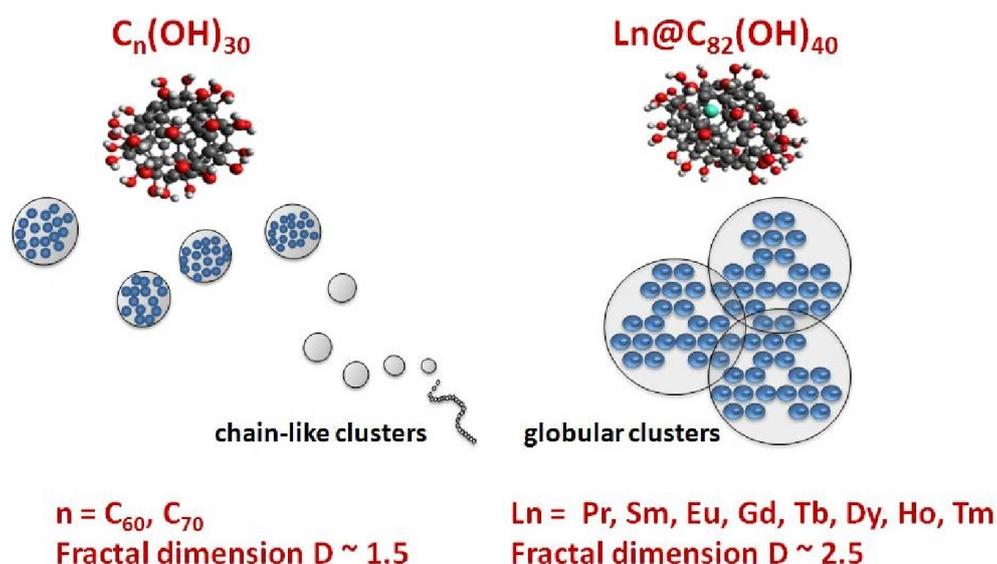


Fig. 1. Differences between fullereneols and endofullereneols self-assembly

Hydroxyl derivatives of fullerenes $C_{60}(OH)_{30}$ and $C_{70}(OH)_{30}$ and endohedral fullerenes with rare earth elements have been studied by small-angle neutron and X-ray scattering, dynamic light scattering as well as by atomic force microscopy. In aqueous solutions their three-level structural

organization was detected as dependent on the concentrations and pH-factor. There were observed various forms of fullerenols and endofullerenols self-assembly that includes tiny molecular groups of molecular size integrated into more extended aggregates and superstructures in the range of $\sim 10^0$ - 10^2 nm (aggregation numbers $\leq 10^4$). The analysis of the influence of external and internal parameters allowed formulating common for fullerenols and endofullerenols physical criteria of their solutions stability. In acidic medium it was detected substantial increase the degree of molecular aggregation for different types of fullerenols, rather while the temperature change makes insignificant effect.

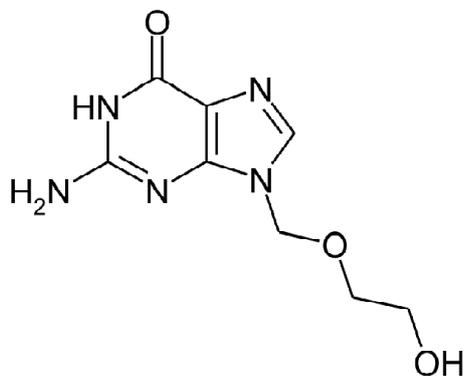
In aqueous media a qualitative difference between empty fullerenols $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$ and endohedral fullerenols is related to the formation of chain-like structures or globular clusters respectively (fig. 1). Due to the presence magnetic atoms in fullerenols and the shifts for these atoms towards carbon walls, the fullerenols get magnetic and electric dipole moments. This induces dipole-dipole interactions which contribute to more densely packing the endofullerenols molecules. Finally, the local structures' hierarchy creates some fractal properties of these molecular ensembles which were analyzed to understand the nature of supramolecular ordering as connected with chemical nature of the encapsulated elements. The obtained structural results possess an undoubted practical importance assuming the prospects of biomedical applications of fullerenes and their water-soluble derivatives.

СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ АЦИКЛОВИРА С КОЛЛОИДНЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ

Акимшева Е. Ю., Власенкова М.И., Долинина Е.С.

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

terrakott37@mail.ru



Традиционные лекарственные формы широко используемого противовирусного вещества ацикловир (АЦ) имеют серьезные недостатки, которые ограничивают его клиническое применение. Это, прежде всего низкая, pH- и дозозависимая растворимость вещества в водной среде, а также малое время полужизни в организме. Биодоступность ацикловира при пероральном введении составляет только 10-30%, что приводит к необходимости введения больших доз препарата для достижения терапевтической концентрации и развитию побочных

эффектов [1]. Все это свидетельствует о необходимости создания новых лекарственных форм АЦ с длительным контролируемым высвобождением.

Многочисленные исследования показывают, что создание систем доставки на основе биологически релевантных частиц является одним из путей преодоления недостатков, выявленных при клиническом применении лекарственных препаратов. Для улучшения фармакологических и потребительских свойств ацикловира предложены циклодекстрины, везикулярные частицы (липосомы, ниосомы, этосомы), различного рода полимерные частицы и пр. [2,3]. Однако системы доставки из таких «мягких» материалов склонны к деструкции под действием факторов окружающей среды (механического, температурного воздействия, атак энзимов и микробов и т.д.). В отличие от «мягких» материалов коллоидный диоксид кремния, являясь биodeградируемым, биосовместимым, нетоксичным материалом, отличается устойчивостью к действию энзимов и микробов, к температурным

воздействиям, механической прочностью. Он является безопасной пищевой добавкой [4], что особенно важно для создания новых лекарственных форм, вводимых перорально. Тем не менее, работы по разработке новых лекарственных форм ацикловира на основе коллоидного диоксида кремния весьма редки.

Цель данной работы заключалась в разработке условий синтеза композитов АЦ с диоксидом кремния и исследовании их физико-химических свойств, а также кинетики и механизмов высвобождения лекарственного вещества из этих композитов *in vitro*. Композиты были получены золь-гель методом с использованием прекурсоров различной природы: тетраэтоксисилана $(C_2H_5O)_4Si$ (ТЭОС) и метасиликата натрия (жидкое стекло) ($Na_2O \sim 10.6\%$, $SiO_2 \sim 26.5\%$) (МС). Формирование композитов происходило при pH 7.0 и 12.0. Кроме того, в каждом случае были получены композиты с большим и малым содержанием АЦ.

Образование композитов подтверждено ИК-Фурье спектрами. Средний размер частиц композитов в суспензии, а также дзета-потенциалы частиц были измерены методом динамического рассеяния света. Исследования методом ДСК позволили определить фазовое состояние инкапсулированного АЦ. Получены кинетические профили высвобождения АЦ из синтезированных композитов в среды с pH 1.6 и 7.4. Определены величины эффекта выброса, времена выброса, максимальные количества высвободившегося АЦ за несколько суток. Для определения кинетического закона высвобождения, механизма процесса и констант скорости экспериментальные профили высвобождения после эффекта выброса были описаны различными кинетическими моделями: моделями нулевого (1) и первого порядка (2), моделью Хиксона-Кроувелла (3), моделью Корсмейера-Пеппаса (4) [5]:

$$Q_t = Q_0 + k_0 t \quad (1)$$

$$Q_t = Q e^{-k_1 t} \quad (2)$$

$$Q_0^{1/3} - Q_t^{1/3} = k_{Х-К} t \quad (3)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k t^n \quad \left(\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.6 \right) \quad (4)$$

где Q_0 , Q_t – начальное содержание АЦ в растворе и количество высвободившегося АЦ за время t ; k_0 , k_1 , $k_{Х-К}$, k – кинетические константы моделей нулевого, первого порядка, Хиксона-Кроувелла, Корсмейера-Пеппаса; M_t , M_∞ – кумулятивное количество высвободившегося вещества за время t и общее количество высвободившегося АЦ; n – диффузионная экспонента в модели Корсмейера-Пеппаса, которая указывает на механизм высвобождения.

Сравнительный анализ полученных данных позволил установить закономерности влияния условий золь-гель синтеза (природы прекурсора, pH среды синтеза, количества АЦ в композитах), а также pH среды высвобождения на исследованные физико-химические свойства и кинетику и механизмы высвобождения АЦ из композитов. На основании полученных данных были выявлены наиболее перспективные композиты, которые могут служить платформой для дальнейшей разработки новых лекарственных форм АЦ для перорального введения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Arnal, I. Gonzalez-Alvarez, M. Bermejo, G.L. Amidon, H.E. Junginger, S. Koop, K.K. Midha, V.P. Shah, S. Stavchansky, J.B. Dressman, D.M. Barends // J. Pharm. Sci. 2008. V. 97. P. 5061.
- [2] D. Durai // Asian J. Pharm. 2015. V.9. p.1
- [3] R. Sankar and S. Jain // Int. J. Pharm. Biol. Sci. 2013. V.4. P.623
- [4] <https://www.fda.gov/food/ingredientspackaginglabeling/foodadditivesingredients/ucm091048.htm>
- [5] P. Costa, J.M.S. Lobo // Eur. J. Pharm. Sci. 2001. V. 13. P. 123.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00406 мол_a

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

Белова В.С., Носков А.В., Балмасов А.В., Прияткин Г.М.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

valeria_bel@mail.ru

Измерение биоэлектрических потенциалов, возникающих в мышцах, лежит в основе метода электромиографической диагностики. Для повышения точности регистрации потенциалов двигательных единиц скелетных мышц в медицинских исследованиях применяют метод электромиографических измерений с использованием игольчатых электродов. Однако в России такие электроды не производятся. Игольчатые электроды, выпускаемые в настоящее время за рубежом, содержат в своем составе драгоценные металлы (платину, золото, палладий). В соответствии с современными требованиями игольчатые электроды являются одноразовыми изделиями. Поэтому актуальной задачей является нахождение недорогих материалов, имеющих при этом высокую коррозионную стойкость и обеспечивающих стабильность измеряемых потенциалов, а также низкий уровень шумов при регистрации сигнала.

Целью настоящей работы являлось исследование различных электродных материалов, которые могут быть использованы для изготовления основных элементов концентрических игольчатых электродов. Коррозионную устойчивость электродных материалов оценивали методом хроновольтамперометрии в 0,9% растворе NaCl, моделирующем биологическую среду человека. Измерения проводили с помощью потенциостата Elins P30J в режиме линейной развертки потенциала со скоростью 5 мВ/с. Установлено, что для платины и хромоникелевых сталей в интервале потенциалов до 0,5 В анодные токи имеют низкие значения, что свидетельствует о высокой коррозионной стойкости этих материалов. В случае серебра на анодных поляризационных кривых наблюдается максимум тока, обусловленный протеканием процесса образования хлорида серебра на поверхности электрода, после чего ток резко снижается. Хронопотенциометрические исследования, проведенные в растворе хлорида натрия при бестоковом потенциале, показали, что из всех исследованных металлов стабильнее всего ведет себя серебро – для него изменение потенциала за время эксперимента (40 – 60 мин) составляет всего 2 мВ. В случае хромоникелевых сталей изменение потенциала составляет 5-7 мВ, при этом наблюдаются осцилляции потенциала с амплитудой до 10 мВ. Потенциал платинового электрода сильно зависит от наличия микропримесей в растворе и за 10 минут эксперимента его изменение может составлять до 70 мВ.

Стабильность электродных потенциалов может быть повышена за счет формирования на поверхности металлов электроактивных слоев с помощью электрохимического окисления. При этом образуются электродные системы, имеющие высокую обратимость, обеспечивающую быструю стабилизацию потенциала. Для уменьшения поляризационного сопротивления, влияющего на уровень возникающих шумов, необходимо, чтобы формирующийся поверхностный слой обладал развитой структурой и высокой электропроводностью. С использованием такого подхода были разработаны методы электрохимической модификации поверхности металлов и изготовлены опытные образцы игольчатых электродов. Сравнительную оценку экспериментальных электродов и электродов ведущих мировых производителей проводили по следующим показателям: стабильность измеряемого потенциала за время исследования 30-60 минут, уровень шумов при регистрации сигнала, электрический импеданс, площадь поля записи сигнала. Изготовленные по разработанной технологии электроды не уступают лучшим мировым образцам по всем показателям, а по некоторым – их превосходят. В частности, уровень шумов при регистрации сигнала с использованием экспериментальных электродов не превышает 10 – 15 мкВ, электрический импеданс иглы составляет 15 – 30 кОм, что лучше показателей зарубежных аналогов.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ДВУХСЛОЙНОГО АВ ГРАФЕНА С ЛОКАЛЬНЫМ БЛИЖНИМ ПОРЯДКОМ

Белослудцева А.А.^{1,2}, Бобенко Н.Г.¹, Пономарев А.Н.¹, Баркалов Л.Д.³

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

³ Университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Россия
Ann.bell0301@gmail.com

В современной науке компьютерное моделирование является незаменимым методом исследования в случае, если проведение прямого эксперимента невозможно или требует затраты огромного количества ресурсов. С помощью моделирования исследователь может наблюдать и делать выводы о том, какие факторы влияют на определенные свойства материала. Компьютерное моделирование структуры разупорядоченного биграфена позволяет изучить влияние дефектов на электронные свойства, чтобы понять, каким образом можно изменить структуру материала для достижения характеристик, необходимых для дальнейшего применения.

Качественной и количественной характеристикой дефектности структуры материала может выступать параметр ближнего порядка, который может быть получен как экспериментально с помощью рентгеноструктурного анализа, так и теоретически [1]. Ранее нами была проведена автоматизация расчетов параметров ближнего порядка для однослойного графена [2], ОЦК, ГЦК и простых кубических решеток [3]. Полученные в результате значения имели качественное и количественно согласие с экспериментальными данными. Используя тот же метод и экспериментально определенные местоположения дефектов в структуре было разработано аналогичное программное обеспечение для двухслойного АВ графена.

Программа написана на языке программирования Java. Для моделирования структуры биграфена с дефектами был использован свободно распространяемый апплет Jmol, который позволяет визуализировать структуры с ближним порядком на атомном уровне. При открытии программы перед пользователем появляется кристаллическая решетка двухслойного АВ графена. В верхней правой части окна программы располагается кнопка, позволяющая выбрать расположение атомов другого сорта: в верхнем слое, над слоем или между слоями.

На рисунке 1 представлен скриншот окна программы. Желтым цветом обозначены места, в которых могут располагаться атомы другого сорта. Если одна из желтых сфер выбрана пользователем, она меняет цвет на красный и возникают связи с ближайшими атомами углерода. После внесения информации о расположении дефектов в структуре можно перейти к расчетам параметра ближнего порядка для первой и второй координационных сфер. В правой нижней части окна располагается кнопка «Short range». После нажатия на эту кнопку на боковой панели появятся данные о значениях ближнего порядка для данных конфигураций дефектов.

В таблице 1 приведены результаты расчетов параметров ближнего порядка для экспериментально обнаруженных местоположений дефектов [4].

Как видно из Таблицы 1, полученные с помощью разработанной программы значения параметров ближнего порядка отличаются для разных конфигураций дефектов не только по модулю, но и по знаку. Результаты работы программы были использованы нами для описания таких свойств двухслойного АВ графена, как электронное время релаксации, плотность электронных состояний и электросопротивления.

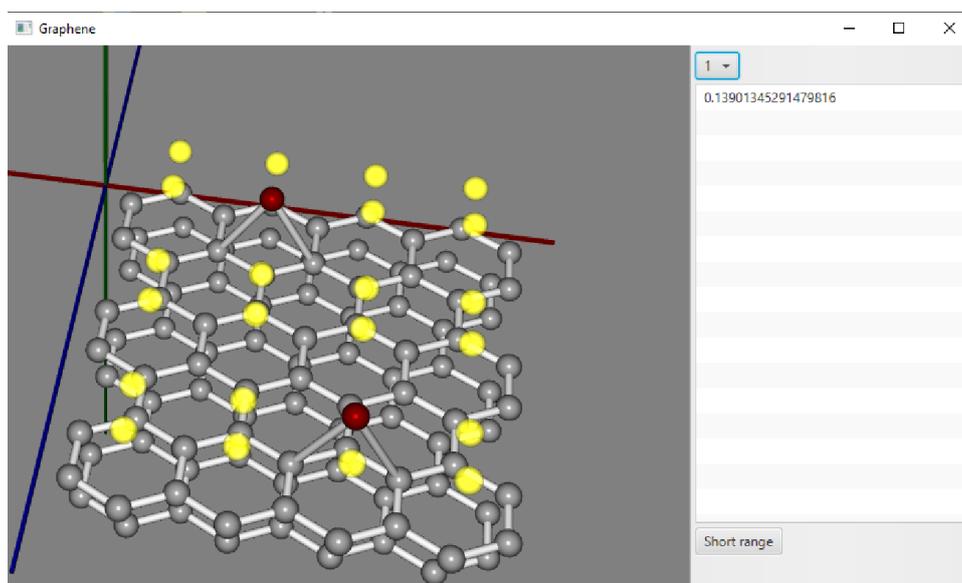


Рисунок 1. Окно программы, на котором показан вариант выбора расположения примесных атомов над слоем. Желтые сферы – возможный для выбора вариант местонахождения атома другого сорта над слоем, красные сферы – выбранные для расчета атомы другого сорта, серые сферы – атомы углерода.

Таблица 1. Значения параметров ближнего порядка для различных конфигураций дефектов.

Вид дефектов:	α_1	α_2
Атом примеси над верхним слоем графена над ребром двух ближайших атомов углерода	0,16	0,61
Два атома примеси над верхним слоем графена над ребром двух ближайших атомов углерода	-0,38	0,305
Атом примеси над атомом углерода над верхним слоем	0,5	0,804
Два атома примеси над атомом углерода над верхним слоем	0,167	0,653
Замещающий	0,46	-
Пиррольный (двойной)	0,5	0,16
Пиридиновый (тройной)	0,11	-
Упорядочение [5]	-0,17	-
Расслоение [5]	-	0,61

Например, для случаев конфигурации «упорядочение» и расположения двух атомов примеси над верхним слоем графена над ребром двух ближайших атомов углерода (отрицательное значение параметров порядка, см. таб.1), наблюдается открытие щели на уровне Ферми в плотности электронных состояний и обратный температурный ход проводимости, что соответствует полупроводниковым материалам. Для остальных конфигураций дефектов, приведенных в таб.1, двухслойный АВ графен демонстрирует металлическое поведение. Таким образом, показано, что в случаях разных конфигураций дефектов при неизменных их концентрациях АВ графена может иметь как полупроводниковые, так и металлические свойства.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Иверонова В. И, Кацнельсон А. А. Ближний порядок в твёрдых растворах // М.: Наука, 1977. С.256;
- [2] Bobenko N. G., Egorushkin V. E., Melnikova N. V., Ponomarev A. N., Belosludtseva A. A., Barkalov L. D. Low-temperature peculiarities of density of electronic states and electron transport characteristics in the disordered 2D graphene // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 25 (2018), Pp. 152-157 (Q2);

- [3] Баркалов Л.Д., Белослудцева А.А., Моделирование структур ГЦК решеток для расчета параметров ближнего порядка, // Сборник научных трудов XIV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук»: Том 7. IT-технологии и электроника. Томск: Из-во ТПУ.2017. С. 24-26;
- [4] Gupta S.K., Soni H.R., Jha P.K.. Electronic and phonon bandstructures of pristine few layer and metal doped graphene using first principles calculations // AIP Advances. 2013. No. 3(3). Pp. 032117.
- [5] Bobenko N. G., Egorushkin V. E., Melnikova N. V., Ponomarev A. N., Belosludtseva A. A., Barkalov L. D. Low temperature characteristics of electronic density of states in epitaxial graphene // Journal of Structural Chemistry, Vol.59, No.4 (2018), P. 853-859 (Q3)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Томской области в рамках научного проекта №18-42-703019, а также в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.

АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНОМ АВ ГРАФЕНЕ

Бобенко Н.Г.¹, Белослудцева А.А.^{1,2}, Баркалов Л.Д.³

¹ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск, Россия

² Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, г. Томск, Россия

³ Университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург, Россия
nlitvin86@mail.ru

Создание монослойного графена с нулевой запрещенной зоной дало новый импульс для исследования различных углеродных наноструктур. Примером одной из таких систем является двухслойный графен, особенностью которого является наличие запрещенной зоны. Это обстоятельство делает его привлекательным для практических задач в нанoeлектронике. Поэтому важно знание плотности электронных состояний и других электронных транспортных свойств в чистом и легированном двухслойном графене.

Преыдушие исследования показывают, что двухслойный графен может демонстрировать переходы от металлического к диэлектрическому типу проводимости [1, 2]. Авторы связывают такие переходы с перераспределением электронов и дырок в материале [3]. В ряде теоретических работ рассматривается аномальное увеличение удельного сопротивления с ростом температуры, которое объясняют тепловым возбуждением и неоднородностью носителей заряда [4]. В экспериментальной работе [5] проведено исследование сопротивления биграфена при наличии и в отсутствии магнитного поля. Как отмечается в [5], резкое изменение температурного поведения сопротивления в двухслойном АВ графене наблюдается в области 200-250 К, что авторы связывают с рассеянием на заряженных примесях, представляющих «волнистые» структуры, находящиеся между слоями биграфена. Однако, подобное изменение электросопротивления наблюдается в образцах как при воздействии магнитного поля, так и без него.

Таким образом, показано, что образцы биграфена имеют непредсказуемое температурное поведение электросопротивления, что существенно усложняет их применение в компонентах для нанoeлектроники. Поэтому в рамках настоящего исследования была предпринята попытка объяснить аномальное изменение температурного поведения сопротивления биграфена с ростом температуры.

Разрабатываемый нами подход заключается в описании биграфена, как материала с ближним порядком. При этом, конфигурации расположения атомов примеси в структуре

материала характеризуются индивидуальными параметрами порядка α .

С использованием квантово-механической техники и метода температурных функций Грина были получены аналитические выражения для времени релаксации и вклада в электросопротивление от многократного упругого рассеяния электронов на дефектах структуры графена, включающие в себя зависимости от концентрации и типа конфигураций примеси (параметра α), температуры.

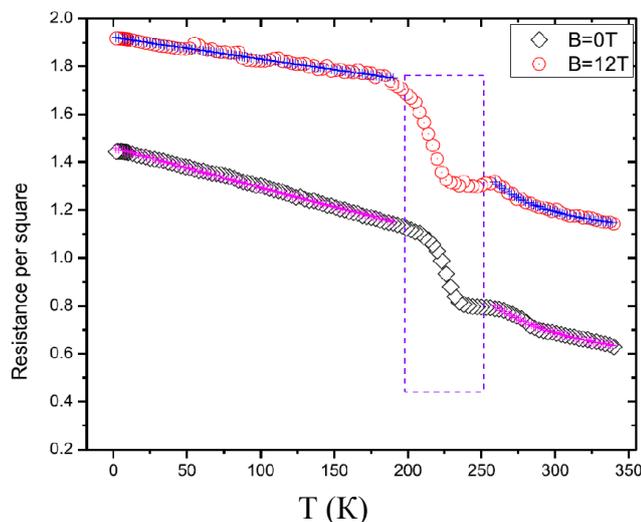


Рисунок 1. Электрическое сопротивление двухслойного графена в зависимости от температуры при различном магнитном поле ($B = 0, 12$ Тл) [5].

На Рис. 1 приведена экспериментальная кривая сопротивления в диапазоне температур от 0 до 340К для образцов в магнитном поле величиной $B=12$ Тл и $B=0$ Тл [5]. Результаты показывают, что при повышении температуры от 2 до 340 К сопротивление двухслойного графена значительно падает. Как можно видеть из Рис.1, электросопротивление образца в магнитном поле на 40 процентов выше, чем без него. Однако, при температурах в промежутке от 200 до 250К происходит скачок с одинаковым изменением сопротивления ΔR независимо от наличия или отсутствия магнитного поля.

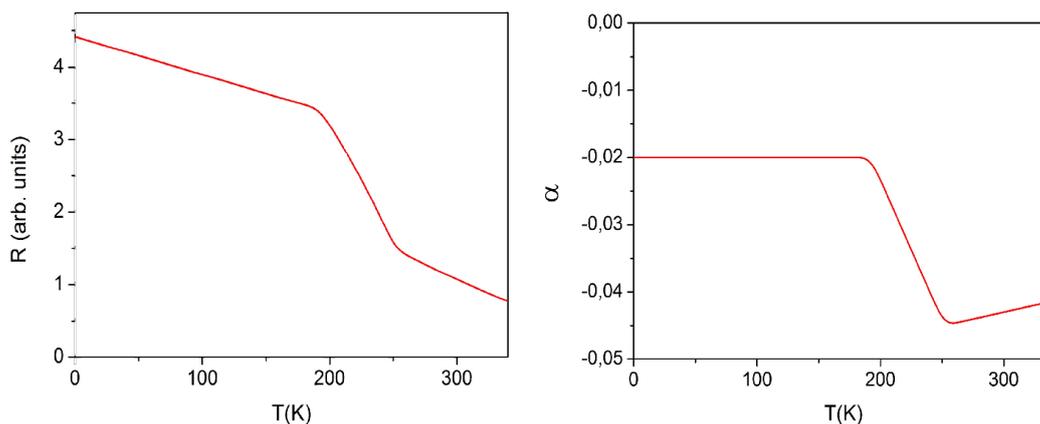


Рисунок 2 (а). Температурная зависимость вклада в электросопротивление от многократного упругого рассеяния электронов на дефектах структуры графена типа ближнего порядка.
(б). Температурная зависимость изменения параметров ближнего порядка.

На Рис.2а. приведен рассчитанный нами вклад в электросопротивление от многократного упругого рассеяния электронов на дефектах структуры графена типа ближнего порядка и соответствующее ему изменение параметров α с ростом температуры (Рис.2б). Параметры ближнего порядка подбирались эмпирически до достижения

температурного изменения электросопротивления, совпадающего с экспериментальным ΔR согласно [5].

В рамках развиваемого нами подхода отрицательное значение α соответствует тому, что атомы примеси располагаются в первой координационной сфере. Это подтверждается экспериментальными данными об исследовании структуры изучаемых образцов. Авторы [5] говорят о присутствии «волнистых» структур между слоями биграфена. Изменение значения α с ростом температуры может свидетельствовать о том, что при определенной температуре происходит перестройка атомов этих структур, которая и вызывает резкое падение сопротивления. Одинаковое же значение ΔR при $B=12$ Т и $B=0$ Т, может свидетельствовать о том, что механизм изменения сопротивления не связан с магнитным полем, а определяется именно рассеянием электронов на примесях, конфигурации которых меняются с ростом температуры.

Таким образом, в рамках настоящего исследования было показано, что аномальное изменение температурного поведения сопротивления может быть связано с перестройкой атомов примеси в структуре биграфена с ростом температуры.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] B. E. Feldman, J. Martin, and A. Yacoby, //Nat. Phys. 2009. V.5. P. 889.
- [2] S.-G. Nam, D.-K. Ki, and H.-J. Lee // Phys. Rev. B. V. 82. P. 2010245416.
- [3] .G. Kalon, Y. J. Shin, and H. Yang // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 233108.
- [4] E. H. Hwang and S. Das Sarma // Phys. Rev. B. 2010. V.82. P. 081409(R).
- [5] Liu Y., Lew W.S. and Liu Z.// Nanoscale Research Letters. 2017. V.12. №1. P. 48

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и администрации Томской области в рамках научного проекта №18-42-703019, а также в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, направление III.23.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Борик М.А.¹, Кудряков А.В.¹, Курицына И.Е.³, Ломонова Е.Е.¹, Мызина В.А.¹,
Миловнич Ф.О.², Табачкова Н.Ю.^{1,2}, Числов А.С.^{1,2}**

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

kulebyakin@lst.gpi.ru

Материалы на основе диоксида циркония известны тем, что обладают высокой ионной проводимостью при температурах 700-900 °С. Наибольшие показатели данной величины характерны для диоксида циркония стабилизированного оксидом скандия. Однако данные материалы отличаются нестабильностью электрофизических характеристик и деградируют в процессе работы при повышенных температурах в первую очередь за счет фазового перехода кубической фазы в ромбоэдрическую. Одним из способов повышения качества твердых электролитов на основе ZrO_2 является введение в их состав дополнительных примесей редкоземельных и переходных элементов. Данный прием позволяет получать однородные однофазные кристаллы с высокими значениями проводимости стабильные при длительной эксплуатации в условиях высоких температур.

Одним из перспективных стабилизаторов является оксид церия. Целью данной работы являлось исследование кристаллов системы $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$, ($x = 0.08-0.10$; $y = 0.005-0.015$) и дополнительно легированных оксидом иттрия $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$, ($x = 0.08-0.10$; $y = 0.005-0.010$; $z = 0.005-0.020$). Исследования проводили как на кристаллах после роста, так и после отжига на воздухе при температуре 1000°C в течение 400 часов.

Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева. Структуру выращенных кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый анализ проводили рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре Bruker D8, при использовании CuK_α излучения и методом Рамановской спектроскопии. Исследования ионной проводимости проводили с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 в частотном интервале 1 Гц-5 МГц и температурном интервале $400-900^\circ\text{C}$.

Оранжевая окраска выращенных кристаллов свидетельствует о том, что церий входит в состав в трехвалентном состоянии, т.к. для данного иона характерна полоса поглощения в видимой области спектра. Длительный отжиг на воздухе приводит к окислению церия до четырехвалентного состояния, и кристаллы становятся бесцветными.

Исследования структуры кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ с суммарной концентрацией стабилизаторов 10 мол.% показали, что они состоят из кубической и тетрагональной фазы. Высокотемпературный отжиг приводит к появлению включений ромбоэдрической фазы, концентрация которой увеличивается за счет уменьшения количества кубической фазы, концентрация тетрагональной фазы при этом остается неизменной. За счет образования данной низкосимметричной фазы наблюдается снижение электропроводности кристаллов на 10-20% после отжига. Во всем исследуемом диапазоне составов кристаллов системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ не удалось получить однофазного образца.

Картина меняется при добавлении в состав кристаллов оксида иттрия. Однофазные кристаллы удалось получить на составах $8\text{Sc}0.5\text{Ce}2\text{YSZ}$ и $9\text{Sc}0.5\text{Ce}2\text{YSZ}$. Кристаллы получились прозрачными с оранжевым оттенком. Сравнение данных рентгенофазового анализа и комбинационного рассеяния света показали, что в этих кристаллах присутствует t'' – фаза, для которой характерна степень тетрагональности $c/a = 1$ и отличается она от кубической фазы небольшим смещением ионов кислорода от положения равновесия в анионной подрешетке.

Отжиг кристаллов данной серии составов приводит к разному характеру изменения проводимости кристаллов. Для образцов с низким суммарным содержанием стабилизирующих оксидов, для которых характерно присутствие тетрагональной и кубической фазы, и для образцов с включениями ромбоэдрической фазы наблюдается снижения значений ионной проводимости после высокотемпературной обработки. Отжиг упомянутых выше однофазных образцов приводит к увеличению значений ионной проводимости на 20-30 %. Видимо, это связано с увеличением в данных кристаллах количества t'' – фаза.

Таким образом, кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_z$ имеющие однофазную кубическую структуру являются наиболее перспективными для применения их в качестве твердого электролита в конструкции твердооксидных топливных элементов, т.к. длительный высокотемпературный отжиг не оказывает существенного влияния на структуру материала и приводит к увеличению ионной проводимости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-13-00056.

ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Ti/TiO₂-WO₃-MWO₄ (M-Fe, Cu, Ni, Mn, Zn)

Васильева М.С.^{1,2}, Руднев В.С.^{1,2}, Сергеева К.А.³

¹Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

²Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

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

vasileva.ms@dvfu.ru

В настоящее время гетерогенный фотокатализ привлекает внимание исследователей в различных странах мира из-за возможности его применения в процессах разложения загрязняющих веществ в воде. Одними из наиболее перспективных фотокатализаторов, способных работать под действием как ультрафиолетового так и видимого света, являются сложноокисные композиционные материалы, например, вольфраматы переходных металлов с общей формулой MWO₄ [1-3]. Для получения вольфраматов металлов используют различные методы, в том числе растворный метод [1], гидротермальный синтез [2], микроволновой синтез [3] и др. Большинство из этих методов достаточно продолжительны по времени и требуют использования высоких температур. Плазменно-электролитическое окисление (ПЭО) открывает определённые возможности в электрохимическом синтезе на металлах и сплавах поверхностных окисных структур требуемого химического состава [4].

Известны работы [5,6], в которых метод ПЭО используют как одну из стадий получения наноструктур NiWO₄, ZnWO₄ или MnWO₄. В то же время представляет интерес одностадийное получение вольфраматов металлов на металлических поверхностях.

Покрытия с оксидами вольфрама могут быть получены методом ПЭО в водных электролитах, содержащих Na₂WO₄ [7]. Согласно [7] подкисление водного раствора Na₂WO₄ путем добавления к нему H₃BO₃ приводит к стабилизации pH растворов и улучшению воспроизводимости результатов. Мы предположили, что использование в качестве электролитов для ПЭО подкисленных водных растворов Na₂WO₄ с добавлением солей переходных металлов позволит одностадийным методом ПЭО получить вольфраматы соответствующих металлов.

Целью данной работы являлась разработка условий плазменно-электролитического синтеза на титане окисных структур WO₃-MWO₄ (M - Fe, Cu, Ni, Mn, Zn) и изучение их состава, морфологии поверхности и оптоэлектронных свойств.

Окисные слои на титане формировали методом ПЭО в гальваностатических условиях при плотностях тока i , А/см²: 0.1; 0.15; 0.2 в течение 10 мин. Электролиты для ПЭО готовили добавлением 0.1 моль/л Na₂WO₄ и 0.05 моль/л соли металла (Cu(CH₃COO)₂, FeC₂O₄, Ni(CH₃COO)₂, Zn(CH₃COO)₂, Mn(CH₃COO)₂) к водному раствору одной из кислот (0.05 М Н₂С₂О₄, 0.1 М СН₃СООН, 0.05 М Н₂SO₄). Окисные слои, сформированные в электролитах на базе Н₂С₂О₄ или СН₃СООН, обозначили (I), на базе Н₂SO₄. – (II).

Данные по морфологии, элементному составу поверхности получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-5500 (Япония) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа. Глубина анализируемого слоя составляла ~1 мкм. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Спектры диффузного отражения регистрировали в диапазоне 200-800 нм с использованием Cary Varian 5000 спектрофотометра со спектральным разрешением 1 нм.

В таблице 1 приведены результаты рентгенофазового и элементного анализов некоторых сформированных ПЭО-покрытий. Как и ожидалось, в большинстве случаев покрытия включают в состав оксид вольфрама в различных модификациях и вольфрамат металла. В некоторых случаях, например, для образца WO₃-NiO_x(II), кристаллическая фаза вольфрамата никеля не обнаружена, но данные элементного анализа позволяют предположить ее наличие.

Таблица 1. Фазовый и элементный составы ПЭО-покрытий

Образец	i , А/см ²	Фазовый состав	Элементный состав
WO ₃ -CuO _x (I)	0.2	TiO ₂ анатаз, WO ₃ (триклин., орторомб.), CuO тенорит (моноклин.)	7.1 C; 66.1 O; 5.7 Ti; 2.9 Cu; 18.1 W
WO ₃ -CuO _x (II)	0.1	WO ₃ (куб., триклин.), CuWO ₄ (триклин.)	72.6 O; 7.8 Cu; 19.6 W
	0.15	WO ₃ (куб., триклин.), CuWO ₄ (триклин.)	11.3 C; 66.9 O; 7.9 Cu; 13.9 W
	0.2	WO ₃ (моноклин., триклин.), Cu ₂ WO ₄ (триклин.)	2.9 C; 68.2 O; 12.1 Cu; 16.7 W
WO ₃ -FeO _x (I)	0.15	Na _{0.1} WO ₃ (тетраг.), WO ₃ (куб.)	29.0 C; 54.9 O; 3.5 Ti; 1.5 Fe; 11.0 W; 0.3 Na
WO ₃ -FeO _x (II)	0.15	WO ₃ (куб., триклин.)+?	13.7 C; 65.9 O; 4.9 Fe; 15.5 W
	0.2	WO ₃ (куб., триклин.), γ-FeO(OH) лепидокрокит (орторомб.)	13.7 C; 65.9 O; 4.9 Fe; 15.5 W
WO ₃ -MnO _x (I)	0.2	WO ₃ (триклин.), MnWO ₄ гюбнерит (моноклин.)	16.5 C; 61,7 O; 6.1 Ti; 10.9 W; 4.5 Mn
WO ₃ -MnO _x (II)	0.2	WO ₃ (моноклин.), MnWO ₄ гюбнерит (моноклин.)	71.7 O; 17.9 W; 3,3 Mn; 14.1 C
WO ₃ -ZnO _x (I)	0.2	TiO ₂ рутил, WO ₃ (орторомб.), ZnWO ₄ санмартинит (монокл.)	4.6 C; 65.6 O; 6.4 Ti; 17.7 W; 5.2 Zn
WO ₃ -NiO _x (I)	0.1	WO ₃ ((триклин.), NiWO ₄ (монокл.)	16.4 C; 57.2 O; 3.1 Ti; 8.9 Ni; 14.4 W
WO ₃ -NiO _x (II)	0.2	WO ₃ (куб., триклин.) + p/a (? NiWO ₄)	71.1 O; 0.8 Na; 4.7 Ti; 7.2 Ni; 16.1 W

На поверхности ряда полученных покрытий обнаружены нано- и микрокристаллы, рис. Кристаллы, представленные на рис. *a* имеют размер 100 нм и менее и включают в состав, ат. %: 18.9 C; 56.0 O; 13.7 Ni; 11.3 W, что соответствует кристаллической фазе NiWO₄. Элементный состав прямоугольных микрокристаллов на рис. *б*, ат. %: 19.4 C; 57.6 O; 5.6 Cu; 17.4 W, соответствует смешанным кристаллическим фазам WO₃ и CuWO₄. Пластинчатые микроструктуры на рис. *в* содержат, ат. %: 76.3 O; 1.9 Ti; 5.2 Cu; 16.5 W, что отвечает кристаллическим фазам WO₃ и MnWO₄.

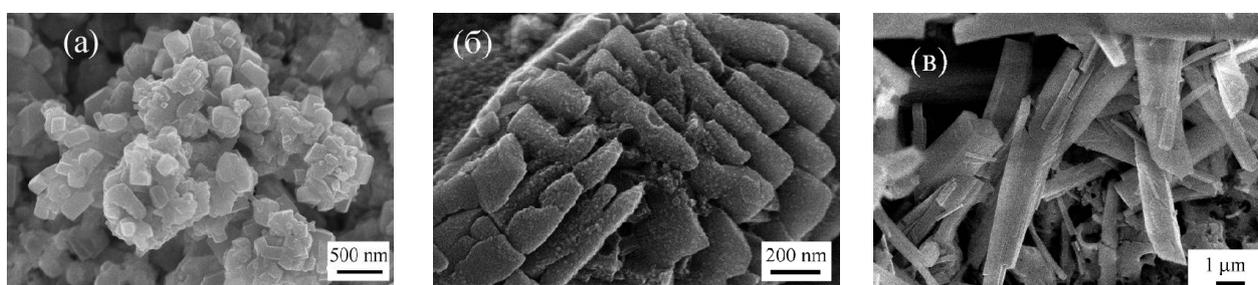


Рис. 1 СЭМ-изображения поверхности образцов: *a* - WO₃-NiO_x(I); *б* - WO₃-CuO_x(II) (0.15 А/см²); *в* - WO₃-MnO_x(I).

Значения ширины запрещённой зоны E_g для некоторых образцов приведены в табл. 2. Определение E_g проводили по значению второй производной коэффициента отражения по длине волны, равной нулю, аналогично [8]. Значения E_g оксидных слоёв, включающих в

состав смешанные оксиды или вольфраматы металлов, свидетельствуют о том, что поглощение этими структурами фотонов возможно не только в УФ-, но и в видимом диапазоне излучения. В образцах $WO_3-FeO_x(II)$ и $WO_3-NiO_x(II)$, полученных при $i = 0.2$ А/см², вторая производная имеет несколько нулевых значений, вследствие чего возможна реализация нескольких каналов межзонных переходов (как прямых, так и непрямых).

Таблица 2. Значения E_g ряда образцов, сформированных при $i = 0.2$ А/см²

Образец	E_g , эВ
$WO_3-CuO_x(II)$	2.8
$WO_3-FeO_x(II)$	2.36 и 2.73
$WO_3-ZnO_x(I)$	2.78
$WO_3-NiO_x(II)$	2.08, 2.47 и 3.08

Таким образом, применение в качестве электролитов подкисленных водных растворов вольфрамата натрия с добавлением солей переходных металлов позволяет одностадийным методом ПЭО в течение 10 мин при температуре электролита не более 30°C формировать на поверхности титана оксидные покрытия, содержащие кристаллические фазы $TiO_2-WO_3-MWO_4$ (М - Fe, Cu, Ni, Mn, Zn). На поверхности покрытий обнаружены нано- и микрокристаллы WO_3 и/или MWO_4 . Сформированные композиты перспективны для применения в качестве фотокатализаторов, способных работать в видимом диапазоне света.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] López X.A., Fuentes A.F., Zaragoza M.M. et al. // Int. J. Hydrogen Energ. 2016. V. 41. P. 23312.
- [2] Liang L., Liu H., Tian Y. et al. // Mater. Lett. 2016. V. 182. P. 302.
- [3] Hoang L.H., Hanh P.V., Phu N.D. et al. // J. Phys. Chem. Solids 2015. V. 77. P. 122.
- [4] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 122. P. 73.
- [5] Jiang Y.N., Liu B., Zhai Z. et al. // App. Surf. Sci. 2015. V. 356. P. 273.
- [6] Jiang Y.N., Liu B.D., Yang W.J. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2016. V. 18. P. 1832.
- [7] Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavyi V.G. et al. // Thin Solid Films. 2004. V. 446. P. 54.
- [8] Зимняков Д.А., Гороховский А.В., Третьяченко Е.В. и др. // Письма в ЖТФ. 2014. Т. 40. №. 10. С. 80.

Работа поддержана грантом РФФИ № 18-03-00418.

ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ КАК НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

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

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань Россия.

²Казанский физико-технический институт, Казань, Россия

yugal2002@mail.ru

В последние десятилетия одной из наиболее актуальных тем является создание маркеров для биомедицинской визуализации на основе наночастиц, в том числе способных применяться в различных методиках анализа. Одними из таких соединений являются квантовые точки (КТ), легированные магнитными ионами металлов.

Опубликовано большое количество работ, посвященных исследованию свойств КТ, легированных ионами марганца, никеля или кобальта, однако интерес представляют также и КТ, легированные ионами лантаноидов [1,2].

В данной работе исследованы оптические и магнитные свойства квантовых точек сульфида кадмия, легированных ионами европия (II) и гадолиния (III). Синтез данных наночастиц, стабилизированных L-цистеином, проведен методом коллоидного синтеза в водной среде.

Исследованы оптические свойства полученных наночастиц в зависимости от времени синтеза и значений pH среды. Показано, что увеличение времени синтеза и значений pH среды способствует смещению пиков излучения наночастиц в красную область спектра. Определено влияние типа легируемых ионов на люминесцентные характеристики квантовых точек. Наночастицы, легированные ионами европия, кроме люминесценции сульфида кадмия, проявляют полосу излучения Eu^{2+} в синей области спектра. Легирование ионами гадолиния приводит к сдвигу пиков люминесценции в красную область из-за возникающих поверхностных дефектов кристаллической решетки (рис. 1а). Показаны спектры ЭПР наночастиц, легированных ионами лантаноидов, в том числе впервые для КТ, легированных ионами Eu^{2+} , полученных при разных условиях, показав независимости вида спектров от pH среды (рис. 1б).

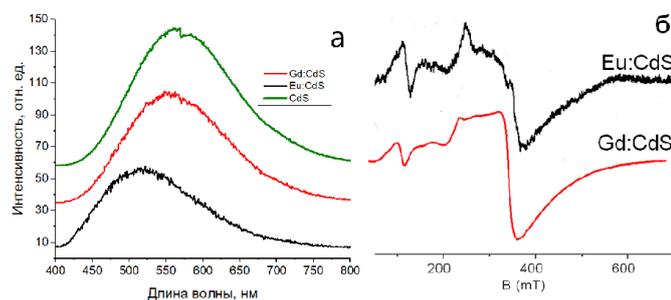


Рисунок 1 – Спектры а) люминесценции б) ЭПР КТ

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Park J.Y., Lee C.G., Seo H.W., Jeong D.-W., Kim M.Y., Kim W.-B., Kim B.S. // Applied Surface Science. 2018. V. 429, P. 225-230.
- [2] Lin B., Yao X., Zhu Y., Shen J., Yang X., Lia C. // RSC Adv. 2014. V. 4 P. 20641–20648.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. контракта Минобрнауки РФ (задание № 4.5557.2017/ВСН).

СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА И БРУШИТА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ ХИТОЗАНА

Голованова О.А., Фадеева Т. В.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

E-mail: Golovanoa2000@mail.ru

Широкое применение в регенеративной медицине получили фосфаты кальция. Гидроксилапатит – минерал, составляющий 50 % костной ткани и 96 % зубной эмали, наименее растворимый из фосфатов кальция. Гидроксилапатит используется в качестве заменителя утерянной части кости и покрытия для имплантатов. Брушит представляет интерес, так как в организме человека встречается в патологических минеральных образованиях: зубные и мочевые камни, кариозные повреждения. Также брушит является метастабильной фазой и со временем трансформируется в гидроксилапатит. В медицине брушит используется в составе цементов на основе фосфатов кальция и входит в состав зубных паст для защиты от кариеса. Хитозан и хитин – это биосовместимые

натуральные полимеры, имеющие ряд преимуществ для использования в медицинских целях. Данные полисахариды обладают бактерицидными, низкотоксичными, ранозаживляющими, биodeградируемыми и регенерирующими свойствами, и имеют широкое применение не только в медицине, но и в пищевой, фармацевтической и косметологической областях.

Разработка методики получения гранул брушита и гидроксилapatита в полимерной матрице хитозана проводилась методом подбора следующих параметров:- концентрация геля на основе хитозана;- соотношение твердой фазы и объема геля для смешивания;- размер капилляра;- раствор для диспергирования суспензии и образования гранул.

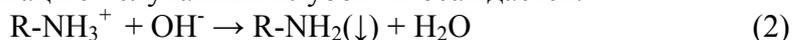
При подборе соотношения масса фосфата кальция (ГА и брушит)/объем геля хитозана было выяснено, что для гранул на основе брушита оптимальным соотношением является 1 г/7,5 мл, а для гранул на основе гидроксилapatита 1 г/10 мл. Данные соотношения, выбраны исходя из того, что полученные гранулы обладают более качественными характеристиками (сферическая форма, механическая прочность). Размер капилляра подбирался таким образом, чтобы достичь оптимальных условий получения гранул. Установлено, что размер капилляра равный 2 мм наиболее полно соответствует предъявляемым требованиям. При использовании капилляра меньшего диаметра прохождение через него смеси становилось невозможным. В качестве раствора для диспергирования суспензии фосфат кальция/гель хитозана был выбран 5% раствор NaOH.

При растворении хитозана в уксусной кислоте происходит протонирование его аминогруппы и трансформация его цепей:



При взаимодействии геля хитозана с гидроксилapatитом кристаллы гидроксилapatита встраиваются между волокнами хитозана через взаимодействие протонированной аминогруппы хитозана с OH⁻ и PO₄³⁻-группами гидроксилapatита.

При диспергировании полученной суспензии в 5% щелочной раствор под действием сил поверхностного натяжения образуется капля (рис 1 а). При этом структура хитозана превращается в компактную конформацию «случайный клубок» и осаждается:



После извлечения образовавшихся гранул из щелочного раствора их оставляли на воздухе при комнатной температуре для высушивания. При удалении воды в гранулах образовывались поры (рис. 1 б).

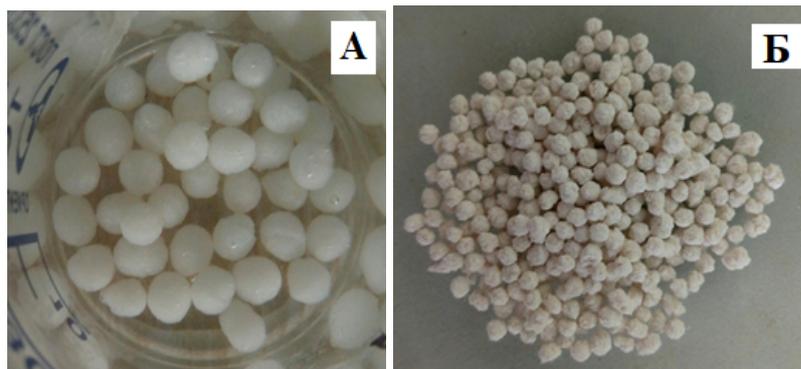


Рис. 1. Гранулы гидроксилapatит/хитозан диспергированные в щелочной раствор (А) и высушенные на воздухе (Б).

Основной минеральной составляющей гранул брушит/хитозан является фаза брушита. Основным интенсивным линиям фазы брушита соответствуют двойные брегговские углы 2θ: 25,7°; 28,0°; 30,2°; 32,9°; 35,8°; 40,0°. Методом ИК-Фурье-спектроскопии установлено, что гранулы брушит-хитозан содержат характерные полосы поглощения для брушита и хитозана, а для гидроксилapatита в составе гранул

гидроксилапатит/хитозан проявляются полосы, обусловленные колебаниями связей О-Р-О в тетраэдрах PO_4^{3-} (рис. 43 б). Пик с $\nu = 1025$ и 1109 см^{-1} вызваны антисимметричными валентными колебаниями связи О-Р-О. Интенсивности с максимумами поглощения при 545 , 602 и 616 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями О-Р-О. Интенсивные пики с частотой 884 см^{-1} и 1476 см^{-1} относятся к колебаниям CO_3^{2-} групп. Для хитозана наблюдаются слабовыраженный пик с частотой 3548 см^{-1} , вызванный колебаниями связи О-Н. При частоте 3337 см^{-1} проявляется валентное колебание группы NH_2 . Поглощение на частоте 1658 см^{-1} соответствует валентным колебаниям ($-\text{C}=\text{O}$) связей в группе CONHR , на частоте 1405 см^{-1} – деформационным колебаниям аминогруппы $-\text{NH}_2$.

Методом оптической микроскопии получены фотографии поверхности гранулированного брушита и гидроксилапатита в полимерной матрице хитозана (рис. 2), видно, что поверхность гранул пористая и шероховатая.

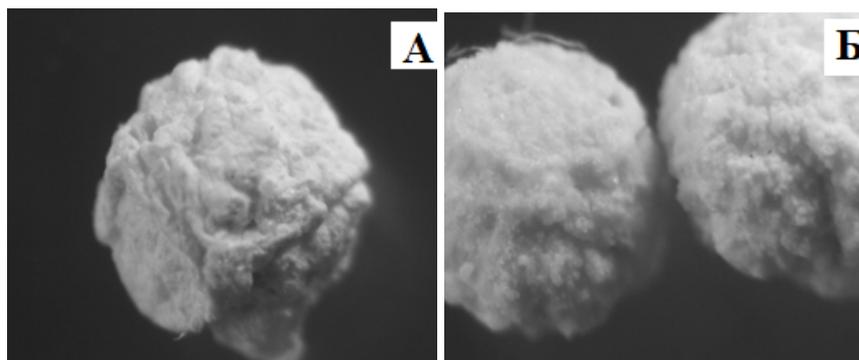


Рис. 2. Микрофотографии гранулированного брушита (А) и гидроксилапатита (Б) в матрице хитозана (ув. 10).

Исследование растворения гранул брушит/хитозан и гидроксилапатит/хитозан проводили в изотоническом растворе в течение 2 часов. При этом фиксировали изменение рН и показателя концентрации ионов кальция в растворе. Получено, что начало растворения гранул характеризуется резким возрастанием рН в первые 3-5 минут. Для гранул гидроксилапатит/хитозан возрастание рН прекращается после 60 минут растворения, и начинается медленное уменьшение рН раствора. Для гранул брушит/хитозан уменьшение рН начинается уже после 20 минут растворения. По полученным кинетическим кривым получены зависимости $\text{pCa} = f(\tau)$ рассчитаны значения начальных скоростей растворения гранул в изотоническом растворе (табл. 1).

Таблица 1. Значения начальных скоростей растворения гранул ГА/хитозан и брушит/хитозан в изотоническом растворе

Кинетическое уравнение		Скорость, мин^{-1}	
ГА/хитозан	Брушит/хитозан	ГА/хитозан	Брушит/хитозан
$y = 0,0168x + 4,7134$	$y = 0,0048x + 4,4645$	0,0168	0,0048

Из табл. 1 следует, что скорость растворения гранулированного ГА/хитозан выше, чем скорость растворения гранулированного брушит/хитозан. Далее было проведено растворение синтезированных гранул в изотоническом растворе в течение 6 суток (рис.3).

Установлено, что для гранул ГА/хитозан в первые сутки растворения наблюдается максимум pCa на зависимости $\text{pCa} = f(\text{время})$. Переход ионов кальция из ГА в раствор происходил на протяжении 5 суток, затем наступает насыщение, и концентрация ионов кальция на 6 сутки практически не изменилась.

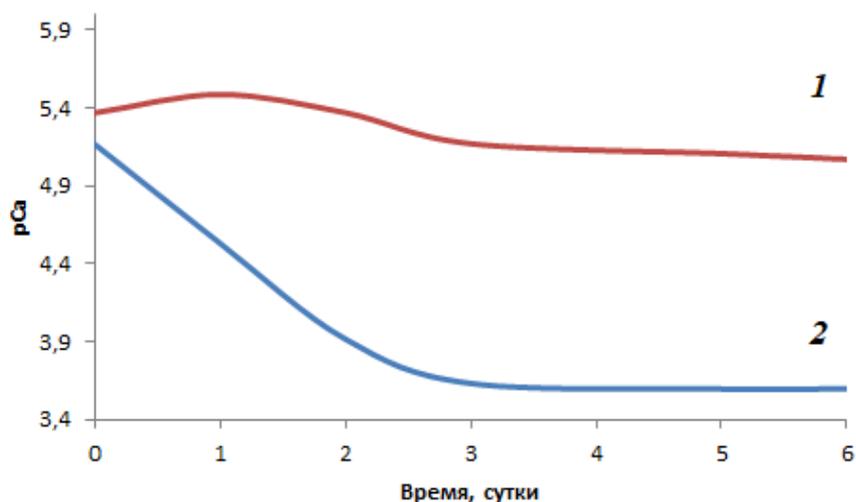


Рис. 3. Зависимости рСа от времени растворения гранул ГА/хитозан (1) и брушит/хитозан (2) в изотоническом растворе в течение 6 суток.

Для гранулированного брушита в матрице хитозана в первые 3 суток наблюдается значительное увеличение концентрации ионов кальция, выделившихся в изотонический раствор, а затем происходит насыщение, и кривая выходит на плато. Таким образом, при использовании гранул в медицинских целях для быстрой доставки кальция на начальном этапе растворения лучше использовать гранулированный ГА в матрице хитозана, а для медленного высвобождения ионов кальция в начале растворения – гранулы брушит/хитозан. При этом, более интенсивная биорезорбция характерна для гранул брушит/хитозан. Аналогично и для композитов, для быстрой доставки кальция лучше использовать композиты ГА-хитозан и ГА-хитин с максимальным содержанием полимеров, а для медленной доставки ионов кальция на начальном этапе растворения – композиты брушит-хитозан и брушит-хитин с минимальным содержанием полимеров.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Голованова О.А., Цыганова А.А.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск, Россия

E-mail: Golovanoa2000@mail.ru

В виду большого разнообразия форм костной ткани требуются биоматериалы с различными характеристиками и свойствами, этого возможно достичь, варьируя состав многофункционального матрикса и подбором приемлемого соотношения наполнитель/матрица. Лидирующие позиции среди материалов для создания биокомпозитов занимают кальций-фосфатные материалы, обладающие максимально близким к костной ткани химическим составом. Однако и они имеют ряд существенных недостатков, таких как хрупкость, медленная резорбция и т.д. Сочетание ФК с органическими полимерами, выступающими в роли матрицы, позволяет избежать подобных недостатков. Но имеется и много проблем со стороны выбора полимерной составляющей, например, слабая адгезия наполнителя к полимерной матрице, сложность управления скоростью распада полимеров в естественных условиях и т.п.

Целью данной работы является синтез композиционных материалов на основе смеси фосфатов кальция и органических полимеров и изучение их физико-химических свойств.

Для изучения физико-химических показателей композиционного материала на основе ПЭК были получены композиционные материалы на основе полиэлектролитной смеси с различным соотношением наполнитель/матрица, высушенные при разных температурах ($T_{\text{сушки}}=200^{\circ}\text{C}$ и 400°C). Рентгенофазовый анализ композиционных материалов показал, что внедрение порошкового материала в матрицу ПЭК не изменяет его состав, вне зависимости от соотношения наполнитель/матрица. Фазовый состав композиционных материалов представлен фазами брушита, ОКФ и ГА (рис.1), основным интенсивным линиям которых соответствуют углы 2θ : 11,6; 23,4 для ОКФ; 20,8 для брушита; 29,6 и 33,6 для ГА (рис.1).

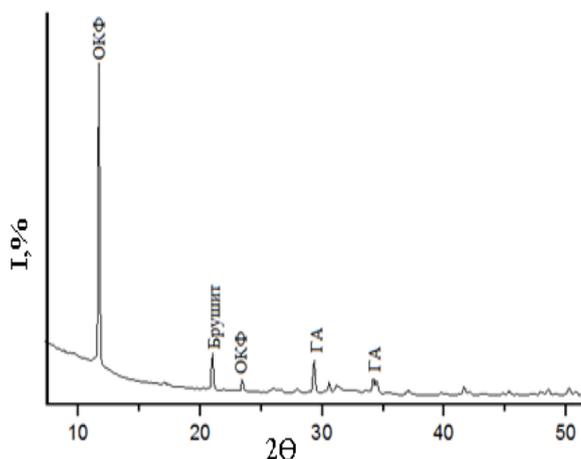


Рис.1. Дифрактограмма композиционного материала на основе ПЭК ($T_{\text{сушки}}=200^{\circ}\text{C}$, содержание наполнителя 50%).

Методом ИК-спектроскопии установили, что все композиционные материалы на основе ПЭК содержат полосы, характерные для ортофосфатов кальция и альгината натрия. На рис. 2 представлены валентные колебания, характерные для группы $>\text{C}=\text{O}$ - 1240 см^{-1} , так же колебания $\text{C}-\text{H}$ группы - 2490 см^{-1} , валентные ассиметричные колебания 1024 и 1154 см^{-1} характерные для связей $\text{O}-\text{P}-\text{O}$, а так же пики $530, 574\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям в PO_4^{3-}

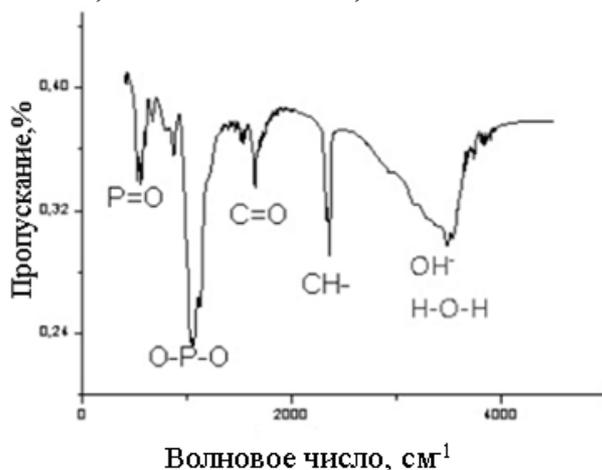


Рис.2. ИК-спектр композиционного материала на основе ПЭК с соотношением 30/70, полученного при температуре $22-25^{\circ}\text{C}$.

При определении вязкости ПЭК было установлено, что добавление 1% наполнителя приводит к увеличению вязкости в 2 раза, как и в случае суспензии альгината натрия, из

этого следует, что композиционные материалы на основе альгината натрия и ПЭК имеют одинаковый механизм образования.

По данным оптической микроскопии установлено, что все полученные композиты на основе ПЭК имеют пористую поверхность, хорошо держат форму тигля (рис.3).

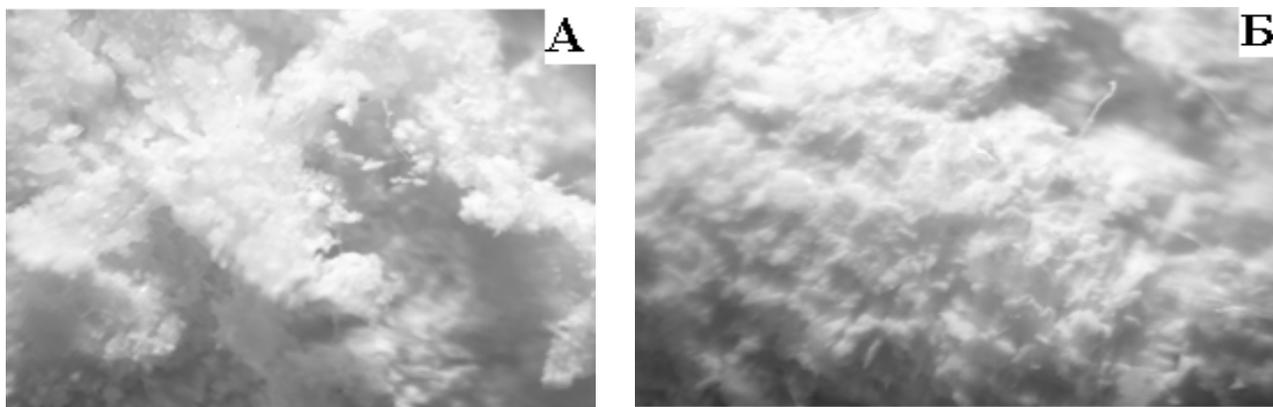


Рис. 3. Композиционный материал на основе ПЭК с содержанием наполнителя 10%, А) $T_{\text{сушки}}=200^{\circ}\text{C}$, Б) $T_{\text{сушки}}=25^{\circ}\text{C}$, ув.х1.

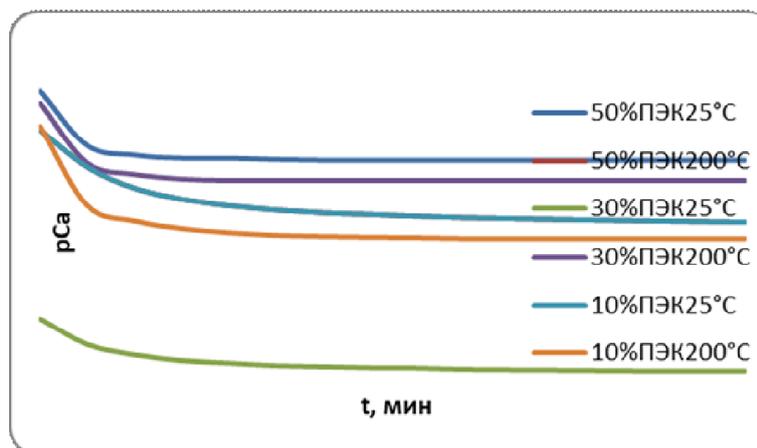


Рис.4. Кинетические кривые растворения композиционных материалов с различным соотношением наполнитель/матрица, в соляной кислоте.

Для изучения биорезорбируемости композиционных материалов на основе полиэлектролитного комплекса было проведено их растворение в 0,1 М растворе HCl, 0,9% растворе NaCl и ацетатном буфере с pH=4,6. Экспоненциальная зависимость соответствует кинетике реакции первого порядка (рис.4).

Кинетические кривые растворения композиционных материалов с различным соотношением наполнитель/матрица были обработаны и определена скорость растворения (табл. 1).

Таблица 1. Значения скорости растворения композиционных материалов на основе ПЭК в разных растворителях

Растворитель	Соотношение наполнитель/матрица в композите	Начальная скорость растворения ммоль/л*мин	
		$T_{\text{сушки}}=25^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{сушки}}=200^{\circ}\text{C}$
HCl 0,1M	10/90	5,6	14,5
	30/70	7,4	15,7
	50/50	7,4	25,3

0,9%NaCl	10/90	15,4	27,8
	30/70	26,9	47,4
	50/50	63,4	105,2
Ацетатный буфер, pH=4,6	10/90	24,2	29,3
	30/70	27,2	34,5
	50/50	29,5	55,2

Из полученных кинетических данных (табл. 1) следует, что резорбируемость полученных композитов растет с увеличением количества наполнителя, так же, рост резорбируемости наблюдается при увеличении температуры сушки композита, что связано с увеличением пористость материала.

С помощью результатов динамическое растворение синтезированных образцов в растворах определили, что в композиционных материалах на основе полиэлектролитного комплекса наблюдается увеличение биорезорбируемости с увеличением количества наполнителя. А при увеличении температуры сушки композитов на основе ПЭК скорость растворения увеличивается с ростом температуры.

ОЛОВОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СРЕДСТВА

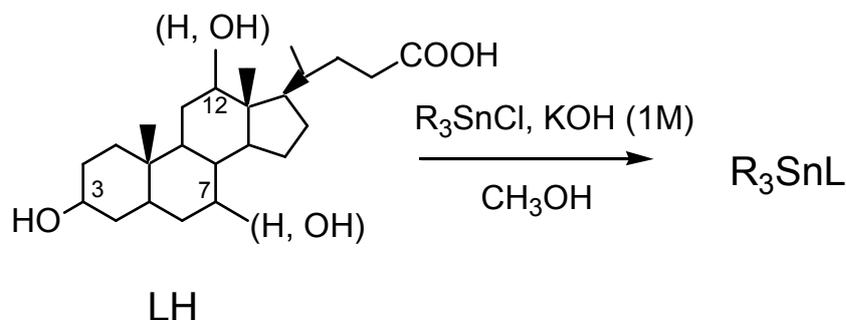
Грачева Ю.А.¹, Берсенева Д.А.¹, Милаева Е.Р.¹

¹ Московский государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия
jullina74@mail.ru

Появление цисплатина в 1969 году и его аналогов в противораковой терапии, привлекло внимание исследователей к металлоорганическим соединениям с точки зрения кандидатов для создания лекарственных препаратов в онкологии.

Оловоорганические соединения, представляют большой интерес для реализации новых типов фармакологических средств, специфического действия, например, цитостатиков [1]. Желчные кислоты, обладающие важными биологическими свойствами, могут выступать в качестве лигандов для комплексов различных металлов. Например, оловосодержащие производные дезоксихолевой кислоты проявляют противоопухолевую активность [2]. Комплексы некоторых переходных металлов на основе холевой кислоты также обладают противогрибковой активностью [3].

Целью настоящей работы является синтез карбоксилатов Sn(IV) с фрагментами желчных кислот и изучение их антипролиферативной активности. Синтезирована серия оловоорганических карбоксилатов общей формулы R_3SnL , (где R = Me, Ph; LH – холевая (L^1), дезоксихолевая (L^2), литохолевая (L^3) кислоты) путем взаимодействия соответствующих хлоридов Sn(IV) и желчных кислот. Задача работы предусматривала создание аналогов природных полициклических кислот, обладающих потенциальным терапевтическим действием для лечения воспалительных заболеваний, связанных с нарушением редокс- и пролиферативного статуса, гиперхолестеринемии и стимуляции липолиза. Биологическая активность полученных соединений исследована *in vitro* с использованием клеточных линий рака человека. Цитотоксическая активность соединений изучена в МТТ-тесте и определены значения IC_{50} на клеточных линиях рака молочной железы человека (MCF-7), карциномы толстой кишки человека (HCT-116), аденокарциномы легкого человека (A549), аденокарцинома толстой кишки человека (SW480). Также анализировалось влияние соединений на индукцию апоптоза и клеточный цикл методом проточной цитометрии.



Показано, что комплексы Sn(IV) на основе холевых кислот проявляют цитотоксическую активность в наномолярном диапазоне (IC_{50} лежат в пределах от 0,2- 9.7 мкМ). Наиболее активными оказались соединения с фенильными заместителями. Характерно что, лиганды L^1 - L^3 не проявляли цитотоксической активности.

Для анализа апоптоза клетки A549 были обработаны наиболее активными комплексами олова с фенильными заместителями в концентрации $2 \cdot IC_{50}$. Показано, что соединения (Ph_3SnL^1 и Ph_3SnL^2) могут существенно индуцировать апоптоз в клетках аденокарциномы легкого человека (Рис. 1).

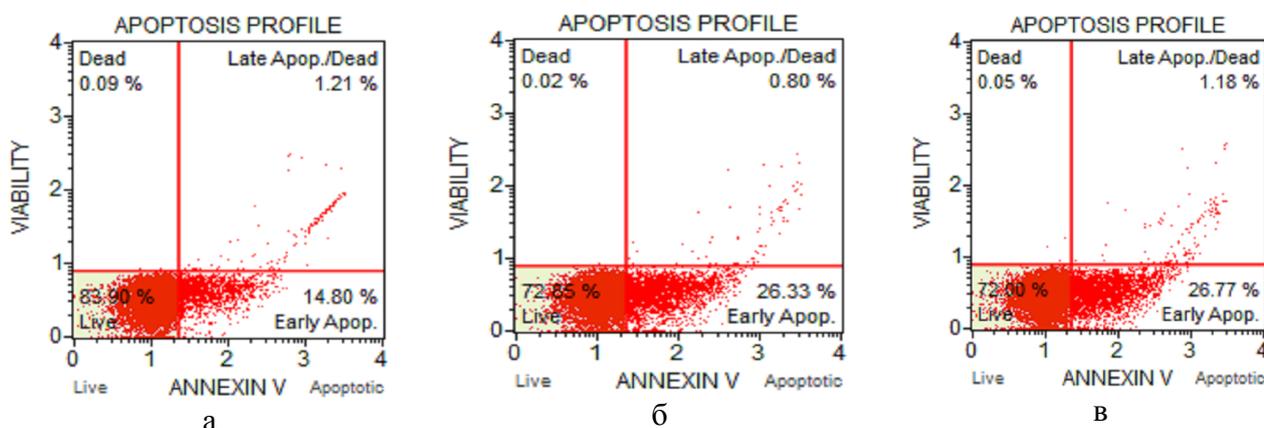


Рис. 1. Анализ апототического профиля методом проточной цитометрии на раковой клеточной линии A549 после обработки Ph_3SnL^1 и Ph_3SnL^2 через 24 ч. Клетки окрашены красителем Annexin V-PI. (а - контроль, б - Ph_3SnL^2 (0.8 μM), в - Ph_3SnL^1 (0.8 μM)).

Общий процент апототических клеток составляет 27,9 % для трифенильного комплекса олова с холевым фрагментом и 27,1 % для аналогичного комплекса с дезоксихолевым фрагментом. Основная масса клеток обнаруживается в раннем апоптозе и составляет 26 %.

При мониторинге клеточного цикла оценивалось распределение клеток по G1/G0-, S- и G2/M-фазам клеточного цикла путем определения относительного содержания ДНК в клетках при помощи ДНК-связывающего флуоресцентного красителя PI (иодистый пропидий). Показано, что соединения блокируют фазу G2/M клеточного цикла (подготовка к митозу/митоз).

Таким образом, очевидным является высокий потенциал оловоорганических производных желчных кислот для отбора соединений-лидеров, которые могут быть использованы в качестве лекарственных препаратов антипролиферативного спектра действия.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] T.A. Antonenko, D.B. Shpakovsky, M.A. Vorobyov, Yu.A. Gracheva, E.V. Kharitonashvili, L.G. Dubova, E.F. Shevtsova, V.A. Tafeenko, L.A. Aslanov, A.G. Iksanova, Yu.G. Shtyrlin, E.R. Milaeva. // Appl. Organomet. Chem., 2018, 32:e4381, 1-12.

[2] F. Shaheen, S. Ali, S. Rosario, N.A. Shah. // J. Coord. Chem., 2014, 67, 1851.

[3] K. Tripathi, D. A. J. Kumar, T. Siva. Orient. // J. Chem., 26, 983 (2010)

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№17-03- 01070, 18-03-00203).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА САМОЗАЛЕЧИВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ZrB_2

Дедова Е.С.^{1,2}, Бурлаченко А.Г.¹, Мировой Ю.А.^{1,2}, Буяков А.С.^{1,2,3}, Буякова С.П.^{1,2,3}

¹*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,*

²*Национальный исследовательский Томский политехнический университет*

³*Национальный исследовательский Томский государственный университет*

Керамики на основе боридов, карбидов и нитридов тугоплавких соединений относятся к классу высокотемпературных материалов. Основное применение такие керамики нашли в термонагруженных конструкциях, способных работать при температурах близких к 2500 °С и выше. Высокотемпературные керамики считаются наиболее перспективными материалами для термостойких изделий вследствие уникального сочетания свойств, в том числе относительно низкой плотности, хорошей электро- и теплопроводности, высокой твердости, высокой температуры плавления и устойчивости к тепловому удару, а также превосходной механической и химической стабильности при высоких температурах. Однако критической проблемой является имманентная хрупкость, присущая керамикам. Высокая чувствительность к дефектам, возникающим в процессе эксплуатации, существенно снижает надёжность и долговечность керамических изделий. Создание структурно-фазовых предпосылок для самозалечивания дефектов в высокотемпературных керамиках позволит существенно повысить надёжность и расширить области их использования. Введение различных добавок позволяет активировать процесс самозалечивания дефектов. Целью данной работы являлось изучение влияния добавок на кинетику самозалечивания дефектов в керамических композитах на основе ZrB_2 .

Материалами для исследований служили керамические композиты ZrB_2 -SiC, ZrB_2 -ZrC-SiC, ZrB_2 -ZrC-SiC- ZrO_2 , полученные горячим прессованием при давлении 30 МПа при температуре 1900 °С с изотермической выдержкой в течение 10 минут в среде аргона. Фазовый состав композитов анализировался по рентгеновским дифрактограммам, полученным при $CuK\alpha$ излучении. Дефекты в композитах в виде пропилов в среднем глубиной 150 мкм были сформированы алмазным инструментом. Кинетика самозалечивания дефектов в керамических образцах композитов изучалась после их нагрева до температур 1200, 1400 и 1600 °С в атмосфере воздуха. Процент самозалечивания (H) рассчитывался из выражения $H=(L_0-L_n)/L_0*100\%$, где L - глубина дефектов до и после нагрева [1].

Самозалечивание дефектов в керамиках является результатом окислительных процессов. В случае исследуемых керамик на основе ZrB_2 формирование оксидного слоя обусловлено окислением компонентов, входящих в состав композитов, вследствие взаимодействия с кислородом в процессе отжига. В этом случае ZrC окисляется до ZrO_2 и CO_2 при температурах выше 380° С [2]; ZrB_2 окисляется до ZrO_2 и B_2O_3 при температуре выше 650° С [3]; SiC окисляется до SiO_2 и CO_2 при температуре выше 900° С [4]. Таким образом, самозалечивание дефектов в керамике реализуется по двум механизмам – окисление ZrC, ZrB_2 и SiC с образованием диоксида циркония и боросиликатного стекла, имеющего сложную структуру ($B_2O_3+SiO_2$).

Рентгеновский анализ показал, что фазовый состав композитов был представлен исходными компонентами. Нагрев на воздухе до температуры 1200 °С привел к изменению фазовый состав поверхности композитов, который был представлен оксидными фазами.

Микроскопические исследования показали, что поверхность композитов после отжига представляет собой оксидный слой, состоящий из боросиликатного стекла, проникающего в пористый каркас диоксида циркония.

На рисунке 1 представлены зависимости изменения толщины оксидного слоя (h), прироста массы (Δm) и процента самозалечивания дефектов (H) керамических композитов от температуры нагрева. Согласно полученным данным, окисление керамики ZrB_2-SiC при нагреве до температуры $1200\text{ }^\circ\text{C}$ протекает медленно, о чем свидетельствует небольшой прирост массы и малая толщина оксидного слоя, сформированного на поверхности композитов. Рост температуры отжига приводит к незначительному увеличению значений h и Δm . Наибольший процент самозалечивания дефектов для керамики ZrB_2-SiC составил 60% при температуре $1600\text{ }^\circ\text{C}$.

Введение добавки карбида кремния в состав композита ZrB_2-SiC ускоряет процесс окисления материала, что подтверждается ростом толщины оксидного слоя и приростом массы. В этом случае процент самозалечивания составил 65% при температуре $1200\text{ }^\circ\text{C}$ с последующим увеличением до 100% по мере роста температуры отжига.

Более эффективное самозалечивание дефектов наблюдается для керамики $ZrB_2-ZrC-SiC$ с добавкой ZrO_2 , которое составило практически 90% при температуре нагрева при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ и 100% с последующим ростом отжига. Присутствие диоксида циркония в составе композитов $ZrB_2-SiC-ZrC$ активировало окисление материала, что подтверждается ростом толщины оксидного слоя, которая значительно превышала глубину дефектов, и приростом массы.

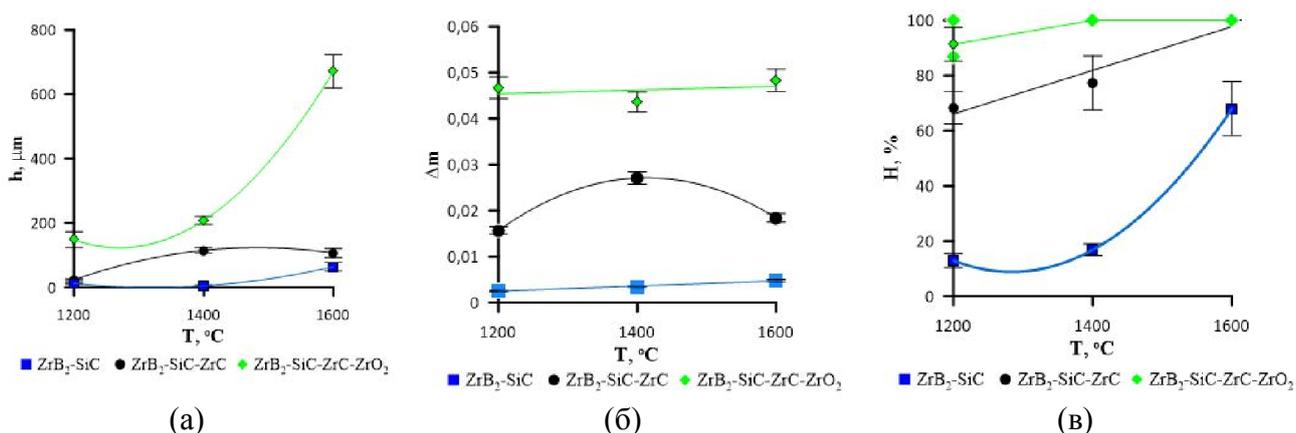


Рисунок 1 – Зависимость изменения (а) толщины оксидного слоя, (б) прироста массы, (в) процента самозалечивания от температуры отжига

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Pei R. et al.// Journal of the European Ceramic Society. 2017. 37. Pp. 441 – 450.
- [2] Shimada S. // Solid State Ionics. 2002. 149. Pp. 319–326.
- [3] Guo W.M., Zhang G.J., Kan Y.M.//J. Alloys Compd.2009. 471. Pp. 502–506.
- [4] Rezaie A., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E.// J. Eur. Ceram. Soc. 2007. 27, Pp.2495–2501.

Работа выполнена при поддержке проекта Российского научного фонда № 18-72-00057 (30.07.2018 г)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ (Ni-Ti)-TiB₂ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ.

Дубкова Я.А.¹, Шульц Н.А.¹, Промахов В.В.²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск, Россия

Развитие сфер науки и техники предполагает и сопутствующее создание и усовершенствование материалов, отвечающих современным требованиям: способностью к эффективной работе в условиях повышенных нагрузок, повышенной надежностью, ресурсностью, стойкостью к агрессивным воздействиям внешней среды, а также высокими физико-механическими показателями. Оценка развития науки и технологий в России и за рубежом показывает, что в мире активно развиваются следующие группы материалов: интеллектуальные материалы, метаматериалы, интерметаллиды, нанокристаллические и аморфные металлы, полимерные и полиматричные композиты, высокотемпературные металлические материалы, сплавы с памятью формы, долговечная керамика, слоистые материалы и др. Эти материалы обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками и повышают свойства изготавливаемых изделий, например жаропрочность. В качестве таких материалов могут выступать интерметаллические соединения Ni и Ti [1]. Перспективным представляется легирование подобных материалов керамическими частицами, например TiB₂ [2, 3], а также, совместно с возможностями аддитивных технологий, создание металлокерамических материалов и изделий из них с повышенными физико-механическими свойствами.

В рамках данной работы проведены синтез и исследование свойств порошков системы (Ni – Ti) – TiB₂, определение возможности применения порошковой системы (Ni – Ti) – TiB₂, в машинах прямого лазерного выращивания, а также исследование влияния особенностей структурно-фазового состояния на механические свойства композиционных материалов системы (Ni-Ti)-TiB₂, получаемых классическим методом (прессование и спекание) и с применением технологии прямого лазерного выращивания.

Порошковые материалы системы (Ni – Ti) – TiB₂ получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из микроразмерных порошков бора, титана и никеля с последующим механическим размолу, классификацией и плазменной сфероидизацией для достижения параметров, оптимальных для возможности применения порошка для последующего изготовления образцов аддитивными методами [4].

На рисунке 1 приведены РЭМ-изображения полученных порошков (Ni – Ti) – TiB₂. Согласно данным элементного анализа и данным рентгенофазового анализа (РФА), порошковые частицы состоят из интерметаллида NiTi (светлые области) с включениями TiB₂ (темные области) в массовом соотношении 82 масс. % и 18 масс. % соответственно.

Из полученных порошков изготавливали две группы образцов: первая группа изготавливалась прессованием и спеканием в вакуумной печи при температуре 1650 °С, вторая – с применением технологии прямого лазерного выращивания (методом послойного выращивания из порошка NiTi-TiB₂, подаваемого в зону выращивания в виде газопорошковой смеси) [5, 6]. РЭМ-изображения полученных образцов представлены на рисунке 2.

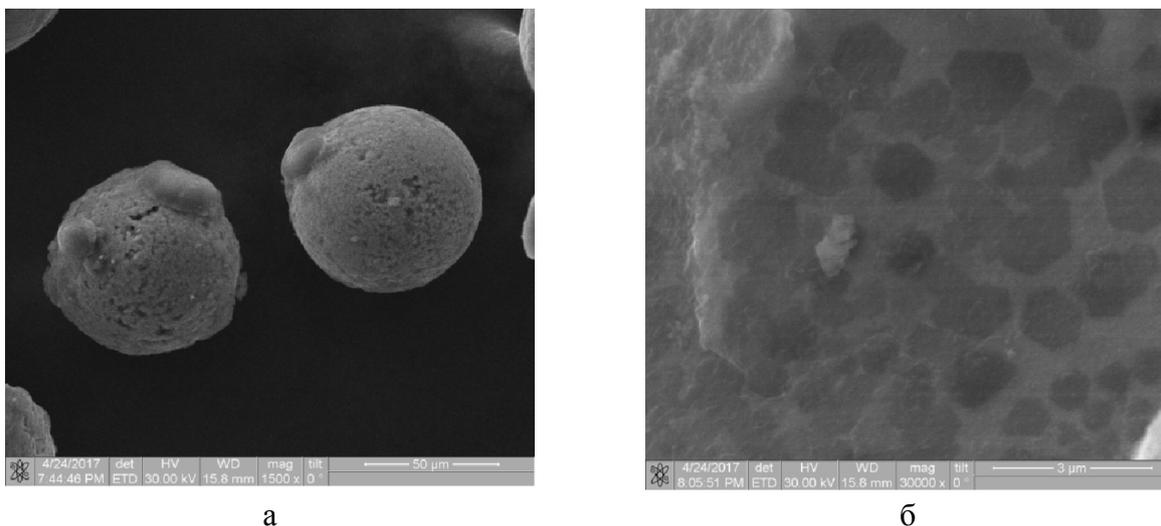


Рисунок 1 – Общий вид порошков после плазменной сфероидизации (а), темные области - включения TiB_2 , распределенные в интерметаллидной матрице (б)

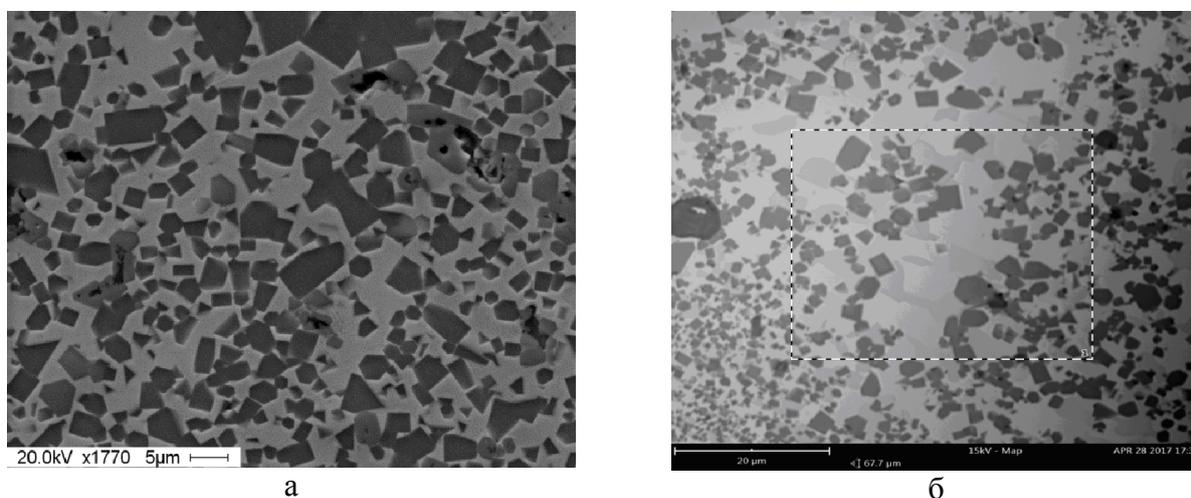


Рисунок 2 – РЭМ-изображения структуры образцов $NiTi-TiB_2$: полученных по классической технологии (а) и полученных по аддитивной технологии

Для полученных образцов проводили: механические испытания (растяжение, трехточечный изгиб, сжатие). Механические испытания проводили на универсальной испытательной машине Instron 3369 при комнатной температуре. В ходе испытаний получены следующие значения (таблица 1). Для аддитивных образцов заметно значительное повышение значения предела прочности при испытаниях на растяжение и изгиб, а также коэффициентов теплопроводности и температурного расширения.

Результаты исследований показали, что получаемые материалы представлены в виде композиционного материала: металлической матрицы с включениями TiB_2 . Механические испытания показали повышение таких характеристик, как предел прочности при изгибе и при растяжении, коэффициент теплопроводности, а также способности деформироваться под действием приложенных нагрузок для материалов, изготовленных методом прямого лазерного выращивания. Таким образом, полученная порошковая система $(Ni-Ti)-TiB_2$ не только пригодна для получения материалов методом прямого лазерного выращивания, но показывает повышение некоторых характеристик по сравнению с материалами, полученными классическим методом. Также научный коллектив предполагает, что, варьируя массовое соотношение компонент, а также модифицируя компонентный состав, возможно добиться более высоких механических характеристик получаемых материалов. Такие работы проводятся в настоящее время.

Таблица 1. Данные о физико-механических свойствах образцов, полученных из системы (Ni-Ti)-TiB₂ классическим методом и аддитивными методами

Исследуемый параметр	Получение: прессование и спекание	Получение: метод ПЛВ
Предел прочности при сжатии, МПа	2100 ± 50	1830 ± 65
Предел прочности при растяжении, МПа	530 ± 25	860 ± 30
Предел прочности при изгибе, МПа	250 ± 15	1320±40
Предел текучести ($\sigma_{0.2}$), МПа	1600 ÷ 1700 – при испытаниях образцов на сжатие; 190 ÷ 200 – при испытаниях образцов на растяжение	990 ÷ 1090 – при испытаниях образцов на сжатие; 110 ÷ 160 – при испытаниях образцов на растяжение
Модуль упругости, ГПа	240 ÷ 260	29 ÷ 33
Коэффициент Пуассона	0.12 ÷ 0.13	0.29 ± 0.01
Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	4.2 ÷ 5.3	12.5 ÷ 13.6
Коэффициент линейного температурного расширения, $10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	8.1 ÷ 9.6	11.3 ÷ 12.4
Относительная деформация образца	0.06 ± 0.01 – при испытаниях на сжатие; 0.0076 ± 0.005 – при испытаниях на растяжение	0.32 ± 0.01 – при испытаниях на сжатие; 0.11 ± 0.005 – при испытаниях на растяжение

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Каблов Е. Н., Оспенникова О. Г., Ломберг Б. С. //Автоматическая сварка. 2013. №. 10-11. С. 23-32.
- [2] Yang Y. et al. //Materials Science and Engineering: A. 2007. Т. 445. С. 398-404.
- [3] Lü L. et al. //Scripta Materialia. 2001. Т. 45. №. 9. С. 1017-1023.
- [4] Zhukov et al. //Abstract book of The 6th International Symposium on Energetic Materials and their Applications. 2017. С. 61.
- [5] Туричин Г. А. и др. //Сварка и диагностика. 2015. №. 3. С. 54-57.
- [6] Туричин Г. и др. //Фотоника. 2015. №. 4. С. 68-83.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-38-00499

АНИЗОМЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

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

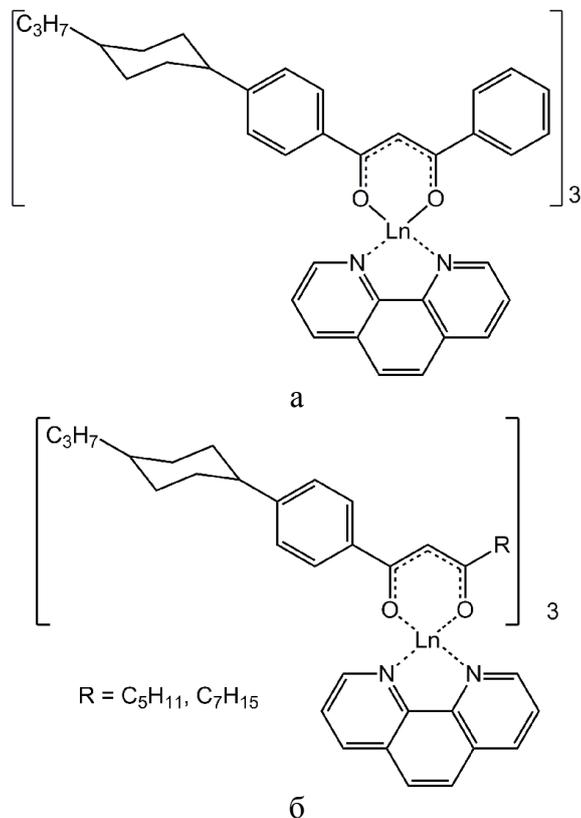


Рис. 1. Структура синтезированных анизометричных аналогов комплексов $Ln(DBM)_3Phen$ (а) и $Ln(bzac)_3Phen$ (б)

Координационные соединения лантаноидов (III) представляют собой перспективный класс веществ, которые могут быть использованы в качестве эффективных люминесцентных материалов для различных применений. Их основным свойством и преимуществом является эффективное свечение, обеспечиваемое ионом Ln (III), а не органическими лигандами. Анизометричные комплексы, за счет наличия большого числа длинных алкильных и циклогексановых фрагментов, являются аморфными, имеют хорошую растворимость в органических растворителях, смешиваемость с полимерами и низкие температуры плавления. Это позволяет получать на их основе оптически прозрачные малодефектные нано- и микроразмерные пленочные материалы высокой однородности различными методами, применяемыми в современных технологиях, такими как полимеризация в объеме, напыления из растворов или путем плавления [1].

В работе были получены анизометричные аналоги комплексов $Ln(DBM)_3Phen$ и $Ln(bzac)_3Phen$ (рис. 1). На основе синтезированных комплексов путем плавления были получены микроразмерные пленки, которые при облучении ультрафиолетовым светом проявляют характерную люминесценцию (рис. 2). Коэффициент светопропускания пленок достигал 95% во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (450 – 1000 нм). При этом они практически полностью поглощали излучение в УФ области (рис. 3).

Благодаря вышеперечисленным свойствам пленки являются малочувствительны к солнечному излучению или искусственному освещению (лампы накаливания, галогенные и люминесцентные лампы) в видимой области спектра, которые могут служить мощным источником оптических помех.

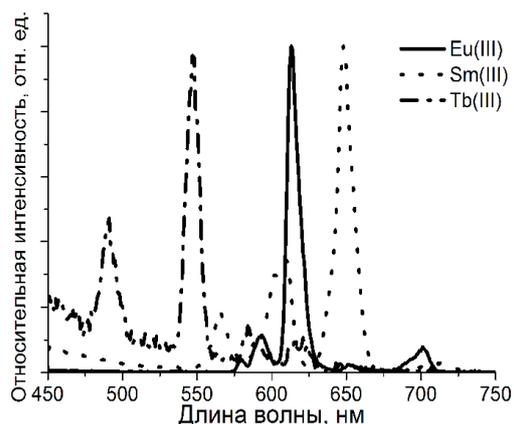


Рис. 2. Спектры люминесценции анизометричных комплексов Ln(III)

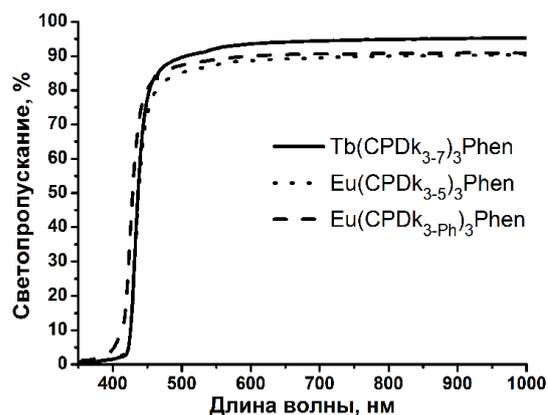


Рис. 3. Спектры светопропускания пленок анизометричных комплексов Ln(III)

Полученные комплексы были использованы при создании композитных полимерных пленочных материалов. При этом особенности строения комплексов, а именно наличие большого числа алкильных фрагментов, позволяют при внедрении комплексов лантаноидов в различные полимерные матрицы невелировать процессы кристаллизации, более широко варьировать и значительно повысить концентрации излучающего иона.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Knyazev A.A., Karyakin M.E., Krupin A.S., Romanova K.A., Galyametdinov Y.G. // Inorg. Chem. 2017., V. 56., I. 11., P. 6067-6075.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ грант № 18-13-00112

ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИФЕНИЛПОРФИРИНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК

Кузьмин С.М.^{1,2}, Чуловская С.А.¹, Парфенюк В.И.^{1,3}

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

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

smk@isc-ras.ru

Создание эффективных фотоактивных и полупроводниковых материалов на основе органических веществ невозможно без изучения свойств и тщательного отбора вероятных прекурсоров для создания электропроводящих органических пленок, а также без совершенствования методов их формирования. В настоящей работе развивается метод активированного супероксид анион-радикалом ($O_2^{\cdot -}$) электрохимического осаждения. Электрохимическое формирование пленок поли-2Н-5,10,15,20-тетракис(мета-гидроксифенил)порфирина ($H_2T(3-OHPh)P$) and поли-2Н-5,10,15,20-тетракис(пара-гидроксифенил)порфирина ($H_2T(4-OHPh)P$) из растворов в диметилсульфоксиде изучено в

потенциостатическом и потенциодинамическом режимах. Найдены области потенциалов и определены стадии формирования полипорфириновых пленок. Показано, что взаимодействие гидроксипорфирина с $O_2^{\cdot-}$ вносит существенный вклад в электрохимическое осаждение пленок. Сделан вывод о важной роли предокисленных (предвосстановленных) состояний в процессе осаждения пленки. Впервые доказано формирование *поли-Н₂Т(3-ОНPh)P* и *поли-Н₂Т(4-ОНPh)P* пленок в потенциостатических условиях в области потенциалов электровосстановления кислорода. Изучено влияние структуры прекурсора на кинетику формирования пленок, их толщину, морфологию поверхности и физико-химические характеристики. Определено, что в условиях активированного $O_2^{\cdot-}$ электрохимического осаждения формирующиеся пленки *поли-Н₂Т(3-ОНPh)P* имеют более выраженные пассивирующие свойства по сравнению с пленками с *поли-Н₂Т(4-ОНPh)P*. Показано, что в условиях применяемого метода осаждения формируется полимерная структура, в которой С-О-С мостики являются основным мотивом связывания гидроксифенилпорфиринов в *поли-порфириновой* пленке. Для пленок *поли-Н₂Т(4-ОНPh)P* оценено значение удельного сопротивления пленки (1500 Ом*см) и обнаружен обратимый электрохромный эффект, что открывает широкие возможности для их практического применения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678).

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ

Малахов С.Н., Чвалун С.Н.

НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

s.malakhov@mail.ru

Использование многокомпонентных полимерных систем является эффективным способом улучшения характеристик конечных изделий. Из смесей полимеров возможно получать материалы, обладающие как свойствами исходных полимеров, так и специфическими свойствами, в т.ч. возникающими за счет химических взаимодействий компонентов смеси. Кроме того, для изменения характеристик полимеров – механических, электрофизических, тепловых, барьерных – либо придания им новых качеств, например, антибактериальных или ранозаживляющих, широко применяется введение в полимерную матрицу небольших количеств наполнителей (как правило, минеральных). С другой стороны, наполнение полимеров может быть использовано для снижения себестоимости выпускаемых изделий – в этом случае доля вводимой добавки может достигать до 50-60%, а сама она должна быть недорогой. Одним из наиболее распространенных наполнителей подобного рода является карбонат кальция.

Полипропилен (ПП) – крупнотоннажный полимер, сочетающий ряд полезных свойств – легкий вес, отсутствие влагопоглощения, хорошую механическую прочность, высокую химическую стойкость – с низкой стоимостью. Наполнение полипропилена позволяет еще больше снизить себестоимость получаемых изделий при сохранении достаточных эксплуатационных характеристик. Волокна и нетканые материалы на основе полипропилена представляют значительный практический интерес – например, в сферах фильтрации и создания защитных покрытий. Для получения подобных материалов может быть использован ряд методов, в т.ч. электроформование. Из-за крайне ограниченной

растворимости полипропилена, его переработка в волокно из раствора затруднительна и, как следствие, нецелесообразна.

В работе показана возможность получения нетканых микроволоконистых материалов (с диаметром волокон до 1.5 мкм) на основе полипропилена в смеси с полистиролом либо наполненного карбонатом кальция (до 50% масс.). Изучено влияние состава смеси/композита на реологические и электрофизические характеристики расплава. Состав и структура полимеров – как в исходном виде, так и после переработки в волокна – исследованы с использованием методов ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Показано, что надмолекулярная структура исходных полимеров и композитов на основе полипропилена характеризуется наличием кристаллов стабильной α -формы, в то время как в нетканых материалах преобладает низкопорядоченная смектическая мезофаза. Установлено, что полученные микроволоконистые матрицы демонстрируют супергидрофобные свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых-кандидатов наук (проект МК-3783.2018.3).

ЛИНЕЙНЫЕ СИЛОКСАНЫ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ: ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Малахова Ю.Н.^{1,2}, Ступников А.А.^{1,2}, Кадина Ю.А.^{1,2}, Кузнецов Н.М.¹

¹Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,
j.malakhova@mail.ru

Гибкость и способность к изменению конформации силоксановой цепи как в объеме, так и на межфазных границах обуславливает широкий спектр применений, включающий стабилизацию гетерофазных систем [1–5]. При самоорганизации в межфазном слое молекулярная масса гомологов, а также наличие и положение присоединения заместителей влияет на процесс формирования слоев, их толщину, вязкоупругие характеристики, что регулировать размеры дисперсной фазы в эмульсиях мономера и дисперсиях полимера при проведении гетерофазной полимеризации с использованием поверхностно-активных кремнийорганических соединений [6–9].

Стабильность тонких пленок, пен, суспензий и эмульсий коррелирует с динамическими, в том числе частотно-зависимыми, вязкоэластическими свойствами на межфазной границе [10, 11]. Планарными модельными системами межфазных адсорбционных слоев гетерофазных систем служат ленгмюровские слои на границе раздела вода-воздух. Реологические характеристики (комплексный модуль динамической поверхностной вязкоупругости и его составляющие) ленгмюровских слоев амфифильных соединений могут быть получены оптическими и механическими методами, основанными на измерении отклика системы на возмущение равновесия на межфазной границе при приложении знакопеременной деформации. Преимуществом метода осцилляции барьеров для изучения реологических свойств является отсутствие изменения кривизны поверхности при деформации ленгмюровских слоев и использование малых амплитуд колебаний, что особенно важно при изучении гетерогенных поверхностных пленок [12, 13], которые формируются в области фазовых и конформационных переходов.

Целью работы было установление взаимосвязи между химической структурой, молекулярной архитектурой и коллоидно-химическими, физико-механическими свойствами

ленгмюровских слоев силоксанов, перспективных как поверхностно-активные стабилизаторы гетерофазных систем. Были определены комплексный модуль динамической поверхностной вязкоупругости, его эластическая и вязкостная составляющие при динамической деформации ленгмюровских слоев линейных силоксанов полностью метил-либо частично карбокси-функциональных с концевыми или распределенными по цепи группами в синусоидальном режиме осцилляции барьеров.

Для этого к ленгмюровскому слою, сжатому до определенного значения поверхностного давления, была приложена динамическая нагрузка в результате уменьшения и увеличения в синусоидальном режиме площади межфазной поверхности при помощи подвижных барьеров. Воздействием на систему была синусоидальная механическая деформация, а откликом системы – синусоидальное изменение поверхностного давления в деформируемом ленгмюровском слое. По аналогии с осцилляционными реологическими тестами получены амплитудные и частотные развертки комплексного модуля динамической поверхностной вязкоупругости и его эластической (G') и вязкостной (G'') составляющих (модулей накопления и потерь).

Форма амплитудной развертки для полидиметилсилоксанов различной молекулярной массы идентична: при каждом выбранном поверхностном давлении значения модулей накопления и потерь при малых амплитудах увеличиваются, а затем остаются постоянными. Для получения частотной развертки G' и G'' для каждого поверхностного давления была выбрана наименьшая амплитуда, при которой уже не наблюдается рост модулей. Для полидиметилсилоксанов типичная амплитуда колебаний составила 2% изменения площади поверхности пленки.

Характер изменения модулей накопления и потерь при частотной развертке указывает на реологические характеристики ленгмюровского слоя: преобладание вязкостной или эластической деформации при различных частотах. При увеличении частоты деформации происходит уменьшение модуля накопления, в то время как модуль потерь увеличивается при увеличении частоты деформации и для некоторых поверхностных давлений проходит через максимум. Пересечение кривых G' и G'' называют точкой гелеобразования, при низких частотах деформации ленгмюровская пленка находится в гелеподобном состоянии, а при более высоких переходит в жидкоподобное состояние. Для построения суммарного графика зависимости G' , G'' от площади межфазной поверхности были выбраны их значения в точках гелеобразования (рисунок 1 на примере полидиметилсилоксанов). Около каждой

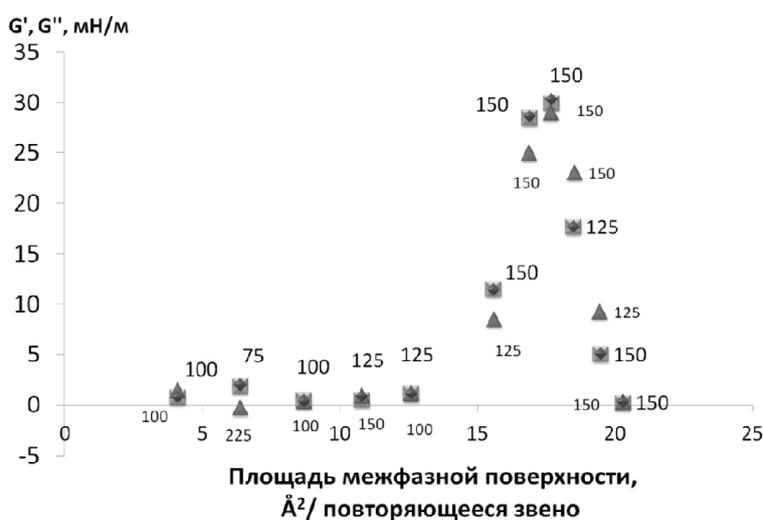


Рисунок 1 – Значения модулей накопления и потерь в точках гелеобразования в зависимости от площади межфазной поверхности, приходящейся на одно повторяющееся звено полидиметилсилоксана молекулярной массы 165 (◆), 37 (■), 4 (▲) кДа. Около точек подписана частота, при которой $G' = G''$.

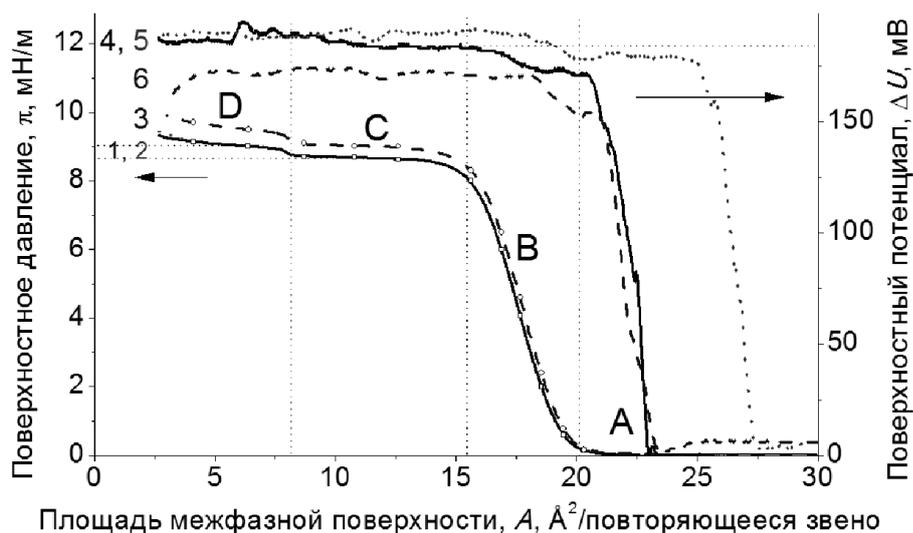


Рисунок 2 – Изотермы поверхностного давления (1–3) и поверхностного потенциала (4-6) сжатия ленгмюровской пленки полидиметилсилоксанов молекулярной массой 165 кДа (1, 4), 37 кДа (2, 5) и 4 кДа (3, 6), $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Буквами отмечены четыре характерных участка.

точки подписана частота, при которой получено данное значение. Вязкоупругие свойства были сопоставлены с конформационными переходами, обнаруженными комплексом методов исследования ленгмюровских слоев при измерении поверхностного давления и поверхностного потенциала (рисунок 2 на примере полидиметилсилоксанов), микроскопии под углом Брюстера. На горизонтальных участках А, С и D значения модулей близки к нулю. Увеличение модулей наблюдается на участке сжатия монослоя В и на участке сжатия спиралей, между С и D. Максимальное значение модулей наблюдается в середине участка сжатия монослоя.

В точках на изотермах поверхностного давления были определены реологические характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yang J.M., Kim J.S. // Journal of Applied Polymer Science. 2018. V. 135. № 6. P. 45821.
- [2] Alzobaidi S. [et al.] // Journal of colloid and interface science. 2018. V. 526. P. 253.
- [3] Xu J. [et al.] // Colloid and Polymer Science. 2018. V. 296. № 1. P. 157.
- [4] Yi T. [et al.] // Journal of Applied Polymer Science. 2017. V. 134. № 23.
- [5] Hou Z. [et al.] // Journal of Surfactants and Detergents. 2016. V. 19. № 4. P. 739.
- [6] Derkach S.R., Kragel J., Miller R. // Colloid journal. 2009. V. 71. № 1. P. 1.
- [7] Shragin D.I. [et al.] // Silicon. 2015. V. 7. № 2. P. 217.
- [8] Грицкова И.А. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2015. Т. 57. № 6. С. 396.
- [9] Ежова А.А. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2019. Т. 61. № 2. С. 125.
- [10] Hilles H. [et al.] // Advances in Colloid and Interface Science. 2006. V. 122. № 1. P. 67.
- [11] Носков Б.А., Быков А.Г. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 6. С. 634.
- [12] Noskov B.A. // Current Opinion in Colloid & Interface Science. 2010. V. 15. № 4. P. 229.
- [13] Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan A., Oliveira O.N. Jr. // Advances in Colloid and Interface Science. 2001. V. 91. P. 221.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук МК-160.2019.3.

ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧЕСКОГО И АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Осипова В.П.¹, Грачева Ю.А.³, Телекова Л.Р.², Половинкина М.А.², Берберова Н.Т.²

¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

²Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

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

osipova_vp@mail.ru

Активные формы кислорода (АФК) являются естественными метаболитами живой клетки [1]. Одно, двух и трёх электронное восстановление кислорода в организме приводит к образованию АФК, при этом донорами электронов, способствующими данному процессу, являются металлы с переменной валентностью [2]. У аэробных животных уровень АФК поддерживается на оптимальном уровне благодаря системе антирадикальной защиты, включающей в себя низкомолекулярные антиоксиданты (аскорбиновая кислота, глутатион, мочевиная кислота) и антиоксидантные ферменты (супероксиддисмутаза, каталаза, глутатионпероксидаза). В результате антропогенной деятельности организм подвергается воздействию поллютантов, в том числе тяжёлых металлов, способствующих активному образованию АФК и снижению антиоксидантной защиты.

Последние данные свидетельствуют об участии окислительного стресса в патогенезе различных трудноизлечимых заболеваний [3], поэтому для нейтрализации действия АФК необходимо применение антиоксидантов [4]. Разработки последних лет показывают, что сероводород и полисульфиды являются цитопротекторными агентами, также сероводород защищает нейроны от окислительного стресса, повышая уровень глутатиона, основного внутриклеточного антиоксиданта [5]. В настоящее время активно проводятся работы по испытанию сераорганических соединений в качестве потенциальных противовоспалительных, противоопухолевых, кардиопротекторных средств и антиоксидантов.

В работе методами *in silico* и *in vitro* проведена оценка цитотоксического и антиоксидантного действия сераорганических соединений: 2,6-ди-*трем*-бутил-4-меркаптофенол (1), 2,6-ди-*трем*-бутил-4-(3-меркаптопропил)фенол (2), бис-3-[3,5-ди-*трем*-бутил-4-гидроксифенил]пропил] сульфид (3), 4,4'-дигидроксидифенил дисульфид (4), бис(3,5-ди-*трем*-бутил-4-гидроксифенил) дисульфид (5), бис(2-метоксифенил) дисульфид (6), бис(3,4-диметоксифенил) дисульфид (7), дифенил дисульфид (8), дифенил трисульфид (9), дибензил дисульфид (10), дициклогексил трисульфид (11), дибутил дисульфид (12), ди-*трем*-бутил дисульфид (13), диаллил дисульфид (14), метилпропил трисульфид (15).

Прогноз цитотоксичности выполнен с помощью CLC-Pred (*Cell Line Cytotoxicity Predictor*) – веб-сервиса для прогнозирования цитотоксичности *in silico*. На основании проведённых расчетов предсказана высокая вероятность цитотоксического эффекта в отношении различных раковых клеток. Вероятность активности, которая варьируется от 0 до 1, в отношении клеток рака молочной железы MCF-7 для соединений составляет от 0.325 до 0.995. Для линий карциномы лёгкого A549 активность предсказана только для соединений 12, 13 и 15 с вероятностью 0.444, 0.400 и 0.744 соответственно. В отношении клеточной линии колоректального рака HCT-116 цитотоксичность прогнозируется только для соединения 13 с вероятностью 0.651.

Для подтверждения прогноза антипролиферативного потенциала сераорганических соединений были проведены экспериментальные исследования на клеточных линиях аденокарциномы толстой кишки человека SW480, линии клеток рака толстой кишки человека HCT-116, клетках линий карциномы лёгкого A549 и клеток рака молочной железы MCF-7 с использованием МТТ-теста в сравнении с доксорубицином. Установлена антипролиферативная активность большинства исследованных соединений, которая

находится в относительно узком диапазоне, значения IC_{50} составляют от 15.5 до 45.3 мкМ (таблица 1).

Таблица 1. Значения IC_{50} жизнеспособности клеток в присутствии сераорганических соединений и доксорубина на клеточных линиях MCF-7, SW-480, A-549, HCT-116

Соединение	IC_{50} , мкМ			
	MCF-7	SW-480	A-549	HCT-116
1	>50	-	-	>50
2	>50	>50	>50	>50
4	45.3	39.4	29.7	22.0
5	>50	>50	>50	>50
6	30.5	22.4	29.6	24.4
7	37.7	21.7	15.5	18.9
8	34.8	30.6	39.2	22.1
9	37.6	23.8	43.6	18.8
10	>50	26.8	>50	26.0
доксорубин	0.28	0.45	0.24	0.65

В тестируемой панели соединение **7** имеет самые невысокие значения IC_{50} для линии раковых клеток A-549 и HCT-116. Дибензил дисульфид **10** проявляет токсичность только в отношении раковых клеток SW-480 и HCT-116. Соединения **1,2** и **5**, являющиеся сераорганическими производными пространственно-затруднённого фенола, для которых ранее подтверждены антиоксидантные свойства [6], практически не влияют на жизнеспособность раковых клеток во всех протестированных концентрациях ($IC_{50} > 50$ мкМ), что свидетельствует об отсутствии токсичности данных соединений.

Известно, что алифатические ди- и трисульфиды, содержащиеся в чесноке и луке, обладают биологической активностью и интенсивно изучаются в качестве препаратов для лечения онкологических и сердечно-сосудистых заболеваний [7]. Фармакологическое действие данных соединений объясняется антиоксидантными свойствами, так как отмечается снижение уровня образования АФК в клетках и предотвращение окислительного стресса. Антиоксидантная активность сераорганических соединений чаще всего связана со способностью разрушать пероксиды без образования активных радикалов и определяется наличием атома S(II) в структуре, но для повышения эффективности антиоксидантного действия желательно вводить дополнительные функциональные группы в структуры соединений, например, пространственно-затруднённые фенольные группы. Подобные гибридные молекулы, сочетающие несколько физиологически активных групп, потенциально способны обладать синергизмом антиоксидантного действия за счет антирадикальной, противопероксидной и хелатирующей активностей.

В работе проведено изучение влияния алифатических и ароматических сераорганических соединений на скорость разложения пероксидов, являющихся первичными продуктами пероксидного окисления липидов, на примере пероксида лауроила ($C_{11}H_{23}COO$)₂. Установлено снижение концентрации пероксида лауроила в присутствии исследуемых соединений, что подтверждает их способность проявлять свойства антиоксидантов (рис.1).

Параллельно с определением содержания пероксид лауроила в присутствии исследуемых соединений проведена оценка накопления вторичных карбонильных продуктов, дающих окрашенные комплексы с тиобарбитуровой кислотой, и показано, что распад пероксида не приводит к образованию карбонильных продуктов. Наибольшее снижение концентрации пероксид лауроила установлено в присутствии бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил) дисульфида (**5**), дибутил дисульфида (**12**), ди-*трет*-бутил дисульфида (**13**).

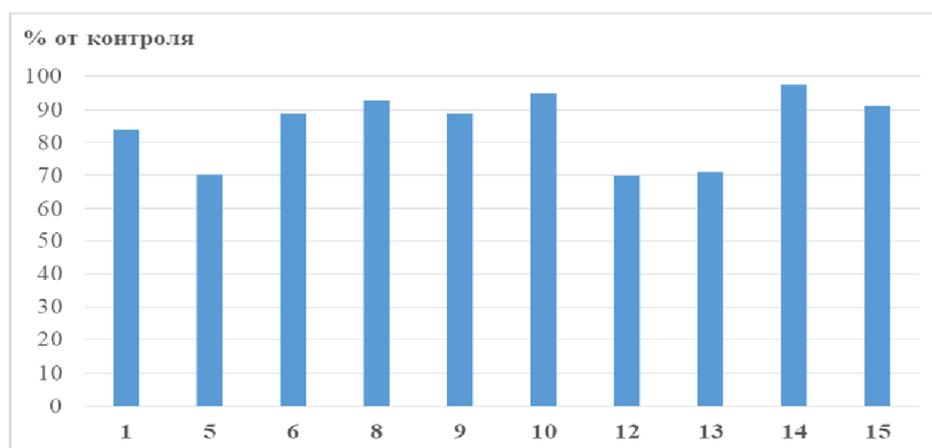


Рис. 1. Уровень разложения пероксида лауроила относительно контроля (без добавок) в начальный момент времени в присутствии соединений, (%): 2,6-ди-*трет*-бутил-4-меркаптофенол (**1**), бис(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил) дисульфид (**5**), бис(2-метоксифенил) дисульфид (**6**), дифенил дисульфид (**8**), дифенил трисульфид (**9**), дибензил дисульфид (**10**), дибутил дисульфид (**12**), ди-*трет*-бутил дисульфид (**13**), диаллил дисульфид (**14**), метилпропил трисульфид (**15**).

Таким образом, исследована антиоксидантная и цитотоксическая активность сераорганических соединений. Обнаружено, что данные соединения играют защитную роль против окислительного повреждения. Прогноз цитотоксичности *in silico* сераорганических соединений подтверждён экспериментальными данными *in vitro*.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Скулачев В.П. // Соросовский общобразовательный журнал. 1996. № 3. С. 1.
- [2] В.И. Донцов, В.Н. Крутько, Б.М. Мрикаев, С.В. Уханов//Труды ИСА РАН 2006.Т.19. 50.
- [3] Toyokuni, S. // Pathol. Int. 1999. Vol. 49. P. 91.
- [4] Neeti Sharma. // Biol. Med. 2014. Vol. 6. N 3. P. 1.
- [5] Н. Kimura // Antioxidants & redox signaling. 2015. Vol.22. No.5. P.362.
- [6] Зенков Н.К., Кандалинцева Н.В., Ланкин В.З., Меньщикова Е.Б., Просенко А.Е. Фенольные биоантиоксиданты. 2003. 328 с.
- [7] Cerella C, Dicato, Jacob C, Diederich M. // Anti-Cancer Agents in Medicinal Chemistry. 2011. Vol. 11. No. 3. P. 267.

Работа выполнена при поддержке гранта №17-13-01168 Российского научного фонда (in silico, in vitro) и гранта №18-03-00203 Российского фонда фундаментальных исследований (синтез).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(p-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА МЕТОДОМ МОТТА-ШОТТКИ

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

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

²Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
mvt@isc-ras.ru

Одно из фундаментальных свойств любого полупроводника — потенциал плоской зоны. Для определения полупроводниковых характеристик полипорфириновых пленок

использовали подход Мотта-Шоттки на основе данных электродного импеданса. Измерения электрохимического импеданса проводили в дегазированном водном растворе 0.5 М КСl + 0.001 М $K_3(Fe(CN)_6)$. Допущение Мотта-Шоттки предполагает применимость одномерного уравнения Пуассона для распределения потенциала на межфазной границе и распределения Больцмана для концентрации носителей заряда в потенциальном поле.

Для полученных пленок построены зависимости в координатах Шоттки (рис. 1 а, б) Для исследуемых пленок, полученных в разных режимах, наклон зависимости отрицательный, что свидетельствует о дырочной проводимости пленок (полупроводник р-типа). Режим осаждения не влияет на тип проводимости осажденных пленок.

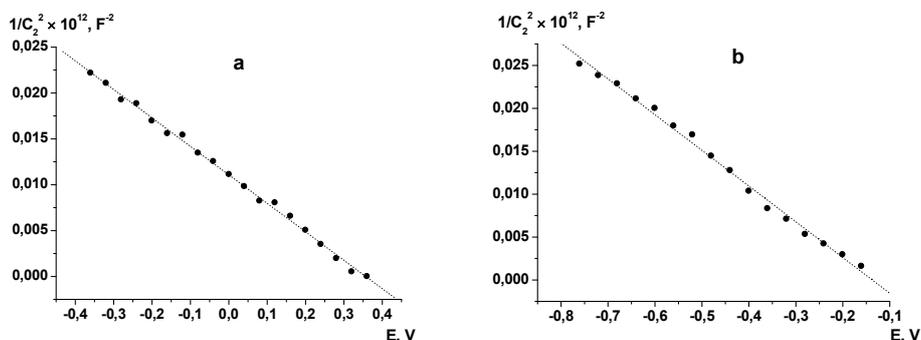


Рис. 1. Зависимость величины обратного квадрата емкости межфазной границы от потенциала рабочего электрода для полипофириновых пленок на основе $H_2T(4-OHPh)P$, полученных: а – из раствора этанола в потенциодинамическом режиме, б - из раствора этанола в потенциостатическом режиме.

В исследуемом интервале потенциалов проведена аппроксимация экспериментальной зависимости функцией вида $C^{-2} = a + bE$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.997$. Экстраполяция зависимостей к нулевому значению ординат позволяет определить потенциал плоских зон E_{fb} полученных полупроводниковых пленок:

$$-\frac{a}{b} = E_{fb} + \frac{kT}{e} \quad (1)$$

Потенциал E_{fb} соответствует состоянию, при котором энергия зарядов внутри полупроводника равна энергии зарядов на его поверхности. При условии $E \geq E_{fb}$ возможен безактивационный перенос заряда через межфазную границу, что является благоприятным для применения материала в фото- и электрокаталитических приложениях. Значения потенциалов плоских зон: для поли- $H_2T(4-OHPh)P$, полученного в потенциодинамическом режиме, составляет 0.33 В, для поли- $H_2T(4-OHPh)P$, полученного в потенциостатическом режиме составляет -0.16 В.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bisquert J. Nanostructured Energy Devices: Equilibrium Concepts and Kinetics. Front Cover. CRC Press, Science, 2014, 352 p.

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

ГИДРОГЕЛИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОСМЕТОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Парфенюк Е.В., Долинина Е.С.

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

evp@isc-ras.ru

Гидрогели – это коллоидные системы, в которых дисперсная фаза образует трехмерную макромолекулярную сетку и выступает в роли каркаса, пустоты которого заполнены водной средой. Благодаря уникальному сочетанию таких свойств, как способность удерживать большое количество воды, пористость, мягкая консистенция, отличные вязкоупругие свойства и пр., гидрогели находят широкое применение в различных областях жизнедеятельности человека. Особое значение гидрогели приобрели при создании новых материалов биомедицинского назначения. Гидрогели используются в тканевой инженерии, для производства контактных линз. Ранозаживляющие средства, имеющие гелеобразную консистенцию, легко наносятся и впитываются, смываются водой. Их структура позволяет максимально соответствовать пространству внутри раны. Поры гидрогеля могут быть наполнены лекарственным веществом, которое высвобождается при деградации гидрогеля, поэтому гидрогели преимущественно используются в качестве матрицы для длительного и регулируемого высвобождения лекарственных веществ. Очень востребованы гидрогели в индустрии красоты. В косметологии, как отрасли медицины, гидрогели часто являются основой различного рода кремов, масок, филлеров для контурной пластики и биоревитализации.

Обзор литературы показывает, что широкое практическое применение находят гидрогели на основе природных и синтетических полимеров [1,2]. Главный недостаток полимерных гидрогелей – их неустойчивость в биологической среде и быстрое расщепление под действием энзимов, микробов, температуры, рН, что приводит к сокращенному сроку функционирования материала. Коллоидный диоксид кремния является биodeградируемым, биосовместимым, высоко гидрофильным материалом, устойчивым к атакам микробов и энзимов и обладающим значительно более высокой химической, термической устойчивостью, а также механической прочностью. Поэтому неорганические гидрогели на основе диоксида кремния могут стать альтернативой полимерным материалам. Микроструктура гидрогеля диоксида кремния представляет собой агрегированные частицы диоксида кремния, образующие непрерывную сетку, поры которой заполнены водной средой. Изменяя условия золь-гель синтеза таких гидрогелей, можно получать материалы с различными физико-химическими свойствами (например, структура, размер частиц, размер пор, модифицирование матрицы и пр.), что, в свою очередь, оказывает влияние на их функциональные свойства.

Для практического применения гидрогелевых материалов как в качестве мягких препаратов местного назначения, так и в качестве различных косметических композиций важнейшими свойствами являются их реологические или вязкоупругие свойства. Особенно это касается инъекционных препаратов. Простота введения гидрогеля зависит от его вязкости и пластичности, тиксотропных свойств. После введения материал не должен подвергаться деструкции или полностью деформироваться, а также должен сохранять свои упругие свойства после введения. Поэтому цель данной работы состояла в разработке условий синтеза гидрогелей диоксида кремния и исследовании их реологических и других физических свойств. Следует отметить, что данные по реологическим свойствам гидрогелей диоксида кремния весьма ограничены в литературе.

Гидрогели были синтезированы с использованием золь-гель технологии и тетраэтоксилана в качестве прекурсора диоксида кремния. Образование золя

катализировалось раствором кислоты (концентрация HCl изменялась в пределах 0.25 М – 4.0 М). Гелеобразование происходило в среде с нейтральной pH, т.к. для биомедицинского применения конечный продукт должен иметь pH, близкую к нейтральной. В качестве нейтрализующих агентов использовались фосфатный буферный раствор, раствор щелочи и их смесь. Кроме того, исследования, опубликованные в литературе, показывают, что порядок смешивания при золь-гель синтезе оказывает большое влияние на процессы самоорганизации материала и, в конечном итоге, его структуру и свойства [3,4]. В данной работе гидрогели диоксида кремния были получены двумя способами: вливанием нейтрализующего агента в золь и наоборот, вливанием золя в нейтрализующий агент.

Методом динамического рассеяния света определены размеры частиц гидрогелей и их распределения по размерам, а также их дзета-потенциалы. Получены данные по плотности синтезированных гидрогелей, а также данные по их пористости. Исследования вязкости синтезированных гидрогелей было проведено на вискозиметре Брукфильда (RV DV-II+PRO). Были определены динамическая вязкость и напряжение сдвига при различных скоростях сдвига, тиксотропные свойства гидрогелей. Также была исследована деформация синтезированных образцов при механических воздействиях. Исследования проведены на установке для испытания образцов на сжатие и растяжение [5], которые позволили определить относительную деформацию, напряжение, модуль упругости при растяжении и сжатии. Было изучено влияние условий синтеза на указанные характеристики.

Анализ полученных данных показал, что условия синтеза оказывают существенное влияние на вязкоупругие свойства синтезированных гидрогелей. Выявленные закономерности влияния связаны со структурными особенностями гидрогелей, сформированными в различных условиях. Результаты проведенного исследования позволили оптимизировать условия синтеза гидрогелей диоксида кремния для получения материалов с заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] E. Caló, V. V. Khutoryanskiy // Eur. Polym. J. 2015. V. 65. P.252
- [2] Y. Li, J. Rodrigues and H. Tomás // Chem. Soc. Rev. 2012. V.41. P.2193
- [3] И.Н. Цветкова. Золь-гель синтез и исследование физико-химических свойств фосфоросиликатных, боросиликатных и фосфатных материалов : диссертация ... кандидата химических наук. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, 2009.
- [4] В.В. Авдин, И.В. Кривцов, Ю.В. Матвейчук// Вестник ЮУрГУ. 2010. №31. С.66
- [5] О. И. Давыдова, А. С. Краев, А. А. Редозубов, Т. А. Трусова, А. В. Агафонов // Ж. физ. химии, 2016, 90, 939-943

Исследования выполнены в рамках госзадания по теме «Научные и технологические основы получения функциональных материалов и нанокмпозитов» (№0092-2014-0003)

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СИСТЕМЫ $ZRW_{2-x}MO_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

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

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

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

mapet1003@mail.ru

Материалы, обладающие отрицательным тепловым расширением, являются привлекательными как с научной точки зрения, так и в плане практического применения. Научный интерес обусловлен решением фундаментальных научных проблем, направленных

на выяснение причин возникновения и объяснение уникального теплового поведения данных материалов. Материалы, сжимающиеся при нагревании, позволяют решить технические (инженерные, конструкторские) задачи, направленные на несовместимость теплового расширения элементов конструкции. Такие материалы находят основное применение в технологии создания композиционных материалов с заданным коэффициентом теплового расширения (КТР) для оптико-механической, космической, электронной и нефтегазовой промышленности. Одним из наиболее перспективных материалов с отрицательным КТР является система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) [1-7]. Такие твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) имеют большую температурную область стабильности, а также могут обладать аномально низким значением КТР в сравнении с крайними членами ряда ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$ [1]. Так же у твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) неблагоприятный фазовый переход, приводящий к изменению значений КТР, будет сдвинут в более низкотемпературную область [6]. При этом остается открытым фундаментальный вопрос о механизме формирования $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).

Ранее авторами впервые получена система твердых растворов типа $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) новым и эффективным гидротермальным методом [8]. Изучен комплекс данных о механизме формирования, структуре, морфологии и свойствах полученных порошков.

Типичный набор рентгенограмм, полученных на станции «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 Сибирского Центра синхротронного излучения для образцов твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) представлен на рисунке 1.

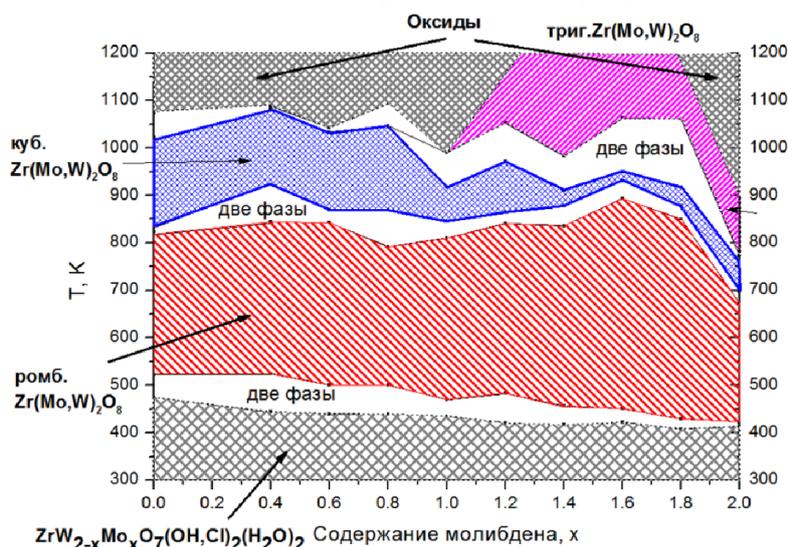


Рисунок 1 Данные высокотемпературного *in situ* исследования $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

Нагрев образца приводит во всех случаях к формированию кубической фазы. Температурная область образования кубической фазы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) небольшая: 30 – 50 К для $x = 1.4 - 1.8$ и 70 – 200 К для $x = 0.2 - 1.2$. Обнаруженные температурные границы образования кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) позволили провести оценку коэффициентов теплового расширения.

Оценка коэффициентов термического расширения проводилась на основании данных, полученных высокотемпературного *in situ* РФА для кубических модификаций полного ряда твердых растворов ($0 \leq x < 2$) с использованием формулы:

$КТР = 1/L \times dL/dT$, где L – параметр элементарной ячейки, соответствующий середине отрезка, dL/dT – изменения параметра на этом отрезке [9].

Уточнение параметров элементарной ячейки было осуществлено с использованием пакета *Torax Academic*. На рисунке 2 представлена типичная зависимость изменения параметров элементарной ячейки от температуры. Для каждого образца была построена

данная зависимость, определено уравнение аппроксимирующей прямой и найден тангенс угла наклона прямой по отношению к оси абсцисс

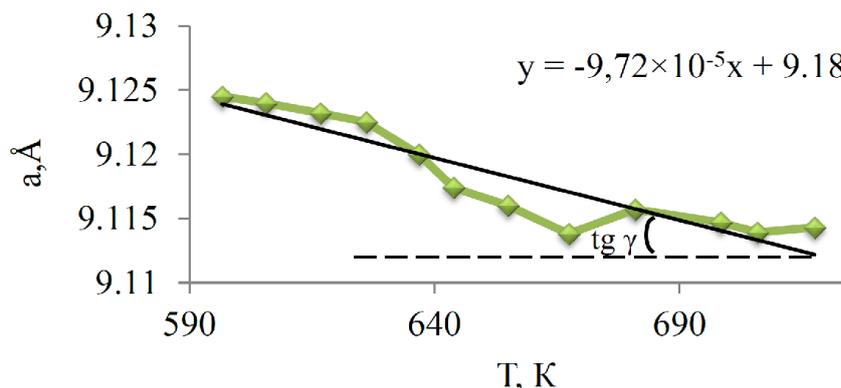


Рисунок 2 Изменение параметров элементарной ячейки при повышении температуры от 595 - 720 К для кубического $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_8$

Результаты расчетов приведены в таблице 1. В целом можно выделить несколько участков со схожей тенденцией изменения КТР в зависимости от содержания «x» в $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$):

- 1) В интервале $0 \leq x \leq 0.8$ (с преобладанием вольфрама (W) в составе) наблюдается тенденция снижения коэффициента теплового расширения, взятого по модулю;
- 2) При $x=1$ коэффициент температурного расширения достигает максимального значения в полном ряду;
- 3) При преобладании молибдена (Mo) в составе твердых растворов ($1 < x \leq 1.2$) наблюдается небольшое снижение КТР, а затем снова рост вплоть до максимальных значений при $x=1.8$.

Таблица 1. Результаты оценки КТР для $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x < 2$)

x	КТР, $\times 10^{-6}K^{-1}$
0	-4.5
0.2	-1.4
0.4	-1.3
0.6	-2.3
0.8*	-4.6
1.0	-10.4
1.2	-4.1
1.4	-7.1
1.6	-7.5
1.8*	-5.4
2.0**	-5.0

*293 до 773 К

**Allen, S; Evans, J.S.O., Negative thermal expansion and oxygen disorder in cubic $ZrMo_2O_8$. Phys. Rev. B: Condens. Matter 2003, 68, 134101-1-134101-3.

Стоит отметить, что оценка значений КТР проводилась при повышенных температурах (в области устойчивости неупорядоченных кубических фаз). Полученные значения несут лишь приблизительную оценку значений КТР и не описывают истинные значения коэффициентов теплового расширения для ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).

Для образцов состава $ZrW_{1.2}Mo_{0.8}O_8$ и $ZrW_{0.2}Mo_{1.8}O_8$ коэффициент температурного расширения был измерен в диапазоне температур от 293 до 773 К. Коэффициент

температурного расширения для $ZrW_{1.2}Mo_{0.8}O_8$ составил $-4.6 \times 10^{-6} K^{-1}$ и $-5.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ для $ZrW_{0.2}Mo_{1.8}O_8$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Closmann, C., Sleight, A. and Haygarth, J. Low-temperature synthesis of ZrW_2O_8 and Mo-substituted ZrW_2O_8 // Journal of Solid State Chemistry. – 1998. – V. 139. – N 2. – P. 424-426.
- [2] Evans, J., Hanson, P., Ibberson, R., Duan, N., Kameswari, U. and Sleight, A. Low-Temperature Oxygen Migration and Negative Thermal Expansion in $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$. Journal of the American Chemical Society. – 2000. – V. 122. – N 36. – P. 8694-8699.
- [3] Lind, C. Two decades of negative thermal expansion research: where do we stand? // Materials. – 2012. – V. 5. – N 6. – P. 1125-1154.
- [4] Shi, Y., Chen, X., Han, J., Ma, H., Li, X., Yang, X. and Zhao, X. Phase transition behavior for $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ compositions at elevated temperatures // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – V. 182. – N 8. – P. 2030-2035.
- [5] Huang, L., Xiao, Q., Ma, H., Li, G., Liao, F., Qi, C. and Zhao, X. Phase Behaviors of the $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=0.2-2.0$). System and the Preparation of an Mo-rich Cubic Phase // European journal of inorganic chemistry. – 2005. – V. 2005. – N 22. – P. 4521-4526.
- [6] Ahmad, M., Lindley, K. and Akinc, M. Hydrothermal Synthesis of $ZrW_{2-\delta}Mo_{\delta}O_8$ ($\delta=0-0.91$) and its $\alpha \rightarrow \beta$ Transformation // Journal of the American Ceramic Society. – 2011. – V. 94. – N 8. – P. 2619-2624.
- [7] Yang, J., Liu, Q., Sun, X., Xu, G. and Cheng, X. Synthesis of negative thermal expansion materials $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) using hydrothermal method // Ceramics International. – 2009. – V. 35. – N 1. – P. 441-445.
- [8] M.Y. Petrushina, Elena Dedova, Alexander Gubanov, Natalya Ruban, Anastasya Kirilovich, Polina Topchian, Arseniy Portnyagin Hydrothermal synthesis and study of the properties of the system $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) // Key Engineering materials. – 2019. – V. 806. – P. 118-123.
- [9] Evdokov, O., Titov, V., Tolochko, B. and Sharafutdinov, M. In situ time-resolved diffractometry at SSTRC, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – V. 603. – N 1-2. – P. 194-195.

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА

Половинкина М.А.¹, Осипова В.П.², Великородов А.В.³, Берберова Н.Т.¹

¹Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

²Южный научный центр Российской Академии Наук, Ростов-на-Дону, Россия

³Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

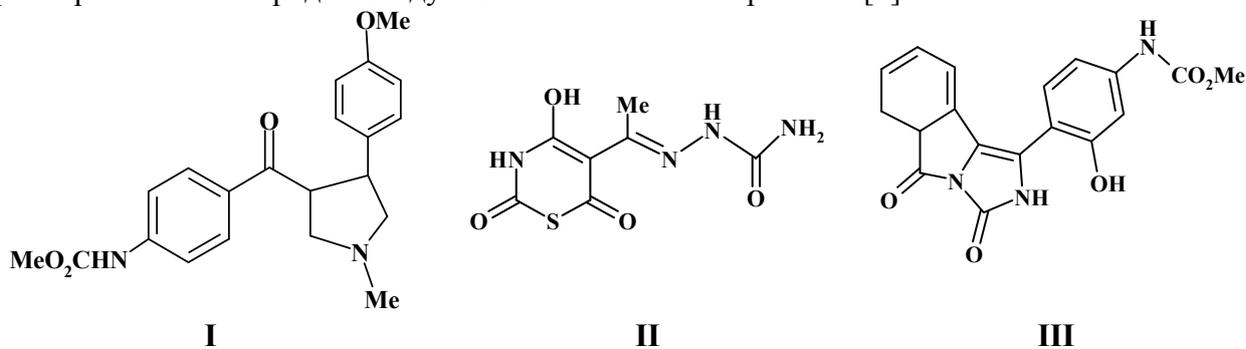
polovinkina.ast@gmail.com

В нормальных физиологических условиях аэробного организма супероксид анион радикал $O_2^{\cdot -}$ участвует в различных реакциях образования активных форм кислорода (АФК) [1]. Ключевую роль в процессе обезвреживания АФК и снижения их токсичности играет система антиоксидантной защиты живого организма. Внешние факторы оказывают различное влияние на ферменты антиоксидантной защиты, как снижая, так и увеличивая их активность. Для снижения токсичности патогенных факторов среды необходимо применение антиоксидантов различной природы. В настоящий момент известно множество антиоксидантов, в том числе гетероциклических соединений, обладающих специфической физиологической активностью по отношению к определённым биологическим мишеням, способных ингибировать развитие окислительного стресса, но они или малоэффективны и не обладают пролонгированным действием, либо проявляют побочные токсические эффекты

[2,3]. В связи с этим, синтез и исследование протекторных свойств новых антиоксидантных гибридных молекул, работающих по различным механизмам ингибирования окислительных процессов, способных повышать эффективность функционирования системы антиоксидантной защиты, является актуальной задачей.

Для получения соединений с максимальной эффективностью и минимальными побочными действиями осуществляется синтез и исследование гетероциклических соединений, содержащих фрагмент пространственно-затруднённого фенола. Исследование новых полифункциональных гетероциклических антиоксидантов на основе 2,6-ди-*tert*-бутилфенола, содержащих в своём составе атомы *S*, *N* и *P*, показало их существенное преимущество перед уже известными аналогами. Некоторые соединения из этого ряда проявили выраженную биологическую активность и рекомендованы для практического применения в качестве антиатерогенных, гепато- и гемопротекторных, а также противоопухолевых препаратов [4,5].

В работе исследована ингибирующая активность новых гетероциклических производных фенола **I-III** на примере модельной системы неферментативного пероксидного окисления липидов (ПОЛ) – окисления *цис*-9-октадеценовой (олеиновой) кислоты в условиях барботирования кислородом воздуха в течении 3 часов при 65°C [6].



Уровень ПОЛ оценивали по накоплению первичных продуктов окисления гидропероксидов (LOOH) [7] и вторичных карбонильных продуктов, дающих окрашенные комплексы с тиобарбитуровой кислотой (TBARS) [8].

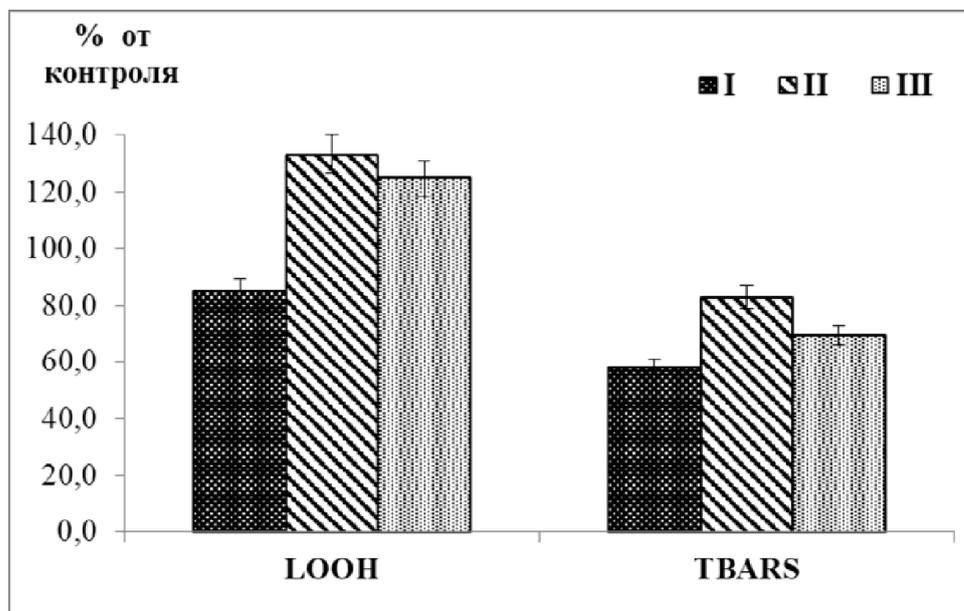


Рис 1. Влияние соединений **I-III** на уровень накопления гидропероксидов LOOH и вторичных карбонильных соединений TBARS в ходе окисления *цис*-9-октадеценовой (олеиновой) кислоты при температуре 65°C (барботирование воздуха 3 часа, концентрация добавок 1 мМ).

Установлено снижение уровня LOOH в присутствии соединения **I** на 20% по сравнению с контролем, добавление соединений **II** и **III** способствует увеличению скорости накопления гидропероксидов на 30 и 20% соответственно (рис. 1). Отмечено уменьшение уровня накопления вторичных продуктов окисления TBARS в присутствии всех соединений, наибольшее (на 40%) при добавлении соединения **I**.

Для описания кинетических кривых накопления гидропероксидов в контроле и в присутствии исследуемых соединений справедливо использовать экспоненциальные функции, их логарифмические анаморфозы ($\ln C/C_0$) имеют линейный характер, что соответствует реакции первого порядка. Кинетические параметры окисления в присутствии соединений **I-III** представлены в таблице. Для соединения **I** наблюдается соотношение $k_i/k_0 < 1$, следовательно, скорость разложения гидропероксидов выше скорости их образования, что подтверждает его ингибирующее действие.

Таблица 1. Значения кинетических параметров k_i/k_0 и q_i для процесса накопления гидропероксидов олеиновой кислоты (LOOH) в присутствии соединений **I-III** после 3 ч инкубирования при 65°C.

Соединения	k_i/k_0	q_i	<i>k_0 – константа скорости реакции псевдопервого порядка накопления LOOH без добавок; k_i – в присутствии исследуемых соединений; $A_i = (C_i - C_0)/C_0$; C_i – концентрация LOOH через 3ч после начала окисления; C_0 – начальная концентрация LOOH в опытах с добавками исследуемых соединений; A_0 – начальная величина для опытов без добавок; $q_i = A_i/A_0$</i>
Без добавок	1	1	
I	0.88	0.49	
II	1.37	0.72	
III	1.26	0.72	

Таким образом, на модельной системе неферментативного пероксидного окисления олеиновой кислоты установлена ингибирующая активность соединения **I** как в процессе образования первичных продуктов окисления гидропероксидов, так и конечных карбонильных соединений. Соединения **II** и **III** обладают промотирующей активностью, увеличивая скорость накопления LOOH, при этом отмечается снижение уровня накопления TBARS, что свидетельствует о различных механизмах ингибирования процесса ПОЛ. Полученные результаты указывают на необходимость проведения дополнительных исследований ингибирующей активности соединений, для уточнения механизма анти-/прооксидантной активности, что в дальнейшем поможет применить экспериментальные данные для создания новых фармацевтических препаратов, не обладающих нежелательными побочными эффектами.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K. Jomova and M. Valko // Toxicology. 2011. Vol. 283. No. 2–3. P. 65.
- [2] K. Singh, M. Bhorl, Y.A. Kasu, G. Bhat, T. Marar // Saudi Pharmaceutical Journal. 2018. V. 26. No. 2. P. 177.
- [3] E. Denisov, I. Afanas'ev // Oxidation and antioxidants in organic chemistry and biology, New York, CRC Press. 2005. 992 p.
- [4] Степкина Н.Н., Великородов А.В. // Успехи соврем. естествознания. 2015. № 11. С. 505.
- [5] Velikorodov A.V., Ionova V.A., Degtyarev O.V., Sukhenko L.T. // Pharm. Chem. J. 2012. Vol. 46. No. 12. P. 715.
- [6] Целинский И.В., Шугалей И.В., Лукогорская С.А. // Рос. Хим. Журн. 2001. Т. 45. № 2. С. 35.
- [7] Ржавская Ф.М. // Жиры рыб и морских млекопитающих. М.: Пищ. пром. 1976. 469 с.
- [8] Строев Е.А., Макарова В.Г., Матвеева И.В. // Практикум по биохимии. М.: ООО «Изд. «Мед.инф. агентство». 2012. 384 с.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-03-00006а.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПРИМЕСЯМИ И ДЕФЕКТАМИ.

*Пономарев А.Н.¹, Корусенко П.М.², Несов С.Н.², Бобенко Н.Г.¹, Егорушкин В.Е.¹,
Мельникова Н.В.³*

¹Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

²Омский научный центр СО РАН, Омск, Россия

³Сибирский физико-технический институт ТГУ, Томск, Россия

alex@ispms.ru

Углеродные нанотрубки и материалы на их основе с момента их получения привлекают исследователей в связи с возможным их применением в качестве сенсоров, холодных полевых эмиттеров, активного материала электродов в устройствах хранения и преобразования энергии.

Изменение электронных свойств МУНТ возможно путем легирования различными элементами (N, B и др.) как на этапе их синтеза, так и постобработки с помощью различных физико-химических методов модифицирования структуры. В результате этого изменяется электронная и кристаллическая структуры УНТ, присоединяются функциональные группы различного состава.

Для получения материалов на основе МУНТ с заданными свойствами необходимы теоретико-экспериментальные данные об изменении кристаллической и электронной структуры МУНТ под влиянием различных типов воздействия, в том числе ионно-пучкового. Это даст возможность прогнозировать физико-химические свойства модифицированных МУНТ на этапе разработки новых материалов.

Теоретический анализ электронной структуры МУНТ обычно проводится методами, учитывающими наличие точечных дефектов и небольших единичных функциональных групп, но не рассматривающими структурные конфигурации, соответствующие присоединенным группам типа ближнего порядка, которые возникают в структуре МУНТ в процессе их синтеза и постобработки.

Для анализа изменения электронной структуры МУНТ вблизи уровня Ферми в зависимости от концентрации легирующих атомов и от типа дефектности кристаллической структуры, использованы данные рентгеноэлектронной спектроскопии (Рис. 1а). Для этого в единой энергетической шкале были совмещены экспериментальные спектры фотоэлектронной и адсорбционной рентгеновской спектроскопии (XPS и NEXAFS), отражающие плотность занятых электронных состояний МУНТ и незанятых состояний углерода, соответственно.

При построении теоретических кривых ПЭС (Рис. 1б) использованы значения температуры равное 300К, значения концентрации примеси: 1.1% (кривая 1, рис.1б) и 4% (кривая 2, рис.1б), 3% (кривая 3, рис.1б) и 10% (кривая 4, рис.1б). Рассчитанные параметры ближнего порядка соответствуют экспериментально установленным дефектным структурам: $\alpha=0.05$ (кривая 1 рис.1б) - для нелегированных трубок, $\alpha=0.11$ (кривая 2, рис.1б)- для N-МУНТ с преобладанием пиридинового азота, расположенного во 2-ой координационной сфере, $\alpha=0.46$ (кривая 3, рис.1б)-для N-МУНТ с преобладанием азота в конфигурации замещения во второй и последующих координационных сферах в плоскости углерода.

Как видно из Рис. 1а (кривая 1), для нелегированных МУНТ, уровень Ферми трубки совпадает с уровнем Ферми анализатора, что свидетельствует о металлическом характере проводимости углеродных нанотрубок. В пользу этого также свидетельствует наблюдаемое пересечение заполненных и свободных состояний вблизи уровня Ферми. В МУНТ, легированных азотом (Рис. 1а, кривая 2), наблюдается повышение плотности занятых состояний вблизи уровня Ферми, а также увеличивается перекрытие занятых и незанятых

состояний. Это происходит под влиянием пиридинового азота, встроенного в стенки МУНТ и являющегося донором [1, [2]].

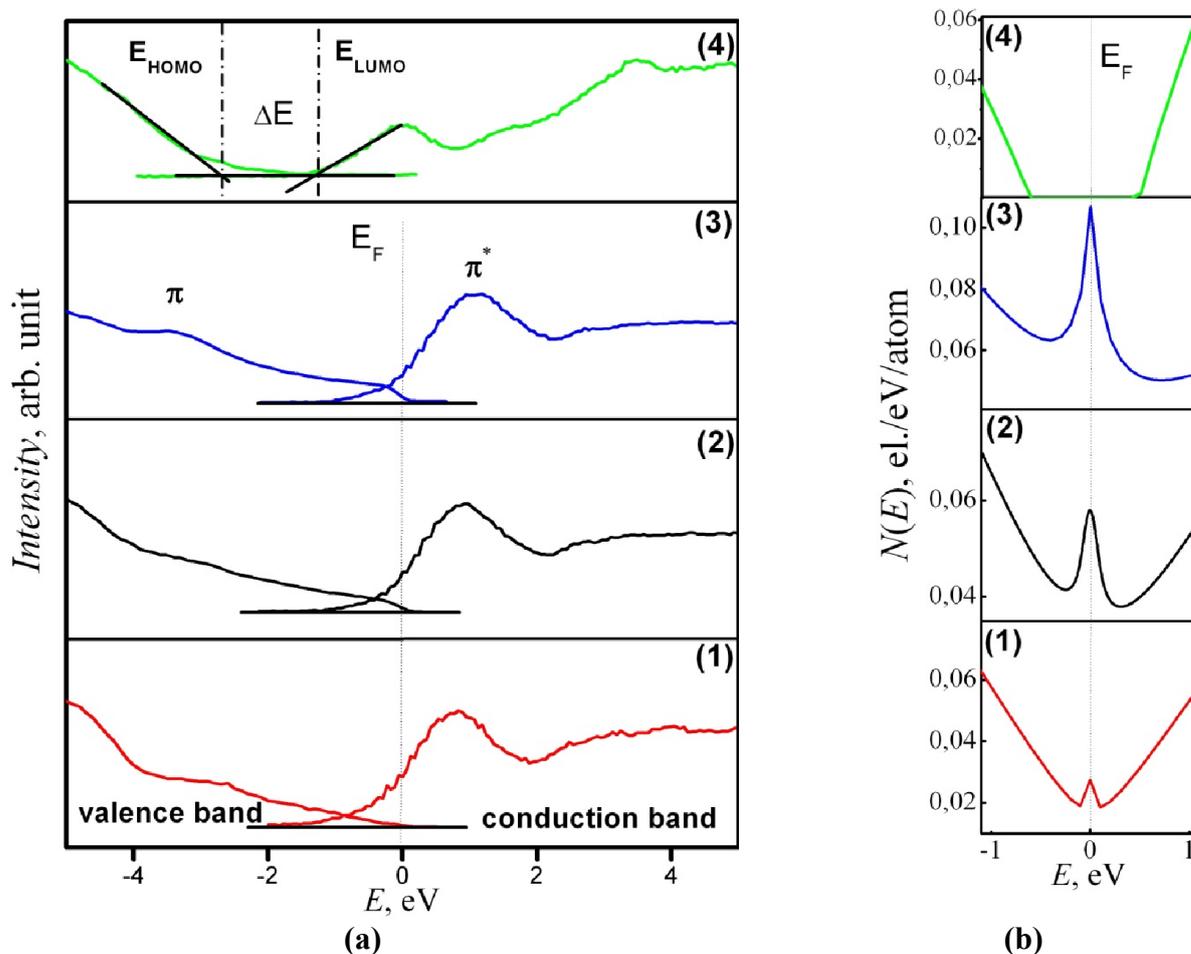


Рисунок 1. ПЭС, построенная на основе экспериментальных данных XPS и NEXAFS (а) и рассчитанная (б) для МУНТ с различным содержанием дефектов: (1) – МУНТ; (2) – N-МУНТ; (3) – отожженные N-МУНТ; (4) – облученные ионами аргона с флюенсом $1 \cdot 10^{16}$ ion/cm² и (5) – облученные ионами аргона с флюенсом $5 \cdot 10^{16}$ ion/cm²

Из рис. 1а (кривая 3) видно, что отжиг N-МУНТ в вакууме приводит к еще более значительному перекрытию зон. Это указывает на повышение количества свободных носителей заряда в поверхностном слое N-МУНТ в результате вакуумной термической обработки, которое обусловлено отжигом структурных дефектов и увеличением количества электрически активного азота (азота в замещающей конфигурации) [1].

ПЭС для образцов 1-3 приведена на Рис. 1. видно, что на кривой ПЭС формируется пик вблизи уровня Ферми. Высота пика растет от первого к третьему образцу как на экспериментальных, так и на теоретических кривых.

Электронная структура N-МУНТ, облученных ионами аргона, обнаруживает значительные изменения вблизи уровня Ферми, связанные с формированием структурных дефектов и окислением углерода на внешних стенках нанотрубок [3, 4]. Как видно из рис. 1а (кривая 4), для облученных N-МУНТ наблюдается появление щели, обусловленной формированием углерод-кислородных групп на поверхности N-МУНТ [5].

В случае данных образцов теоретический расчет в двумерной ПЭС показывает, что образование такой щели возможно лишь при $a=-0.65$. Такое большое значение величины a невозможно достичь при ближнем упорядочении. Поэтому мы провели расчет ПЭС для трехмерных кислородно-углеродных групп. В результате расчета по формуле (10) из [6],

получили, что щель в ПЭС в 1.4эВ достигается при $a=-0.15$, что соответствует двум атомам кислорода в 1ой объемной координационной сфере. Это означает, что кислородно-углеродные группы образуют атомные кластеры. Справедливости ради заметим, что при двумерным упорядочении щель в ПЭС при разумных $a=-0.17$ может образоваться, но она не более 0.4 эВ.

Совпадение теоретических и экспериментальных результатов свидетельствует о корректности применения теории для описания электронных характеристик МУНТ. В данном подходе учитывается и вид (конфигурация) и природа дефектов (расслоение или упорядочение).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Davletkildiev N. A., Stetsko D. V., Bolotov V. V., Stenkin Yu.A., Korusenko P. M., Nesov S. N. // Mater Lett. 2015. V. 161. С. 534.
- [2] Korusenko P. M., Bolotov V. V., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N., Khailov I. P. // Instrum Methods Phys Res B. 2015. V. 358. С. 131.
- [3] Nesov S.N., Korusenko P.M., Povoroznyuk S.N., Bolotov V.V., Knyazev E.V., Smirnov D.A. // Instrum Methods Phys Res., Sect. B. 2017. V. 410. С. 222.
- [4] Nesov S. N., Korusenko P. M., Bolotov V. V., Povoroznyuk S. N., Smirnov D. A. // Phys Solid State. 2017. V. 59. С. 2030.
- [5] Chuang C.-H., S. C. Ray., Mazumder D., Sharma S., et al. // Sci Rep. 2017. V.7. С. 42235.
- [6] Bobenko N.G., Egorushkin V.E., Melnikova N.V., Ponomarev A.N. // Physica E. 2014. V.60. С.11.

Исследование выполнено в рамках проекта ИФПМ СО РАН III.23.2.8.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПАССИВИРУЮЩЕГО РАСТВОРА НА КОРРОЗИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

Румянцева Н.П., Балмасов А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет
np0920@yandex.ru

Одним из существенных недостатков конструкционных углеродистых и низколегированных сталей является их низкая коррозионная стойкость. В процессе их механической обработки происходит активация поверхности, что способствует ускорению коррозионных процессов. Применяемые при механической обработке смазочно-охлаждающие жидкости обычно содержат ингибиторы коррозии, однако они не всегда обеспечивают надежную защиту сталей при межоперационном хранении.

Целью настоящей работы было исследование влияния ингибирующих добавок на процесс пассивации конструкционных сталей. Для оценки коррозионной устойчивости сталей различного состава были получены анодные поляризационные кривые на электродах из сталей Ст20, Ст35, Ст40ХН2МА, Ст40Х, Ст18Х2Н4ВА, Ст30ХГСА непосредственно после механического шлифования поверхности наждачной бумагой, а также после их выдержки в 4% растворе смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ) Rosneft Emultec 2040. Для определения коррозионных токов снимали потенциодинамические поляризационные кривые 3% в растворе NaCl, начиная с катодной области потенциалов. На основании полученных результатов строили поляризационные диаграммы в полулогарифмических координатах и по пересечению линейных участков катодных и анодных ветвей определяли коррозионный ток и потенциал. Как видно из рисунка, обработка стали Ст35 в 4% эмульсии СОЖ приводит к небольшому смещению потенциала коррозии в область более положительных значений,

коррозионный ток при этом уменьшается незначительно по сравнению с электродом, не обработанном СОЖ.

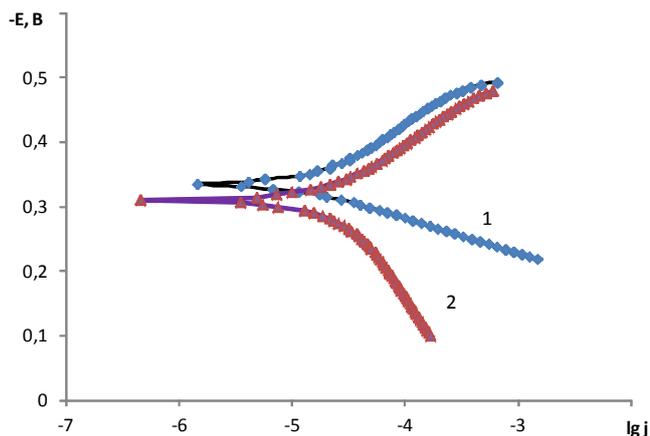


Рис. 1. Поляризационная диаграмма для электрода из конструкционной стали Ст35 в растворе NaCl 3%: 1 – после механической обработки; 2 - после выдержки в СОЖ. $t = 25^{\circ}\text{C}$.

Установлено, что введение в состав смазочно-охлаждающей жидкости добавки нитрита натрия способствует смещению потенциала стальных электродов в область более положительных значений, что свидетельствует об усилении процессов пассивации. Обработка исследованных сталей как в 4% эмульсии СОЖ, так и в водном растворе NaNO_2 способствует снижению скорости анодного окисления сталей в растворе NaCl. При их совместном присутствии в растворе пассивирующий эффект заметно усиливается. Это позволяет ожидать увеличения срока до появления признаков коррозии при хранении стальных деталей на воздухе.

БАЗА ДАННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ

Савина Л.А.¹, Осадчий В.А.², Савин В.В.¹, Осадчий А.В.³

¹Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет (МИСиС), Москва, Россия

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

LSavina@kantiana.ru

До настоящего времени металлы по-прежнему остаются основными материалами для изготовления машин и конструкций. Уже накоплен большой опыт по разработке составов сплавов и режимам обработки металлических материалов различного назначения. Зачастую даже небольшие добавки того или иного легирующего элемента позволяют значительно улучшить служебные характеристики изделия. Многообразие металлических материалов, режимов их термической обработки, служебных характеристик, а также способов испытаний делает задачу создания базы данных весьма актуальной [1] – [3].

Авторами поставлена цель разработать базу данных механических и технологических характеристик нержавеющей сталей и жаропрочных сплавов при обработке металлов давлением для автоматизированной системы управления технологическим процессом производства сварных труб специального назначения для атомной энергетики и химической промышленности.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Разработать структуру базы данных для хранения разносторонней информации о металлических материалах.

2. Создать приложение для обслуживания базы данных и получения необходимой информации с использованием гибкой системы запросов.

3. Внести в базу данных химические составы сталей и сплавов, режимы термической обработки, физические, механические и технологические свойства.

Для хранения информации о химических составах металлических материалов, их свойствах и других характеристиках создана база данных типа Microsoft SQL-server в среде Microsoft Visual Studio, состоящая из таблиц, для работы под управлением операционной системы Microsoft Windows и СУБД Microsoft SQL Server.

Помимо характерных данных в каждой таблице базы содержится информация для организации связей между таблицами, а также о создании записи и внесенных изменениях (автор и дата) с целью повышения её достоверности.

Учитывая потребности производства, база данных не ограничена только нержавеющими и жаропрочными сплавами, а включает, фактически, все виды металлических материалов. Всё марочное многообразие материалов подразделяется по ряду классификационных признаков – виду (чёрные и цветные), степени легирования, назначению. К чёрным металлам, как обычно принято, отнесено железо и его сплавы (чугун, сталь, ферросплавы и др.), к цветным – остальные металлы и их сплавы. Иногда к чёрным металлам относят все металлы, имеющие температуру плавления выше температуры плавления железа.

В химическом составе материала указывается возможное содержание 66 элементов – фактически всех используемых элементов в чистом виде, в виде сплавов или в качестве легирующих добавок.

С учётом классификации металлических материалов они разделены на ряд групп, информация о которых хранится в соответствующей таблице.

В качестве характерных особенностей каждой группы приводится предельное содержание элементов.

Химические составы различных марок металлических материалов России и других стран, их некоторые характеристики хранятся в базе.

Также созданы таблицы для хранения информации о технологических характеристиках, физических и механических свойствах материалов, в том числе с учетом режимов термической обработки.

Для работы с базой данных по материалам создано Web-приложение для сети Интернет в среде Visual Studio на языке C#. Оно размещено в образовательной среде Dist на портале econom.misis.ru. Программа позволяет заносить новую информацию, редактировать существующую и осуществлять запросы для поиска нужных данных.

Результаты поиска выводятся на экран и в файл в виде текста, таблиц и графиков.

Главная форма программы представлена в виде меню - кнопок для перехода к одной из основных функций (рисунок 1).

Основными из них являются следующие:

- химический состав;
- определить материал;
- технологические свойства;
- термическая обработка, свойства;
- физические и механические свойства;
- сопротивление металла деформации.

Помимо этого, программа содержит раздел, который позволяет быстро выполнить различные преобразования массы, длины, время, давления, а также частоты, давления, температуры и многих других единиц измерений. Конвертер обеспечивает возможность переводить сложные значения единиц измерений из одной системы единиц в другую. Для работы этой опции также создана и заполнена специальная таблица базы данных. При анализе марочного состава можно задать различные условия отбора материалов: по стране, по виду, по стандарту, по группе (от одной до другой), по изделию и назначению (слово или



Рисунок 1 – Главная форма программы

сочетание слов, в описании которых встречаются эти слова). Программа позволяет перейти к программному поиску аналогов данного материала среди отечественных и зарубежных материалов. Также можно выполнить поиск информации по свойствам материалов, в том числе, технологическим. Программа предусматривает экранные формы с информацией по физическим и механическим свойствам материалов, сопротивлению деформации при обработке металлов давлением, а также для выбора физической или механической характеристики и для определения расчётного примерного значения этой характеристики на основе заданного химического состава материала.

Для анализа технологических свойств материала можно получить следующую информацию:

- критические температуры: температуру плавления; температуру ликвидус; температуру A_{c1} ; температуру A_{r1} ; температуру A_{c3} ; температуру A_{r3} ; температуру A_{cm} ; температуру M_n ;
- технологические свойства: свариваемость; обрабатываемость; склонность к отпускной хрупкости; флокеночувствительность;
- температурный интервал горячей деформации: верхний предел; нижний предел;
- температуру начала интенсивного окалинообразования;
- условия охлаждения после горячей деформации;
- рабочие температуры: нижний предел; весьма длительно; длительно; ограниченно; кратковременно;
- дополнительные характеристики и особенности.

Программа отбирает наиболее близкие по химическому составу материалы, для которых имеются значения данной механической характеристики, строит регрессионное уравнение её зависимости от химического состава и вычисляет ориентировочное ожидаемое значение: после выбора марки материала и характеристики требуемая информация представляется в виде таблицы и графической зависимости её от температуры испытания.

Для основных легирующих элементов можно получить характер их влияния на свойства сталей и сплавов.

Таким образом, разработанная база данных с ее структурой и приложением, а также внесенные в нее данные о химических составах сталей и сплавов, режимах термической обработки, физические, механические и технологические свойства могут быть использованы в научных исследованиях, при разработке и совершенствовании технологических процессов производства металлургических изделий, в другой производственной деятельности, а также в

учебных целях. И может быть рекомендована для использования в автоматизированной системе управления технологическим процессом производства сварных труб специального назначения для атомной энергетики и химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Osadchiy V.A., Ovsyannikov A.O., German O.Yu. et al. Seventh Rollermen Congress Proceedings, 2 (2007).
- [2] Osadchy V.A., Savin V.V., Savina L.A., et al. MATEC Web of Conferences 207, 03004 (2018) ICMMPM 2018.
- [3] Osadchy V., Savina L., Savin V. MATEC Web Conf. V.224, 2018, 4029.

Работа выполнена в рамках проекта ФЦП с идентификационным номером RFMEFI57817X0252.

СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ НА ОБНОВЛЯЕМОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ

Сафонов В.А., Чоба М.А., Долов М.С., Маликин Д.О.

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия
machoba@mail.ru

Распределение потенциала на заряженных межфазных границах металл-электролит и адсорбция ионов существенно влияют на механизм и кинетику процессов, протекающих на этих границах, включая процессы, представляющие большой практический интерес. В последние десятилетия весьма активно стали развиваться исследования границ металлов с растворами на основе неводных (преимущественно апротонных) растворителей. Это связано с перспективами использования подобных систем в источниках тока, при разработке эффективных двойнослойных суперконденсаторов и т.д. Среди апротонных растворителей наиболее часто используют органические карбонаты, в частности, пропиленкарбонат (ПК), который считается перспективным для двойнослойных суперконденсаторов, поскольку характеризуется весьма протяженным интервалом устойчивости (~ 3 В) на границе с электродами из углеродных и некоторых других материалов. Следует отметить, что в литературе представлено ограниченное количество данных о строении двойного электрического слоя (ДЭС) на электродах в контакте с ПК растворами. В основном такие исследования проводились на ртути и на электродах, относящихся к классическим ртутеподобным металлам, таких как жидкие бинарные сплавы на основе Ga, твердый Bi электрод и т.д..

При переходе к широко используемым на практике электродам из углеродных материалов, в частности, графитовому электроду, рассматриваемому в настоящей работе, количество данных о строении межфазных границ с апротонными растворителями, резко уменьшается. Результаты таких исследований и их интерпретация во многом зависят от методики приготовления (синтеза) и условий предварительной подготовки электродов к измерениям. В этой связи, принципиально важной задачей является создание условий, при которых удастся реализовать хорошо воспроизводимое от измерения к измерению начальное (стандартное) состояния поверхности электрода.

Перспективной в этом отношении является используемая в настоящей работе методика электрохимических измерений на электродах, поверхность которых обновляется срезом тонкого слоя (~ 10 мкм) непосредственно в растворе электролита без разрыва цепи поляризации. Механическое обновление поверхности – эффективный способ

стандартизации процесса формирования исходной поверхности электрода, который позволил получить количественные данные о строении ДЭС на ряде электродов из отдельных металлов и сплавов в растворах различной природы, в том числе для границ некоторых металлов с неводными средами [см., например, 1].

С помощью методов циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии в настоящей работе получены и проанализированы экспериментальные данные на механически обновляемом графитовом электроде в растворах KPF_6 на основе ПК. В литературе такие данные отсутствуют. В то же время такие данные представляют очевидный интерес для лучшего понимания механизма процессов накопления заряда в двойнослойных суперконденсаторах. В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости дифференциальной емкости от потенциала на обновляемом графитовом электроде в ПК растворах KPF_6 различной концентрации. Как видно из рисунка, экспериментальные кривые имеют характерную для емкостных кривых форму, ранее наблюдавшуюся на электродах из *sp*-металлов. На C, E - кривых при потенциале -0.05 ± 0.02 В по нас. к. э. формируются выраженные минимумы емкости, глубина которых увеличивается с уменьшением концентрации KPF_6 . Поскольку потенциалы минимумов практически не зависят от концентрации KPF_6 , есть основания считать, что KPF_6 не адсорбируется специфически на поверхности графитового электрода, а экспериментально наблюдаемые минимумы емкости обусловлены максимальной диффузностью ДЭС при потенциале нулевого заряда ($E_{\sigma=0}$). Следует отметить, что величины измеряемой на графитовом электроде емкости, отнесенные к единице геометрической поверхности, во много раз превышают величины емкости на Hg или ртутеподобных металлических электродах. Для оценки величины истинной поверхности исследуемого электрода был использован графический метод Парсонса-Цобеля (врезка к рис. 1). Видно, что полученная зависимость в соответствии с классической теорией ДЭС в хорошем приближении является линейной. Тангенс угла наклона прямой является величиной, обратной коэффициенту шероховатости поверхности электрода (оценочная величина 11.7).

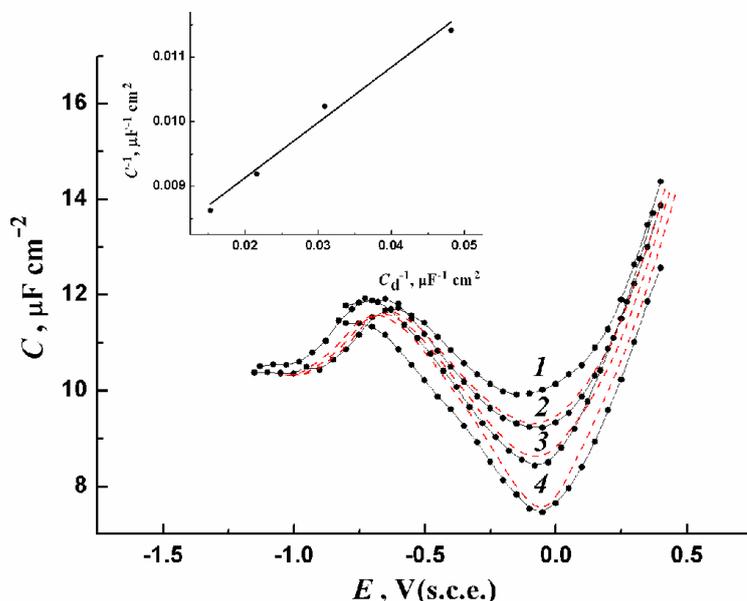


Рис. 1. Экспериментальные и теоретически рассчитанные (показаны пунктиром) в рамках модели Гуи-Чапмена-Штерна-Грэма зависимости емкости ДЭС на механически обновляемом графитовом электроде от потенциала, измеренные в растворах KPF_6 различной концентрации, М: 1 – 0.1, 2 – 0.05, 3 – 0.025, 4 – 0.01 в ПК. На врезке показана зависимость Парсонса-Цобеля, построенная из данных при потенциале минимума емкости.

Зная потенциал нулевого заряда и характер C, E – кривых графитового электрода, можно рассчитать зависимость заряда поверхности от потенциала и сопоставить полученные

зависимости с аналогичными зависимостями для ряда металлических электродов. Такое сопоставление для оценки особенностей адсорбционного поведения растворителей на разных по своей природе электродах впервые было предложено в работах А.Н. Фрумкина и И.А. Багоцкой (см., например, [2]).

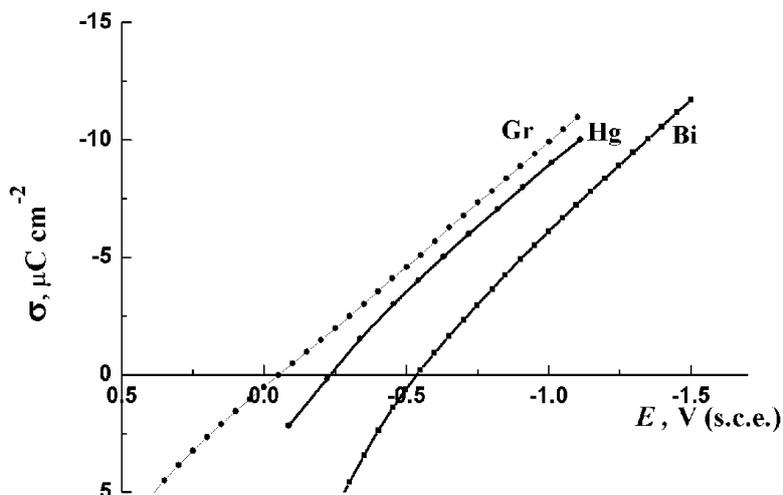


Рис. 2. Зависимость плотности заряда σ от потенциала E в ПК растворе 0.1 М KPF_6 на обновляемом графитовом и (по данным [2]) каплющем Hg- и (по данным [3]) Bi- электродах.

На рис. 2 представлена σ, E – кривая для графитового электрода, рассчитанная интегрированием экспериментальной C, E – зависимости, измеренной в 0.1 М растворе KPF_6 . Для сравнения на этом рисунке показаны σ, E – кривые, полученные на Hg-электрод, который, как известно из литературы, обладает максимально лиофобными свойствами, т.е., минимальным хемосорбционным взаимодействием с молекулами растворителя, а также на Bi – электроде, который, как и ртуть, в контакте с растворами электролитов разной природы проявляет лиофобные свойства. Как видно, рассчитанная σ, E – кривая графитового электрода практически линейна при $\sigma < 0$ и ее наклон идентичен наклону σ, E – кривой на Hg- и Bi- электродах. Важно отметить также, что эта зависимость при значительных $\sigma < 0$ смещена в сторону более положительных потенциалов относительно ртутного (примерно на 0.15 В) и висмутового (примерно на 0.35 В) электродов. Указанные величины смещения вполне удовлетворительно коррелируют с табличными значениями разностей работ выхода электрона между графитом и указанными металлами. Поскольку, как отмечено выше, ртуть и висмут характеризуются высокой лиофобностью по отношению к ПК, данный результат указывает на то, что на поверхности графитового электрода в области потенциалов идеальной поляризуемости молекулы этого растворителя также хемосорбируются весьма слабо.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V.A. Safonov, M.A. Choba, O. A.Petrii, The difference between interfaces formed by mechanically renewed gold and silver electrodes with acetonitrile and aqueous solutions, J. Electroanal. Chem., 808 (2018) 278 – 285.
- [2] A.N. Frumkin, Potentsialy nulevogo zaryada (in Russian) [Potentials of Zero Charge], Moscow, Nauka, Chapters 7 and 8, 1979.
- [3] M. Vaartnou, E. Lust, Electrical double layer and adsorption of iodide ions at the Bi|propylene carbonate interface, J. Electroanal. Chem. 686 (2012) 63–68.

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

ЛИОТРОПНЫЕ ЛАНТАНИДОМЕЗОГЕНЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И БИМЕДИЦИНЫ

Селиванова Н.М.,¹ Галяметдинов Ю.Г.¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия
natsel@mail.ru

Создание люминесцентных soft материалов привлекает большой интерес исследователей ввиду широкого спектра их практического применения в биомедицине и молекулярной электронике. Особый интерес представляют анизотропные молекулярно-организованные среды - лиотропные жидкие кристаллы (LLC). Концептуальным подходом является использование лиотропных жидкокристаллических фаз для контроля самоорганизации наноразмерных ассоциатов, что открывает возможность дизайна новых архитектур и легко перестраиваемых пространственно организованных материалов. ЛЖК системы позволяют регулировать концентрацию, размеры и архитектуру молекулярных структур в макромасштабах путем варьирования состава и температуры системы. Структурное подобие лиомезофаз мембранным системам позволяет рассматривать ЛЖК в качестве моделей биообъектов, а концепцию ориентационно-упорядоченных структур и коллективного молекулярного движения применять при изучении живой материи клеточных мембран в качестве моделей процессов массо- и теплообмена в клетках. Благодаря своим уникальным свойствам и строению лиомезофазы обладают широкими концентрационными пределами инкапсулирования и способны к переносу как гидрофобных, так и гидрофильных субстанций. В работе представлено исследование жидкокристаллических, структурных, люминесцентных свойств лиотропных металломезогенов на основе низкомолекулярных (неионные сурфактанты), полимерных (блоксополимеры) и макроциклических (каликарены) соединений и комплексов лантаноидов в ряду ($L_n = La^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}$). Используя комплекс физико-химических методов исследования, выявлено влияние природы и структуры лиганда на проявление лиотропного мезоморфизма и оптические свойства систем. Биосовместимые системы с люминесцентными свойствами представляют значительный интерес для биоанализа и медицинской диагностики. Синтезированы новые биомезогены на основе оксипропаноланового холестерина и ионов L_n (III) - La, Dy, Tb, Eu, демонстрирующие высокие люминесцентные характеристики [1]. В качестве транспортных систем доставки биоактивных субстанций предложены новые биосовместимые самоорганизующиеся LLC на базе биополимера хитозана и молочной кислоты, а также тройные системы хитозан, уксусная кислота и неионные сурфактанты. Установлено, что варьируя тип формирующейся мезофазы можно управлять скоростью процесса высвобождения биоактивных субстанций. Полученные данные показывают, что предложенные лиотропные системы обладают большим потенциалом как системы транспортной доставки биоактивных субстанций с возможностью контролируемого релизинга.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Selivanova N.M., Gubaidullin A.T., Haase W., Galyametdinov Yu.G. //J. of Molec. Liquids, 2019. Т. 275. С. 402.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-03-00173

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Смирнова Н.В., Клушин В.А., Чернышева Д.В., Чижикова А.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия
smirnova_nv@mail.ru

Ежегодно население нашей планеты растет, вместе с этим возрастает потребность в ресурсах. При этом современная химическая промышленность стремится к безотходным производствам и рациональному природопользованию. В настоящее время растительная биомасса, мировое производство которой составляет миллионы тонн в год, считается самым перспективным источником углерода для производства топлива, химических веществ и материалов из возобновляемых ресурсов [1-2] в будущем. Современные исследования в области переработки биомассы показали, что наиболее перспективным путём химической утилизации гексозосодержащего сырья является производство 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ), на основе которого может быть синтезировано огромное количество ценных химических веществ. Однако получение НМФ путем каталитической обработки целлюлозы неизбежно страдает от образования твердых побочных продуктов, так называемых «гуминов» - фурановых полимеров со сложной молекулярной структурой [3]. Поскольку гумины обладают достаточно высоким содержанием углерода (около 65%), их можно рассматривать как перспективное углеродсодержащее сырье для производства активированного угля (АС), например, для электродных материалов в различных устройствах для преобразования и хранения энергии, таких как топливные элементы, литий-ионные батареи и суперконденсаторы (SC).

В этой работе для приготовления АС были использованы гумины, полученные в качестве побочных продуктов синтеза НМФ из фруктозы [4], и были протестированы как потенциальные материалы для электродов суперконденсаторов [5].

Для подготовки АС использовались различные подходы: карбонизация, физическая активация, химическая активация с КОН в качестве активирующего агента (одношаговый подход) и их комбинации (двухступенчатый подход) при температурах 700, 800 и 900 °С. АС, полученный методом химической активацией гуминов в присутствии КОН при 900 °С, обладает как микро-, так и мезопористостью, а его удельная площадь поверхности составляет 647 м² г⁻¹. Данный АС прошел испытания в качестве потенциального электродного материала для суперконденсаторов.

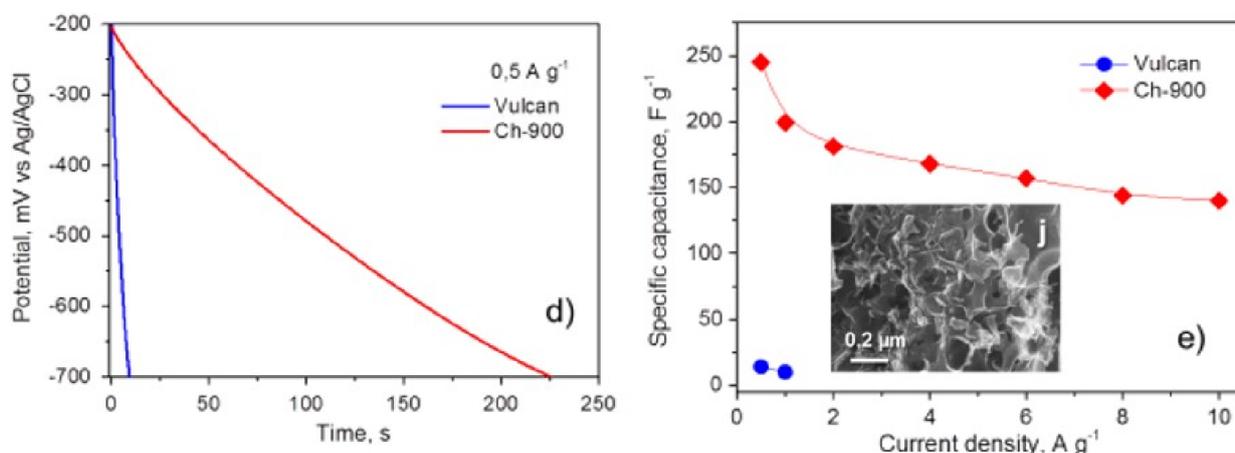


Рис. 1. Электрохимические свойства Chem-900 и Vulcan в 1М растворе NaOH: разрядная кривая (d) и зависимость емкости от плотности тока (e).

Несмотря на относительно не большую удельную площадь поверхности, полученный углеродный материал обладает оптимальными микроструктурными параметрами, которые позволили продемонстрировать превосходные электрохимические свойства, такие как удельная емкость $245 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ при плотности тока $0,5 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ и стабильность при длительном циклировании в режиме разряд/разряд в течении 160 часов в 1М NaOH (рис.1). Полученные результаты открывают новые перспективы решения проблемы утилизации отходов производств, основанных на переработке биомассы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Maity S. K. // Renewable Sustainable Energy Rev. 2015. V. 43, P. 1427-1445.
- [2] van Putten R.-J., van der Waal J. C., de Jong E., Rasrendra C. B., Heeres H. J., de Vries J. G. // Chem. Rev. 2013. V. 113. P. 1499-1597.
- [3] Chernyshev V. M., Kravchenko O. A., Ananikov V. P. // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. P. 357-387.
- [4] Klushin V. A., Galkin K. I., Kashparova V. P., Krivodaeva E. A., Kravchenko O. A., Smirnova N. V., Chernyshev V. M., Ananikov V. P. // Russ. J. Org. Chem. 2016. V. 52. P. 767-771.
- [5] D. Chernysheva, Yu. Chus, V. Klushin, et al. // ChemSysChem. 2018. V. 11. P.3599-3608.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-13-10444-П).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(р-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА

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 органические полимеры становятся электропроводящими после химического или электрохимического окисления или восстановления. Такие полимеры находятся в центре внимания из-за фундаментального интереса к их физико-химическим свойствам, а также потенциального применения в различных областях: преобразователях солнечной энергии, электрохромных устройствах, электрокатализе. Электрохимическое поведение этих систем имеет существенное значение, так как в большинстве упомянутых выше применений проводящих полимеров используется возможность перехода между нейтральной непроводящей формой и окисленной (или восстановленной) электропроводящей формой, который может быть осуществлен электрохимическим методом.

Вместе с этим, метод синтеза и последующая обработка оказывает определяющее воздействие на весь комплекс физико-химических характеристик получаемого полимера и, в частности, на электрохимические свойства [1]. **В настоящей работе проведено сравнительное исследование электропроводящих свойств пленок поли-5,10,15,20-тетраakis(р-аминофенил)порфина, полученных методом межфазной полимеризации и электрополимеризации.**

Электросаждение пленок проводилось в потенциодинамическом режиме с использованием метода циклической вольтамперометрии (ЦВА) в интервале потенциалов от 0 до +2 В. Метод межфазной полимеризации осуществляли сливанием двух растворов. Водный раствор персульфата аммония аккуратно наливали на поверхность раствора

порфирина в дихлорметане. На границе раздела двух растворов спустя 12 ч образовывалась полипорфириновая пленка (рис. 1).



Рисунок 1. Межфазная полимеризация 5,10,15,20-тетракис(*p*-аминофенил)порфина.

Для изучения полученных пленок были применены два вида спектроскопии: ИК- и электронная спектроскопия. В ИК-спектрах пленки, полученной электрохимическим методом, при $1296\text{-}1298\text{ см}^{-1}$ и 1233 см^{-1} наблюдаются пики валентных колебаний связи С-NH-C, характерные для дигидрофеназина. Эти пики отсутствуют на спектре мономера порфирина. В спектрах химически полученных пленок *поли-Н₂Т(p-NH₂Ph)P* присутствует слабая полоса при 820 см^{-1} , которая относится к скелетным колебаниям С=N-C связи ароматической системы феназина [2]. Спектры пленок *поли-Н₂Т(p-NH₂Ph)P* содержат несколько уникальных полос, указывающих на присутствие структур дигидрофеназина и феназина. Исходя из этого можно предположить, что электрополимеризация 5,10,15,20-тетракис(*p*-аминофенил)порфина происходит через окисление NH₂-группы с образованием дигидрофеназиновых и феназиновых фрагментов. В спектре пленки, полученной электрохимически, обнаружена полоса поглощения при $1140\text{-}1060\text{ см}^{-1}$, соответствующая перхлорат аниону ClO₄⁻. Эта полоса отсутствует в спектрах мономера-порфирина и полипорфириновой пленки, полученной методом межфазной полимеризации.

По результатам электронной спектроскопии (рис. 2) установлено, что макроцикл порфирина не был затронут в процессе электрополимеризации. Для электроосажденной пленки наблюдаются изменения в длинноволновой области спектра. Наличие большого поглощения в области 550 и 750 нм показывает, что пленка находится в окисленном состоянии. Спектр пленки, полученной межфазной полимеризацией, значительно отличается от спектра пленки, осажденной электрохимически, и практически совпадает со спектром мономера порфирина в растворе. Полипорфирин в составе пленки находится в восстановленном состоянии.

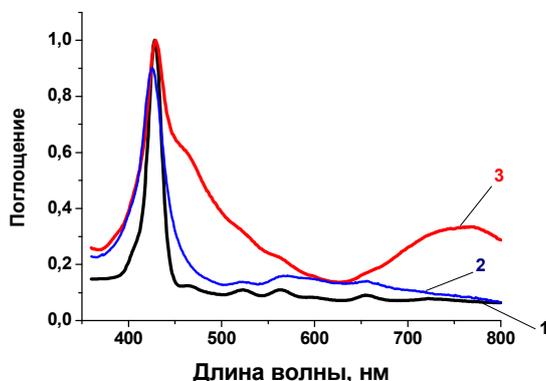


Рисунок 2. Электронные спектры поглощения: 1 – мономера порфирина в растворе ДХМ; 2 – полипорфириновой пленки, полученной методом межфазной полимеризации; 3 – полипорфириновой пленки, электроосажденной из ДХМ с ТВАР.

Из полученных ИК-спектров и электронных спектров поглощения можно заключить, что окислительная полимеризация 5,10,15,20-тетракис(*p*-аминофенил)порфинавне зависимости от её вида (химическая/электрохимическая) происходит аналогично анилину.

Для изучения электропроводящих свойств пленку, осажденную на электроде, циклировали в растворе фонового электролита. Электропроводность полипорфириновых пленок, вероятно, обеспечивается за счет протекания редокс-процессов (допирования) и включения анионов фонового электролита в полипорфирин (легирование). Аналогичный механизм электропроводности описан для других электропроводящих полимеров, например, полианилина и полипиррола [3, 4]. Следует понимать, что допирование электроактивных проводящих полимеров происходит в результате инъекции в полимер положительных зарядов – “дырок”. Этот процесс может осуществляться путем электрохимического или химического окисления (изъятия электронов), протонирования катионами водорода и даже создания “дырок” в результате фотовозбуждения. При этом, в случае электрохимического или химического окисления для соблюдения электронейтральности фазы полимера инжектированный положительный заряд должен быть чем-то компенсирован, что и достигается в результате диффузии анионов из внешней среды, окружающей пленку.

Учитывая сходство пленки *поли-N₂T(p-NH₂Ph)P* с полианилином, для описания электропроводности полипорфириновой пленки может быть использован механизм электропроводности полианилина. В ИК-спектрах пленки в области 1140 – 1060 см⁻¹ присутствует полоса, характерная для ClO₄⁻, что свидетельствует о легировании полипорфириновой пленки анионами фонового электролита.

Допирование пленок осуществлялось и наблюдалось с использованием спектроскопического метода. Электронные спектры поглощения снимались в растворе фоновой соли (ТВАР) в этаноле при пошаговом изменении потенциала: от 0 до +1.7 В и от 0 до -1.8 В. Вид спектра, полученного при окислении пленки, соответствует полипорфирину в полуокисленном состоянии [5] (рис. 3 а), что свидетельствует о допировании пленки. По данным электрохимического кварцевого микробаланса при потенциалах около 1.35 В в растворе фонового электролита без мономера происходит увеличение массы пленки на 1.6 мкг. Процесс увеличения массы пленки можно связать с насыщением полипорфирина анионами фонового электролита (легирование пленки). Под воздействием отрицательных потенциалов форма спектров приближается к спектру восстановленной пленки [5] (рис. 3 б).

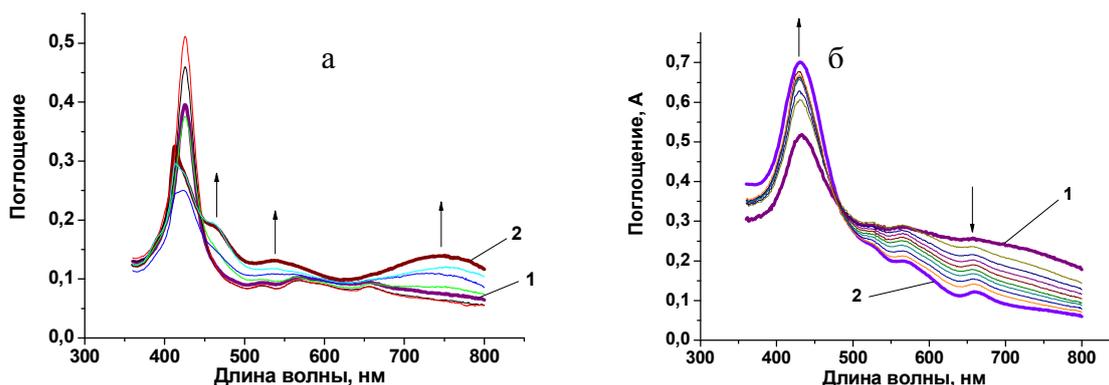


Рисунок 3. Электронные спектры поглощения: а - при окислении полипорфириновой пленки в этаноле с ТВАР: 1 – спектр пленки при 0 В, 2 – спектр окисленной пленки при +1.72 В, б - при восстановлении полипорфириновой пленки в этаноле с ТВАР: 1 – спектр пленки при 0 В, 2 – спектр окисленной пленки при -1.8 В.

Установлено, что полипорфириновые пленки, полученные методом межфазной полимеризации, находятся в восстановленном состоянии, т.е. являются диэлектриками. В

результате допирования пленок, полученных химическим методом, за счет окисления в анодной области потенциалов происходит инжекция в полимер положительных зарядов – “дырок”. Полимер приобретает полупроводниковые свойства р-типа.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Некрасов А.А., Ванников А.В. Электрохимия. 2011. Т. 47. №1. С. 3–17.
- [2] Wheaton G.A., Stoel L.J., Stevens N.B., Frank C.W. Appl. Spectrosc. 1970. №24. P. 339-343.
- [3] Nekrasov A.A., Vannikov A.V. Russian journal of electrochemistry. 2011. V. 47. No. 1. P. 1-14.
- [4] Vernitskaya T.V. Russian chemical reviews. 1997. V. 66. No. 5. P. 443-457.
- [5] Day N.U., Walter M.G., Wamser C.C. J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. P. 17378-17388.

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

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК

Филимонова Ю.А.¹, Кузьмин С.М.^{1,2}, Чуловская С.А.¹, Парфенюк В.И.^{1,3}

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

²Ивановский государственный энергетический университет, Иваново, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

smk@isc-ras.ru

Создание эффективных фотоактивных и полупроводниковых материалов на основе органических веществ невозможно без тщательного отбора вероятных прекурсоров для создания электропроводящих органических пленок, а также без совершенствования методов их формирования. В настоящей работе исследован процесс электрохимического формирования пленок на основе цинкового комплекса 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфирина (поли-ZnT(4-OHPh)P) из водных растворов 0.1 М NaOH при разных условиях электроосаждения методом кварцевого микробаланса в условиях естественной аэрации среды на потенциостате SP-150 (Bio-Logic Science Instruments, France).

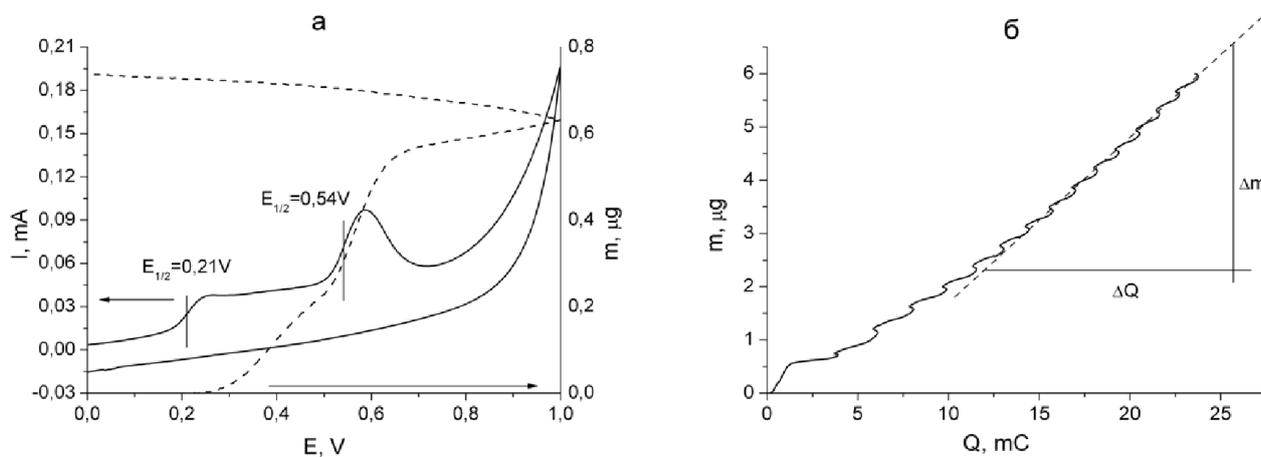


Рис. 1. Процесс формирования пленки поли-ZnT(4-OHPh)P по данным метода кварцевого микробаланса (а), кинетика изменения массы пленки от пройденного заряда в течение 15 циклов (б).

Экспериментальные данные демонстрируют стадийность формирования пленки. Во время первого цикла происходит существенное возрастание массы пленки, которое сопровождаются два окислительных процесса на ЦВА кривой (рис. 1 а).

Для второго цикла первая волна окисления практически не наблюдается, вторая волна окисления малоинтенсивна. Однако, при потенциале выше 0.6 В поли-ZnT(4-ОНPh)P пленка формируется достаточно эффективно. Начиная со второго цикла процессы, протекающие на поверхности сформированного полипорфиринового слоя, вносят существенный вклад в дальнейшее осаждение пленки.

На зависимости массы пленки от прошедшего заряда (рис. 1 б) четко видны стадии формирования пленки: существенный прирост массы (1 цикл); изменение эффективности роста пленки (2-5 циклы); выход на стационарное значение наклона зависимости $\Delta m(Q)$ (начиная с 6-го цикла).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-03-00678).

ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ZrO_2 - Sc_2O_3 ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ИТТРИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ

***Числов А.С.^{1,2}, Борик М.А.¹, Кулебякин А.В.¹, Курицына И.Е.³, Ломонова Е.Е.¹,
Мызина В.А.¹, Милович Ф.О.², Табачкова Н.Ю.^{1,2}***

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

³Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

Chislov.artem@bk.ru

Твердые растворы на основе ZrO_2 стабилизированные Sc_2O_3 являются перспективным материалом для применения в качестве мембран в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Существуют две основные проблемы, ограничивающие практическое использование твердых растворов на основе $ZrO_2 - Sc_2O_3$ перспективных составов ($10-11ScSZ$): существование фазового перехода высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную ромбоэдрическую в диапазоне температур 500 – 600 °С и ухудшение проводимости во времени при рабочих температурах. Для повышения стабильности характеристик твердых электролитов используют дополнительное легирование твердых растворов $ZrO_2 - Sc_2O_3$ обычно оксидами редкоземельных элементов. Анализ литературных данных показывает, что свойства полученного материала зависят не только от вида и концентрации солегирующих оксидов, но и от способа синтеза материала. Целью настоящей работы является исследование влияния солегирующих оксидов иттрия, иттербия и церия на фазовый состав и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ($x = 0.08 - 0.10$), полученных кристаллизацией из расплава. Концентрация со-легирующих оксидов была ограничена 1 мол. %.

Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Исследования фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Транспортные характеристики изучали методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне 400 – 900 °С.

Все полученные кристаллы имели столбчатую форму, типичную для данного метода выращивания. Внешний вид кристаллов отличался в зависимости от вида солегирующего оксида и концентрации оксида скандия в твердых растворах. При солегировании оксидом церия, в исследуемом диапазоне составов, не удалось получить оптически однородные,

прозрачные кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0.99-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_{0.01}$ в отличие от кристаллов солегирированных оксидами иттербия и иттрия. Окраска кристаллов, солегирированных оксидом церия, была неравномерной, менялась от оранжевой до темно-красной. Неравномерность окраски связана как с изменением валентного состояния иона церия в процессе охлаждения кристалла после роста, так и с колебаниями концентрации примеси оксида церия в процессе кристаллизации. В первом случае неоднородность проявляется в виде снижения интенсивности окраски вплоть до появления бесцветных участков на поверхности кристаллов, что наиболее характерно для кристаллов, растущих ближе к периферии слитка закристаллизованного расплава. Такое изменение окраски свидетельствует о снижении концентрации трехвалентного катиона церия, имеющего полосы поглощения в видимой области и придающего кристаллам оранжевую окраску. В процессе охлаждения слитка переход $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ происходит по мере диффузии кислорода с периферии слитка. Другой тип неравномерности окраски связан с колебаниями концентрации оксида церия в процессе кристаллизации, проявляясь в кристалле в виде полос с окраской разной интенсивности. Это связано с оттеснением в процессе кристаллизации примеси церия, имеющей эффективный коэффициент распределения меньше единицы. Оттеснение примеси происходит обычно по высоте слитка и интенсивность окраски плавно повышается к концу кристаллизации. Локальное увеличение концентрации оксида церия в виде отдельных полос с повышенной интенсивностью окраски связано с нарушением нормальной кристаллизации из-за концентрационного переохлаждения на фронте кристаллизации, приводящем к быстрой кристаллизации области, обогащенной оттесняемой примесью.

Таким образом, при сопоставимых концентрациях оксида скандия и со-легирующего оксида в твердых растворах внешний вид кристаллов сильно зависит от вида со-легирующего оксида. Среди выращенных кристаллов прозрачные и однородные монокристаллы были получены только для составов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ.

Дополнительное легирование 1 мол.% твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, где $(x = 0.08 - 0.10)$ оксидами иттербия, иттрия или церия привело к стабилизации кубической фазы во всем объеме кристаллов только для составов 9Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ. Солегирирование оксидом церия не позволило получить однофазный кубический твердый раствор. Следует отметить, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегирированных Yb_2O_3 , происходит при меньшей концентрации Sc_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегирированных Y_2O_3 . Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси.

Увеличение содержания Sc_2O_3 в составе кристаллов, солегирированных Y_2O_3 , Yb_2O_3 и CeO_2 , в основном, приводит к увеличению проводимости кристаллов. Для кристаллов, солегирированных 1 мол.% Yb_2O_3 , концентрационная зависимость имеет максимум при содержании оксида скандия 9 мол.% Sc_2O_3 . В случае солегирирования 1 мол.% Y_2O_3 наблюдается заметное увеличение проводимости только при содержании 10 мол.% Sc_2O_3 . В кристаллах солегирированных 1 мол.% CeO_2 проводимость кристаллов монотонно увеличивается при увеличении содержания Sc_2O_3 . Проводимость кристаллов 10Sc1YSZ меньше, чем проводимость кристаллов 9Sc1YbSZ, имеющих аналогичную кристаллическую структуру. Такое различие в значениях проводимости может быть связано с большим ионным радиусом Y^{3+} по сравнению с Yb^{3+} и большей разницей с размерами ионных радиусов циркония и скандия. Введение более крупного иона при гетеровалентном замещении приводит к увеличению напряжений кристаллической решетки, снижающих проводимость. Кроме того, кристаллы 10Sc1YSZ и 9Sc1YbSZ отличаются суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов (11 и 10 мол.% соответственно). Увеличение суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов выше некоторого порогового значения, зависящего от вида стабилизирующей примеси, приводит к снижению проводимости вследствие образования кислород-ионных кластеров.

Следует отметить, что величина проводимости кристаллов 9Sc1YbSZ при температуре 900 °С сопоставима с аналогичным значением кристаллов 10ScSZ. Однако, в

отличие от кристалла 10ScSZ , содержащего ромбоэдрическую фазу, образец $9\text{Sc}1\text{YbSZ}$ является однофазным псевдокубическим.

Таким образом, сравнение различных солегирующих оксидов, введенных в твердые растворы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.08 - 0.10$) для получения твердого электролита с кубической структурой и максимальной проводимостью в области рабочих температур ТОТЭ среднего диапазона показало, что наиболее перспективным является использование в качестве легирующей примеси оксида иттербия. Из исследуемого диапазона составов максимальную проводимость во всем температурном интервале имеют кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$. Величина проводимости данных кристаллов при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ сопоставима с аналогичным значением для кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$. Однако, в отличие от кристалла $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1}$, содержащего ромбоэдрическую фазу, образец $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0.01}$ является однофазным псевдокубическим.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №16-13-00056.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДНОЙ МАТРИЦЕ

Щитовская Е.В.^{1,2}, Колзунова Л.Г.¹, Карпенко М.А.¹, Родзик И.Г.¹

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия

schitovskaya.ev@dvfu.ru, evlad59@mail.ru

Гибридные материалы металл/полимер все активнее используются в мировой практике, вследствие создания материалов с новыми свойствами. В качестве полимерной матрицы используют как проводящие, так и непроводящие полимеры [1]. Неорганическими наполнителями могут служить наночастицы металлов или оксидов металлов. Большое внимание привлекают композиты на основе полимеров с включением наночастиц благородных металлов, которые перспективны как эффективные катализаторы химических, электрохимических и фотохимических реакций [2,3]. Особое место среди металлполимерных композитов занимают материалы с включением наночастиц серебра (AgNPs). Области применения таких материалов преимущественно включают медицину [4], а также используются для производства сенсоров и катализаторов [5].

В качестве полимерной матрицы мы использовали пленки полиметилолакриламида (ПМАА), синтез которых методом электрополимеризации (ЭП), их свойства, молекулярная и объемная структура нами хорошо изучены [6]. Ранее [7] нами было показано, что композит полиметилолакриламид/наночастицы серебра (ПМАА/AgNPs) может быть сформирован по двухстадийному способу, который включает электрохимический синтез пленок ПМАА на катоде из нержавеющей стали (НС) и последующее химическое восстановление серебра в матрице, насыщенном раствором AgNO_3 . Однако альтернативой может являться электрохимический метод восстановления серебра.

Целью настоящего исследования является изучение возможности электрохимической иммобилизации AgNPs в электрополимеризованную ПМАА матрицу и изучение физико-химических, электрохимических и каталитических характеристик полученных гибридных материалов.

Электрохимическое восстановление Ag^+ до Ag^0 проводили циклированием потенциала в интервале $100-450\text{ мВ}$, который был выбран исходя из данных поляризационных зависимостей, полученных в растворе $10^{-3}\text{ М AgNO}_3/0,1\text{ М KNO}_3$. В этом интервале потенциалов исключено протекание побочных процессов разложения фонового

электролита KNO_3 и растворения либо окисления свежеосажденного серебра при развертке потенциала в анодную область.

Изучено влияние количества циклов развертки потенциала на полноту восстановления серебра в пленке (рис. 1а). Зависимость плотности тока максимума от числа циклов при последовательном циклировании приведена на рис. 1б. Обнаружено, что электровосстановление Ag^+ до Ag^0 происходит преимущественно в первом цикле (рис. 1а) при максимальной плотности тока ($j_{\text{макс}} = 0,85 \text{ mA/cm}^2$) и составляет 51,8%. Во втором цикле плотность тока снижается в 2,4 раза ($j_{\text{макс}} = 0,35 \text{ mA/cm}^2$), что составляет 21,3%, достигая после завершения 5-ти циклов минимального значения ($j_{\text{макс}} = 0,09 \text{ mA/cm}^2$).

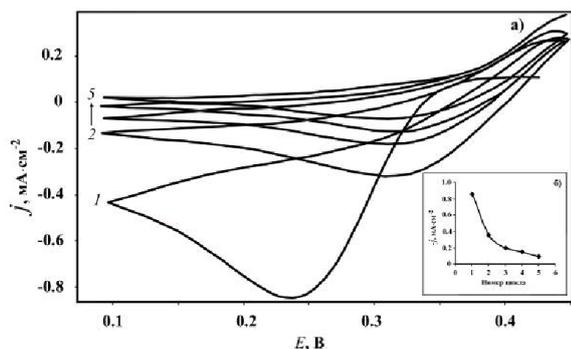


Рис. 1. ЦВА восстановления Ag^+ (а) и зависимость плотности тока максимума от количества циклов развертки потенциала (б). Концентрация пропитывающего раствора 10^{-2} M AgNO_3 ; время пропитки 96 ч. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

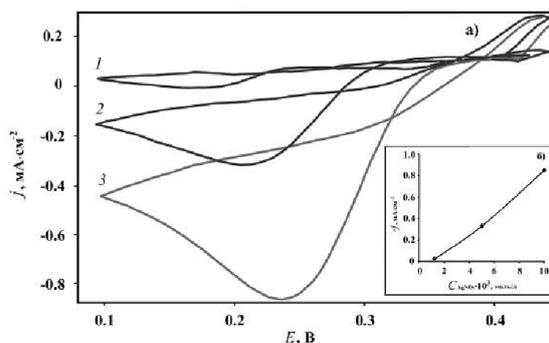


Рис. 2. ЦВА восстановления Ag^+ в пленке в 0.1 М KNO_3 (а) и зависимость плотности тока максимума (б) от концентрации пропитывающего раствора AgNO_3 (М): 10^{-3} (1), $5 \cdot 10^{-3}$ (2), 10^{-2} (3). Время пропитки 96 ч. Скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Исследовано влияние концентрации AgNO_3 в растворе для пропитки ПМАА пленки на кинетику электровосстановления серебра (рис. 2а). Обнаружено, что плотность тока максимума изменяется практически пропорционально концентрации пропитывающего раствора (рис. 2б).

Структуру, состав и морфологию поверхности композитных пленок исследовали методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионного анализа.

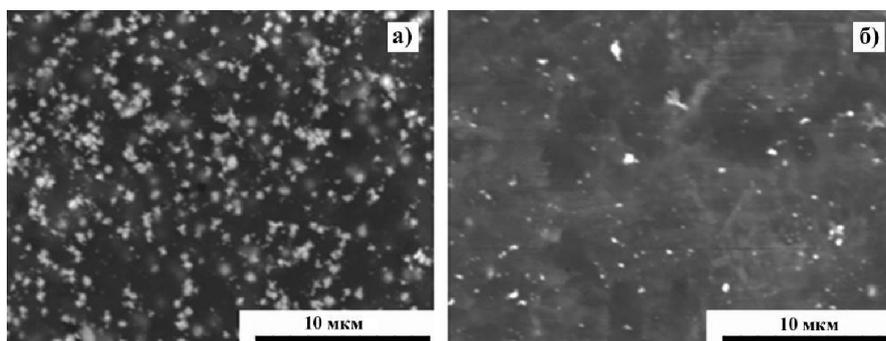


Рис. 3. СЭМ-изображения поверхности композита полимер/серебро: прирастворная сторона пленки (а), приэлектродная сторона (б).

Установлено (рис. 3), что среднее количество электровосстановленного серебра на границе раздела композит/раствор в 7-10 раз больше, чем на прикатодной стороне композита. Такой эффект обусловлен тем, что в приэлектродной зоне серебро преимущественно осаждается на катоде, что подтверждают и данные атомно-абсорбционного анализа (рис. 4). Следует отметить, что при увеличении времени выдержки

пленки ПМАА в растворе AgNO_3 количество Ag^0 в пленке возрастает в 1,5 раза вследствие лучшего насыщения плотного полимерного слоя нитратом серебра. Одновременно происходит практически такое же снижение (в 1,4 раза) массы серебра, восстановленного на катоде.

Электрокаталитические свойства электродов НС/ПМАА/AgNPs исследовали в реакции электровосстановления H_2O_2 в фосфатном буферном растворе (PBS) pH 6,68.

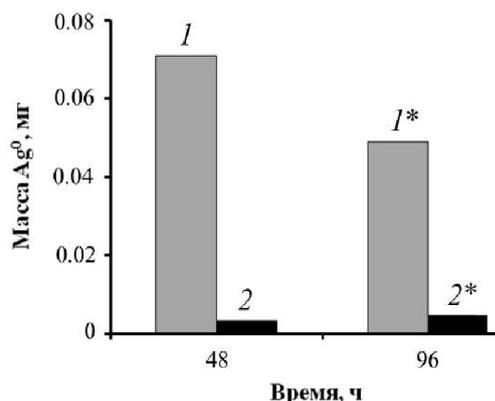


Рис. 4. Зависимость количества восстановленного серебра на катоде из НС (1, 1*) и в пленке ПМАА/AgNPs (2, 2*) от времени пропитки в 10^{-2} М AgNO_3 .

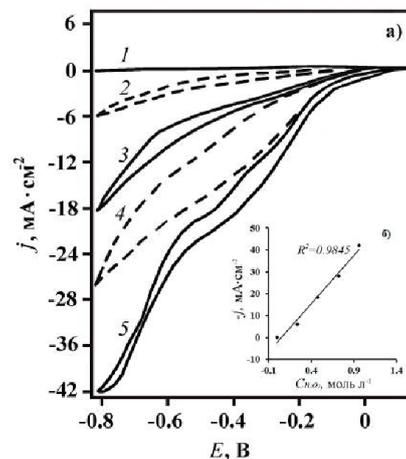


Рис. 5. ЦВА (а) и зависимость плотности тока от концентрации H_2O_2 (б) для НС/ПМАА/AgNPs в PBS. Концентрация H_2O_2 (М): 0 (1), 0,24 (2), 0,48 (3), 0,72 (4), 0,96 (5). Скорость развертки потенциала 100 мВ/с.

При последовательном добавлении равного количества H_2O_2 в ячейку (по 0,24 М) (рис. 5а) выявлена четкая линейная зависимость электрохимического отклика (плотности тока первого цикла электровосстановления H_2O_2) от концентрации пероксида водорода ($R^2 = 0,9845$) (рис. 5б). Сравнение каталитических характеристик данного композита с ранее полученными результатами для аналогичного композита с химически иммобилизованным серебром [7] показало, что электрохимический отклик исследуемого электрокатализатора на присутствие H_2O_2 почти в 1,5 раза выше.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., Курявый В.Г., Слободюк А.Б. // *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 1235.
- [2] Pricela P., Salamia H.A., Padillaa R.H., Zhong Z., Lopez-Sancheza J.A. // *Chin. J. Catal.* 2016. V. 37. P. 1619.
- [3] Moozarm N.P., Lorestani F., Meng W.P., Alias Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 332. P. 648.
- [4] Gholamia M., Koivistoc B. // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 467-468. P. 112.
- [5] Карпенко М.А., Колзунова Л.Г., Карпенко А.А. // *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 100.
- [6] Kolzunova L.G. // *Properties, Performance and Applications*, Romano S.A., Somners G.P., Eds, Nova Science Publishers, Inc. N.Y. 2012. P. 1-108.
- [7] Kolzunova L.G., Shchitovskaya E.V., Rodzik I.G. // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. (PCM-2018)*. 2018. V. 369. P. 012018.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГБУН ИХ ДВО РАН (2017-2019), тема 265-2019-0001, и при частичной финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований ДВО РАН «Дальний Восток», проект № 18-3-031.

POSTER SESSION

СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ

ELECTROCHEMICAL INTERCALATION OF MAGNESIUM FROM NON-AQUEOUS SOLUTIONS

Abildina A.K., Argimbayeva A.M., Kurbatov A.P.

Al Farabi Kazakh National University, Center of Physical - Chemical Methods of Research and Analysis,
Almaty, Kazakhstan
abildinaajnaz@gmail.com

Magnesium has a number of advantages that allow it to be used as an anode in chemical power sources (CPS) [1]. However, due to its chemical activity, the use of magnesium is limited. To solve the problems of magnesium anodes associated with its low corrosion resistance, bismuth (Bi), antimony (Sb) and Bi-Sb alloys [2] were proposed as an alternative. The aim of this work is to obtain a new anode material based on magnesium intercalated bismuth and to study its properties. The choice of substrate material is due to the fact that bismuth has a rhombohedral structure and forms an intermetallide with magnesium, which has a high volumetric capacity. In addition, the hexagonal structure of the bismuth crystal lattice makes it possible to diffuse well into magnesium ions during discharge and charge of CPS [3].

In this work, the electrochemical introduction of magnesium into bismuth electrode from acetonitrile (AN) solution of $\text{Mg}(\text{TFSI})_2$ was investigated. Electrochemical measurements were carried out in a three-electrode cell on a Biologic SP300 in an Ar-filled glove box. Working electrode was made from electrodeposited bismuth on copper foil from $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.99%) and powder bismuth, reference and counter electrodes were Mg/Mg^{2+} . To determine the optimum conditions for intercalation and deintercalation of magnesium in bismuth substrate, cyclic voltammograms were taken at different scanning speeds (1 mV/s - 10 mV/s) in a 0.5 M $\text{Mg}(\text{TFSI})_2/\text{AN}$. From the cyclic polarization curves, it follows that magnesium is exposed to a potential (0.6 V) in both an electro-reduced bismuth and a powder bismuth electrode, which indicates its interaction with the substrate. With an increase in the scanning speed in the cathode process, the potential does not change, and the anodes are shifted to the region of positive potentials. For electrically reduced bismuth with an increasing cyclic potential, the cathode peak, as well as the anode peak, are in the negative side and approach zero. This can be explained by the fact that the surface of the electrode is filled with magnesium. Mg_3Bi_2 alloy is not formed. However, with an increase in scanning speed for bismuth powder, the peak potential does not change, but the peak intensity increases. Analysis of the distance of the cathode and anode peaks indicates the process's quasi-reversibility. Scanning electron micrographs confirm this statement. The method of galvanostatic cycling was used to study the charge-discharge properties of magnesium in a bismuth powder electrode. It was concluded: the measurement results are due to the presence of magnesium in the bismuth substrate and the decisive role in this process of the primary coating structure during the passivation of the electrode.

REFERENCES

- [1] P. Saha, M.K. Datta, O.I. Velikokhatnyi, A. Manivannan, D. Alman, P.N. Kumta. Rechargeable Magnesium Battery: Current Status and Key Challenges for the Future // Progress in Materials Science. 36

(2014) - P. 115-126.

- [2] Timothy S. Arthur, Nikhilendra Singh, Masaki Matsui, Electrodeposited Bi, Sb and Bi_{1-x}Sb_x alloys as anodes for Mg-ion batteries // *Electrochemistry Communications*. 16 (2012) – P. 103-106
- [3] Y. Shao, M. Gu, X. Li, Z. Nie, P. Zuo, G. Li, T. Liu, J. Xiao, Y. Cheng, C. Wang, J.G. Zhang, J.Liu, Highly reversible Mg insertion in nanostructured Bi for Mg ion batteries // *Nano Lett.* 14 (2014) – P. 255-260.

CREATION OF THIN POLYLACTIC ACID FILMS AS A CORNEAL IMPLANT AND ITS PROPERTIES

Filippova E.O., Ivanova N.M.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

katerinabosix@mail.ru

Polylactic acid (PLA) is a biodegradable aliphatic non-toxic and eco-friendly polyester and is widely used as medical implants in the form of anchors, screws, plates, pins, rods, and as a mesh [1 - 4]. A comprehensive literature search reveals the applications of PLA and its polymeric composites in medical fields such as: orthopedics, drug carriers, facial fracture repair, tissue engineering, antimicrobial agents, antitumor, ureteral stents, biomaterials, miscellaneous applications [1 - 4]. Of particular interest is the use of PLA as a corneal implant for the bullous keratopathy treatment. The bullous keratopathy is the severe cornea disease and occupies one of the leading positions among the causes of corneal weak vision in the Russian Federation. Primary and secondary processes of the degenerative and infectious diseases of the cornea play a significant role in the development of bullous keratopathy which lead to the death of endotheliocytes and dysfunction of the corneal endothelial layer [5]. This contributes to the development of corneal edema, reduced vision, the occurrence of recurrent erosions and pronounced pain symptom.

One of the directions in the treatment of this disease is the use of stem cells [5]. However, cultivation of stem cells and their landing on the inner surface of the cornea in order to replace the endothelial defect without using a substrate is a big surgical problem. There is a high probability of cell loss during surgical procedures. Using of scaffolds based on biodegradable thin films with controlled solubility as a temporary material for stem cells may be an alternative to existing insoluble polymers.

The creation of a biodegradable corneal implant and the study of physical and mechanical created implant properties is a main direction in the field of obtaining and processing structural materials for their use in ophthalmology.

The purpose of this research is the creating of thin polylactic acid films and studies its properties.

Material and methods. The feedstock for the films was obtained by dissolving polylactic acid (PURASORB® PL 10, Netherlands) in the chloroform (CHCl₃). 1% solution was poured into Petri dishes (10 g) which were placed in a fume hood until complete evaporation of CHCl₃ and the formation of polylactic acid films.

Sterilization was performed using the steam automatic sterilizer GPA-10 PZ. The sterilization was performed at a temperature 120°C - 121°C and at a pressure of 0.11 MPa. The time and pressure of autoclaving are normalized according to GOST R ISO 13683-200070.

The surface topography was studied on the multipurpose correlator of optical, spectral and topographical surface objects properties “Centaur HR” (Russia). The surface roughness was estimated using the Gwyddion software. SEM of polylactic acid films was obtained by using Hitachi S3400N Type II microscope (Japan).

The wetting angle for purified water and glycerol were calculated using the sessile drop technique with the room temperature of 25±2°C, the “KRÜSS EasyDrop DSA 20” device

(Germany) and the special software, with the measurement accuracy of $\pm 0.1^\circ$. The surface energy was calculated using Owens, Wendt, Rabel and Kaelble method.

Results. The study of the structure and morphology of polylactic acid films showed that its roughness and topography depended on the side of the surface of the material (Fig. 1): the outer side (contact with the atmosphere) had a more embossed surface as opposed to a smoother inner surface (contact with the Petri dish).

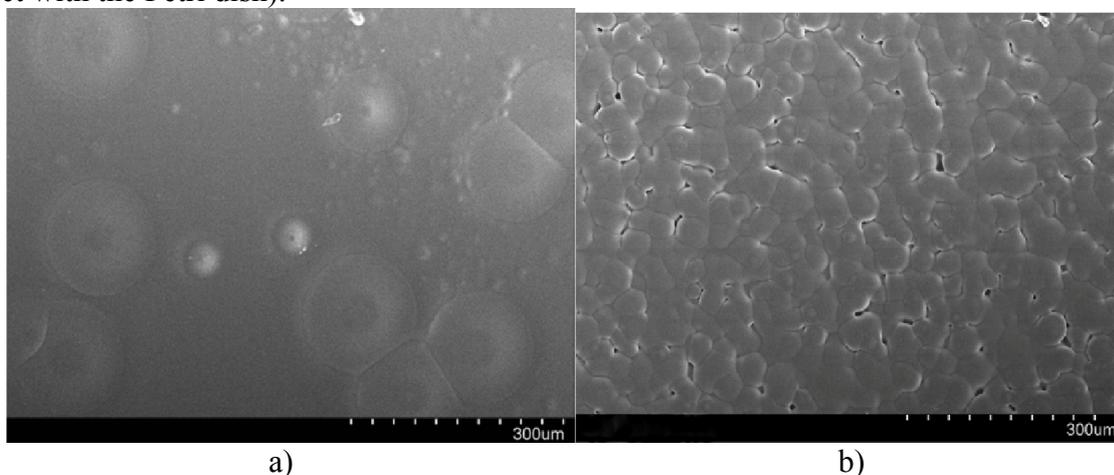


Figure 1. The surface of the PLA: a) – inner side; b) – outer side.

Similar differences are associated with the method of obtaining films according to which the solution pours and dries in Petri dishes. Thus, the inner side of the material is formed smoother.

The surface roughness analysis showed that R_a of PLA films (inner) surface was $0.01 \pm 0.003 \mu\text{m}$, R_q was $0.014 \mu\text{m}$, R_{sk} was -0.001 . PLA films (outer) surface had $R_a = 0.17 \pm 0.06 \mu\text{m}$, $R_q = 0.4 \mu\text{m}$, $R_{sk} = -1.0$.

The sterilization increased the inner surface roughness of PLA films by 5 times. R_a of PLA films (inner) surface was $0.05 \pm 0.04 \mu\text{m}$, R_q was $0.09 \mu\text{m}$, R_{sk} was -0.66 .

The wettability of the surface analysis showed that the PLA inner side had a wetting angle of water of $80.5^\circ \pm 1.2$. The PLA film properties are close to hydrophobic. The surface energy of the films varies within $(26 \div 27) \text{ mJ/m}^2$. The polarity of PLA film (inner side) was 0.36. The PLA outer side had $78.5^\circ \pm 1.3$. The polarity of PLA film (outer side) was 0.37.

The sterilization increased the PLA wettability and decreased the wetting angle of water. The wetting angle of PLA films after sterilization was $64.5^\circ \pm 2.3$.

Conclusion. PLA thin films have topographically different sides of the surface: more prominent outer and smoother inner surfaces. R_a of the inner PLA surface is less than R_a of outer PLA surface. PLA films have hydrophobic properties. The sterilization increases film hydrophilicity.

REFERENCES

- [1] Lopes M.S., Jardini A.L., Maciel Filho R. // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 42. P. 1402.
- [2] Peesan M., Rujiravanit R., Supaphol P. // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2006. Vol. 17. № 5. P. 547.
- [3] Sangsanoh P., Waleetorncheepsawat S., Suwantong O., Wutticharoenmongkol P. // *Biomacromolecules.* 2007. Vol. 8. № 5. P. 1587.
- [4] Ramot Y., Haim-Zada M., Domb A.J., Nyska A. // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2016. Vol. 107. P. 153.
- [5] Brunette I, Roberts C.J., Vidal F., Harissi-Dagher M., Lachaine J., Sheardown H. // *Prog. Retin. Eye Res.* 2017. Vol. 59. P. 97.

The research was conducted with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) as part of the project № 19-415-703005.

CORNEA CHANGING AFTER POLYLACTIC ACID FILMS IMPLANTATION *IN VIVO* EXPERIMENT

Filippova E.O.^{1,2}, Ivanova N.M.¹

¹Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia

²Siberian State Medical University, Tomsk, Russia

katerinabosix@mail.ru

Polylactic acid (PLA) is biodegradable aliphatic and non-toxic polyester. PLA is widely used in medicine [1 - 4]: in orthopedics, drug carriers, facial fracture repair, tissue engineering, antimicrobial agents, antitumor, ureteral stents, biomaterials, and in other miscellaneous applications [1 - 4]. Of particular interest is the use of PLA as a corneal implant for the bullous keratopathy treatment. The bullous keratopathy is the severe cornea disease and occupies one of the leading positions among the causes of corneal weak vision. Degenerative and infectious diseases of the cornea play a significant role in the development of bullous keratopathy which lead to the death of endotheliocytes and dysfunction of the corneal endothelial layer [5]. This contributes to the development of corneal edema and reduced vision.

One of the directions in the treatment of this disease is the use of stem cells [5]. However, cultivation of stem cells and their landing on the inner surface of the cornea in order to replace the endothelial defect without using a substrate is a big surgical problem. There is a high probability of cell loss during surgical procedures. Using of scaffolds based on biodegradable thin films with controlled solubility as a temporary material for stem cells may be an alternative to existing insoluble polymers.

The purpose of this research is the studying of cornea changing after polylactic acid films implantation *in vivo* experiment.

Material and methods. The feedstock for the films was obtained by dissolving polylactic acid (PURASORB® PL 10, Netherlands) in the chloroform (CHCl₃). 1% solution was poured into Petri dishes (10 g) which were placed in a fume hood until complete evaporation of CHCl₃ and the formation of polylactic acid films.

Sterilization was performed using the steam automatic sterilizer GPA-10 PZ. The sterilization was performed at a temperature 120°C - 121°C and at a pressure of 0.11 MPa.

8 pubescent female *Sylvilagus bachmani* rabbits (SSMU, Tomsk, Russia) weighing 2.0-2.5 kg were used. All animals were healthy and free of ocular diseases. All procedures were approved by the Siberian Medical State University Life Science Ethical Review Committee (protocol № 3898 from November 24th, 2014).

The animals were implanted polylactic acid films into the anterior chamber of one eye. All animals were instilled Tobramycin Drops (6 times per day), 0.1% Diclofenac Sodium Ophthalmic Solution (3 times per day) and 0.05% Vitabact (4 times per day) in the postoperative period.

The overall duration of the experiment comprised 21 days. Such methods as visual check, photographic registration, non-contact ocular tonometry and optical coherent tomography (OCT) of cornea were also used in course of the experiment. Sampling was performed on day 21 after the start of the experiment for morphology studying.

Optical coherent tomography of cornea was carried out on day 21 after the start of the experiment on Cirrus HD-OCT 5000 (Germany).

Non-contact ocular tonometry was done using Non-Contact Tonometer Huvitz HNT-7000 (South Korea).

Sections of tissues were stained with hematoxylin and eosin, according to the method of Van-Gizona. Light microscopy of the slides was conducted with 200x and 400x zoom using LOMO Biolam AU-12 (Russia) microscope.

The study of the cytology structure was performed by transmission electron microscopy. The resulting sections were examined in a JEM-100 CXII electron microscope (JEOL, Japan) with an aperture diaphragm of 25–30 µm at an accelerating voltage of 80 kV.

Statistical package IBM SPSS Statistics 20 was used for the statistical processing of the obtained results. A Student's t-test for unpaired values was used to analyze statistical significance between four groups. The Kruskal–Wallis test was used for the quantitative data. The Fisher's exact test was used for the nominal data. The dynamics analysis was conducted using the Wilcoxon signed rank test, which is used when comparing the mean value of two paired tests. Values of $p < 0.05$ were considered to be statistically significant.

Results. The visual checking and non-contact ocular tonometry showed that the implantation of the PLA film did not cause an inflammatory reaction and did not increase an intraocular pressure.

According to OCT the cornea had a normal thickness (430-450 μm) (Fig. 1). There was observed a free position of the PLA film without contact with the iris and with the anterior chamber angle.

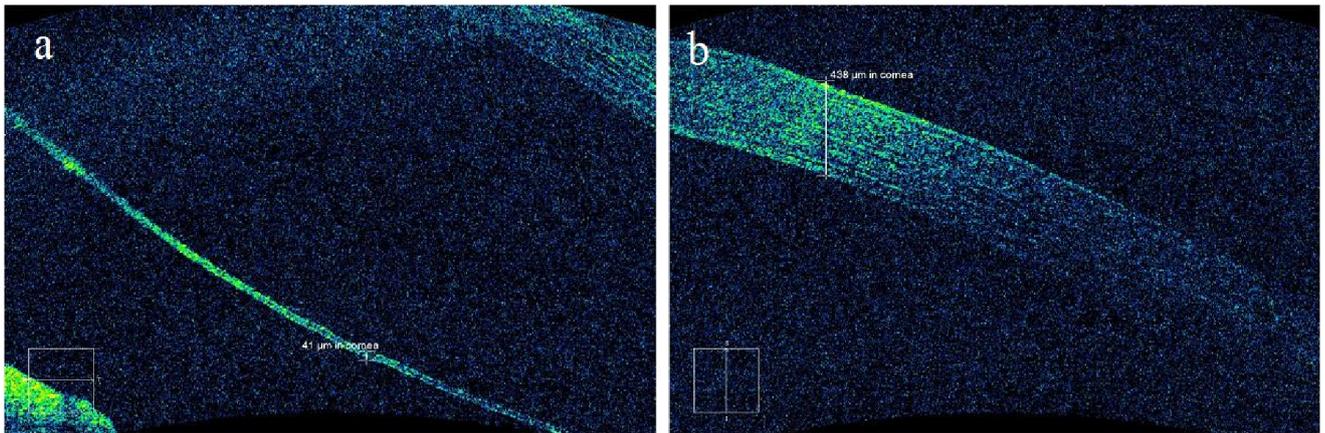


Figure 1. OCT of PLA films (a) into the eye anterior chamber and cornea (b) on day 21 after the start of the experiment in vivo.

The following histological results were obtained. The anterior epithelium was represented by 4-5 layers of squamous epithelium with normochromic nuclei. Bowman's membrane was unchanged and visualized as a homogeneous eosinophilic strip. Collagen fibers were located compactly. In some places collagen fibers had increased twisted stroke. Descemet's membrane was visualized throughout. The endothelial layer was represented by a single layer of cells. In some places proliferation of endothelial cells in the form of process cells was observed.

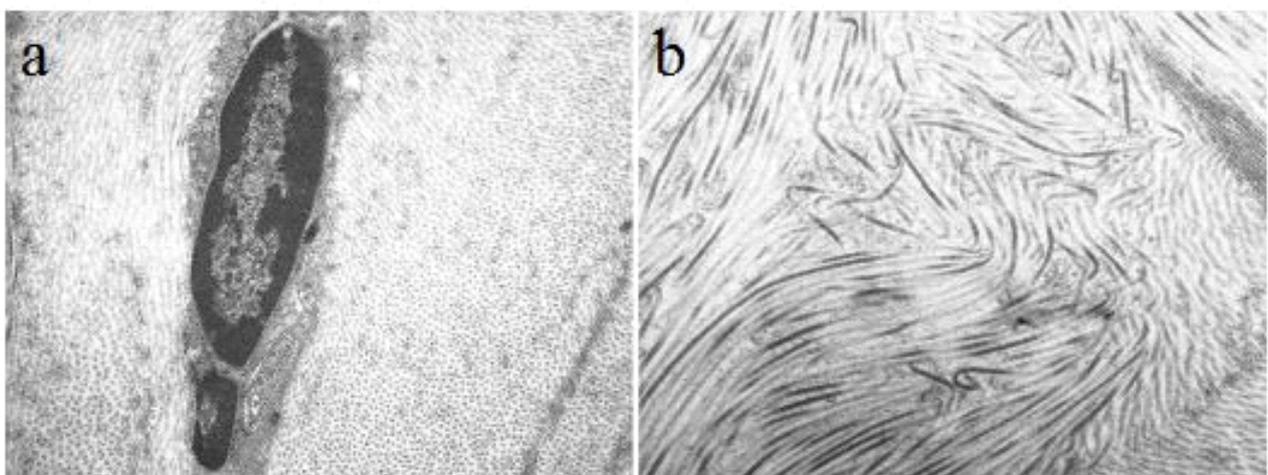


Figure 2. Electron microscopy pictures of cornea on day 21 after the start of the experiment in vivo. The magnifications are x7000 (a) and x12000 (b).

Electron microscopy showed that fibroblast had the normal structure (big oval shaped nucleus with dimensionally pronounced chromatins, normal structure mitochondrion, not extended tanks of rough endoplasmic reticulum) (Fig. 2a). Euchromatin dominated in the nucleus of fibroblasts. The nucleolus was visualized. The intercellular substance was determined around the fibroblasts where collagen fibrils were good ordered.

In most cases collagen fibers were located compactly. In some places collagen fibers had increased twisted stroke (Fig. 2b)

Conclusion. The implantation of the PLA film does not induce an inflammatory reaction into the cornea, does not increase an intraocular pressure, and contributes locally increasing of twisted stroke of collagen fibers of corneal stroma. The study showed the possibility of PLA films using as a corneal implant.

REFERENCES

- [1] Lopes M.S., Jardini A.L., Maciel Filho R. // *Procedia Eng.* 2012. Vol. 42. P. 1402.
- [2] Peesan M., Rujiravanit R., Supaphol P. // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2006. Vol. 17. № 5. P. 547.
- [3] Sangsanoh P., Waleetorncheepsawat S., Suwanton O., Wutticharoenmongkol P. // *Biomacromolecules.* 2007. Vol. 8. № 5. P. 1587.
- [4] Ramot Y., Haim-Zada M., Domb A.J., Nyska A. // *Adv. Drug. Deliv. Rev.* 2016. Vol. 107. P. 153.
- [5] Brunette I, Roberts C.J., Vidal F., Harissi-Dagher M., Lachaine J., Sheardown H. // *Prog. Retin. Eye Res.* 2017. Vol. 59. P. 97.

The research was conducted with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research (RFBR) as part of the project № 19-415-703005

ELECTRONIC SPECTRA OF IMPREGNATING SOLUTIONS FOR THE PRODUCTION OF METHANE REFORMING CATALYSTS WITH ADDITIVES OF SOME ORGANIC SUBSTANCES

Makrushin N.A.¹, Hartmann V.L.², Dulnev A.V.², Zamuruev A.V.³, Golubina E.N.¹, Kizim N.F.¹, Ermakov A.I.¹

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

²LLC “NIAP-KATALIZATOR”, Novomoskovsk, Russia

³Polyplast Novomoskovsk LLC, Novomoskovsk, Tula oblast, 301609 Russia

nmakrushin@gmail.com

In the process of studying the effect of various organic substances with surface-active properties on the impregnation of corundum carrier with solutions of nickel and aluminum nitrates in condensate in the production of supported methane reforming catalysts, the presence of intermolecular interaction in the solution between the organic molecules and nickel ions was found, leading to the binding of a part of ions in the solution [1].

To estimate the magnitude of this interaction, when additives of such substances are present in the solution, a spectral (in the visible and UV spectral regions) study of systems containing the above mentioned metal ions and substances was carried out according to the procedure given in [2]. Synthanols (ethoxylated alcohols) of the grades ALM-2, ALM-7 and DS-10, as well as polyvinyl alcohol, ethylene glycol, diethylamine, etc., were considered as surfactants, since the effect of these

compounds on the properties of impregnating solutions was previously established [3]. The results are presented in Fig.1.

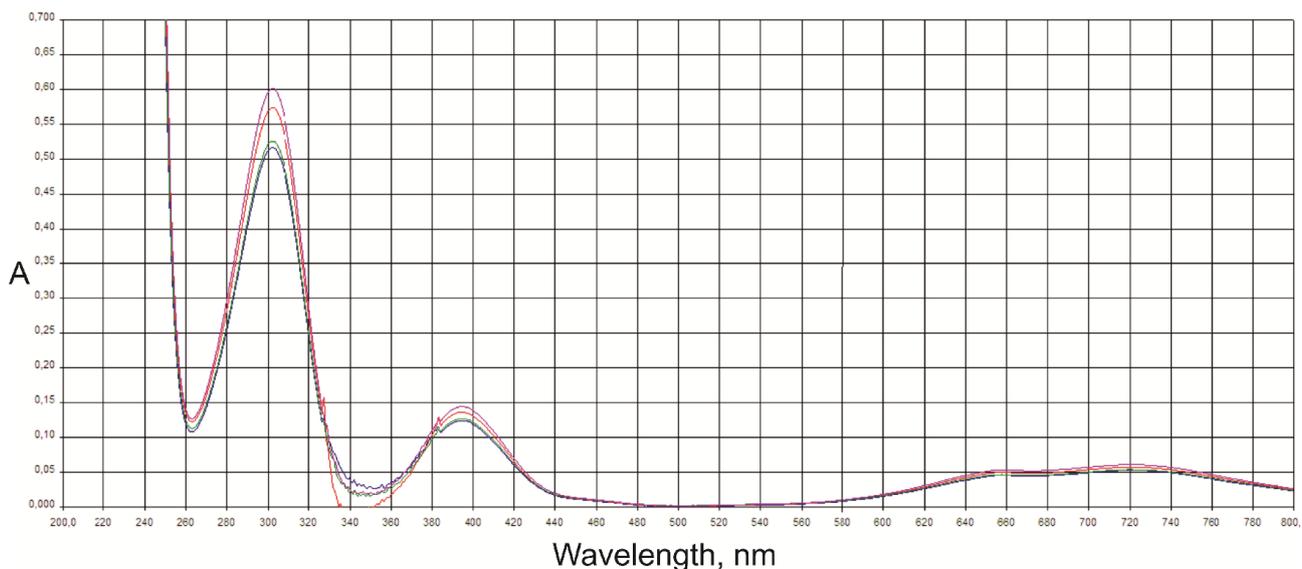


Fig.1. UV spectrum of an aqueous solution of Ni^{2+} with the addition of organic compounds (0.3 wt%); impregnating solution: — initial; — with polyvinyl alcohol; — with synthanol; — with ethylene glycol.

It was established previously [2] that adding of ALM-2 synthanol to an aqueous solution of nickel nitrate in the proportion of nickel nitrate to synthanol equal to 2:1 leads to a shift of the maxima of the observed bands of the UV spectrum to the shortwave region, which may be due to interaction in solution of hydrated nickel ions with molecules of synthanol.

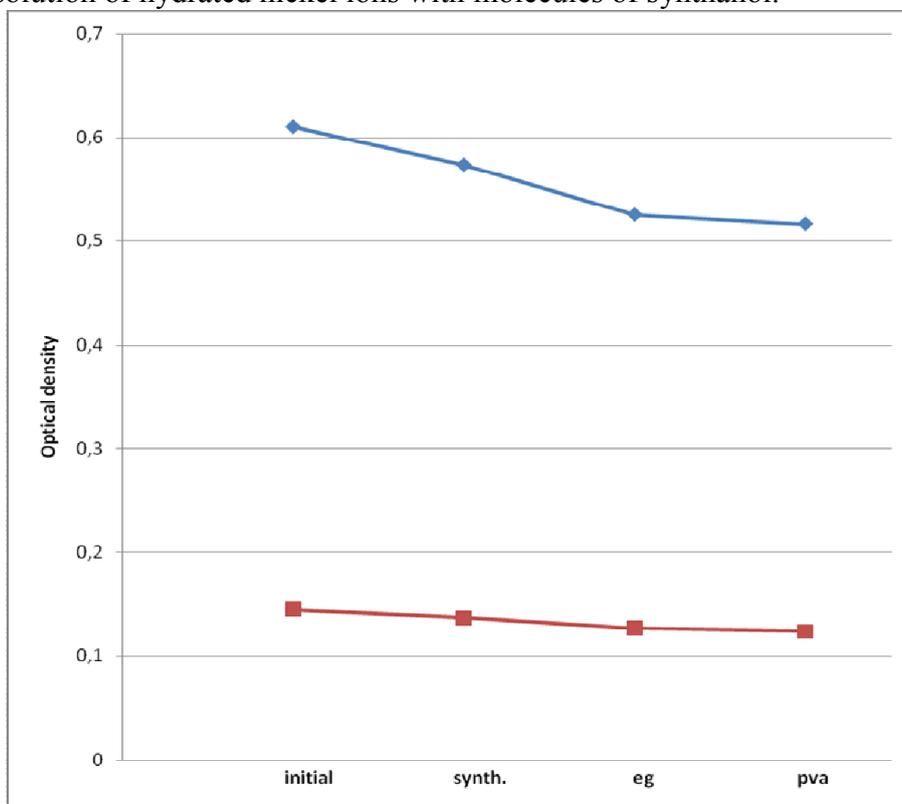


Fig.2. Reducing of bands intensities in the UV spectra of an aqueous solution of Ni^{2+} (ref.) with addition of organic compounds (synth. – synthanol; eg – ethylene glycol; pva – polyvinyl alcohol); — band of 300 nm, — band of 390 nm.

The spectra shown in Fig. 1 were obtained for solutions with low concentrations of organic compounds, that amounted to 0.3 wt%, and the indicated hypsochromic shift in them was not observed. The reason for this are more intense radiation absorption bands by nickel ions, whose concentration in solution is substantially greater than the concentration of organic substances. At the same time, for all spectra of the studied solutions with the addition of organic compounds in the regions of 300 and 390 nm, a decrease in the intensities of the indicated spectral bands (hypochromic effect) is observed. The nature of the hypochromic effect for the spectra of the studied solutions is shown in Fig.2.

The cause for the observed hypochromic effect can be the formation of a sufficiently large number of hydrogen bonds [4] in the indicated solutions, both between the molecules of organic substances and between them and the metal ions. Based on the results shown in Fig. 2, the magnitude of this interaction is maximal for polyvinyl alcohol and minimal for synthanol. At the same time, the use of synthanol to reduce the surface tension of the impregnating solution turned out to be much more efficient compared to other organic compounds used in the present work [1].

The results obtained suggest that the use of synthanol as an additive in the impregnating solution in the production of methane reforming catalysts reduces the chance of the catalyst surface carbonization and the possible carry-over of a part of the metal ions with the impregnating solution, as well as improve the working conditions in the production area.

REFERENCES

- [1]. Makrushin N.A., Hartmann V.L., O. V. Zamuruev, Weynbender A. Ya., Muravlyanskiy D. V., Dulnev A. V. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, Vol. 92, No. 5, pp. 639–646.
- [2]. Makrushin N.A., Hartmann V.L. // Abstracts of 6th International Conference «New Functional Materials and High Technology», 17-21 September 2018. Tivat, Montenegro. Abstracts. Pp. 80-82.
- [3]. Dulnev A.V., Obysov A.V., Golovkov V.I., Sokolov S.M., Levtrinskaya N.A. // Gazokhimiya, 2008, No. 3 (2), pp. 82–89. (in Russian)
- [4]. Ashmarin I.P., Myulberg A.A., Sadikova N.V., Sytinskiy I.A. Protein chemistry. Part 1. Leningrad University Press. 1968. 202 p. (in Russian).

This work was supported by the RFBR grant No. 19-03-00194.

EFFECT OF THE NATURE OF SOME ORGANIC SUBSTANCES ON THE PROPERTIES OF ELECTROLYTES

Makrushin N.A.¹, Hartmann V.L.², Zamuruev A.V.³, Dulnev A.V.², Golubina E.N.¹, Kizim N.F.¹

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

²LLC “NIAP-KATALIZATOR”, Novomoskovsk, Russia

³Polyplast Novomoskovsk LLC, Novomoskovsk, Russia

nmakrushin@gmail.com

In this study the effect is compared of some organic substances with surface-active properties on the impregnation of corundum carrier with solutions of nickel and aluminum nitrates in the production of supported methane reforming catalysts [1]. It is shown that the use of such

substances to prevent the hang-up of the impregnating solution in the carrier layer (catalyst or semi-product in the case of multiple impregnation) in the holes of the granules, as well as the contact points of the granules between themselves and the walls of the apparatus, is an effective method to improve the quality of the resulting catalyst. The use of synthanols (ethoxylated alcohols) for this purpose, compared to the polyvinyl alcohol used previously and diethylamine and ethylene glycol studied in this process, allows to reduce significantly (by 3 orders of magnitude) the required content of organic substances in solution, which is confirmed by many years of production experience.

The surface tension was determined by the maximum bubble pressure method. With the help of a capillary viscometer, the expiration time of the solution at a given pressure was determined, and the viscosity was determined from the rheological curves ($1/t = f(P)$) using the cotangent value of the slope angle [2].

Table 1. The values of the surface tension of the impregnating solution with the addition of surfactant (0.3 wt%).

No.	Solution composition	Surface tension, mJ/m ²
1	Salts solution	70,97
2	Salts solution + PVA	69,60
3	Salts solution + ethylene glycol	66,86
4	Salts solution + ALM-7 synthanol	43,29

From the data presented in the table it follows that the surface tension of the solution with synthanol is significantly lower than for solutions with other surfactants. This confirms the above assumption about the high efficiency of synthanol in reducing the surface tension of the solution with minimal concentrations of this surfactant.

The dependence of the surface tension on the concentration (surface tension isotherm) obtained shows that all the studied substances are surface-active, since their surface tension is lower than the surface tension of water. However, synthanol possesses pronounced surface-active properties, since with an increase in its concentration in a solution, surface tension decreases. With increasing concentration, the surface-active properties of ethylene glycol and polyvinyl alcohol (PVA) decrease, and at high concentrations, PVA becomes a surface-inactive substance. In this case, it does not accumulate at the interface, but enters the volume of the solution.

The dependence of the surfactant solution surface tension on the surfactant concentration is described by the Szyszkowski equation, which has the form [2]

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty}RT \ln(1 + KC),$$

where σ_0 is the water surface tension, mJ/mol;

A_{∞} is the maximum adsorption or monolayer capacity, mol/m²;

K adsorption equilibrium constant, m³/mol;

R is the universal gas constant J/(mol·K);

T is the absolute temperature, K.

If $KC \gg 1$, the equation simplifies to

$$\sigma = \sigma_0 - A_{\infty}RT \cdot \ln(KC),$$

or

$$\sigma_0 - \sigma = A_{\infty}RT \cdot \ln K + A_{\infty}RT \cdot \ln C$$

Experimental data are approximated by the following equation

$$\sigma_0 - \sigma = 4.1495 \cdot 10^{-3} \ln C + 43.936$$

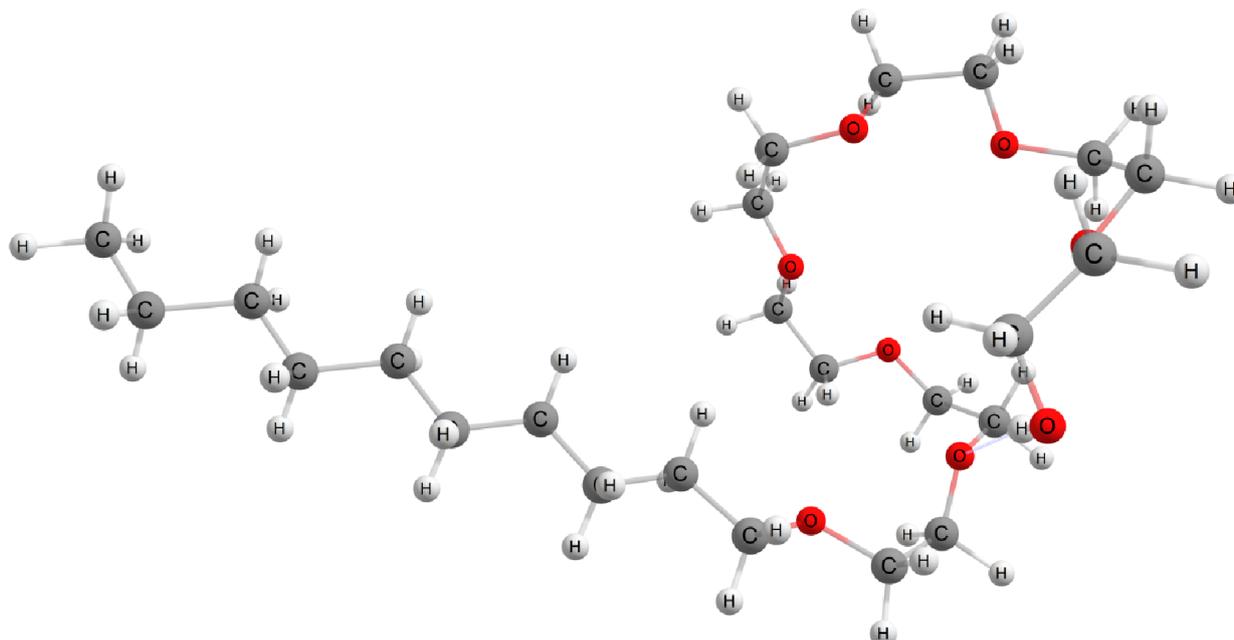


Fig. 1 The structure of the synthanol ALM-7 molecule according to the data of quantum-chemical calculation.

In order to verify the value obtained of the S_0 area in the framework of the quantum chemical method HF/STO-6-31G **, optimization of the geometric parameters of the ALM-7 synthanol molecule was performed (Fig.), which resulted in the maximum size of this molecule (in nm): $2.4 \times 0.9 \times 0.8$.

If we calculate the area of the molecule from the data obtained, taking into account the “triangular” type of its projection onto the plane due to the globular structure of its ethoxylated part and the fibrillar structure of the hydrocarbon radical, we get $S_0 \approx 1 \text{ nm}^2$. That is, the results of determining the size of the area per one molecule through the calculation of the limiting adsorption and using the quantum-chemical method give almost the same results.

The results obtained, as well as data from spectral studies and quantum chemical calculations of systems consisting of molecules of a number of organic substances with nickel ions, showed the presence of an intermolecular interaction in the solution between the surfactant molecules and nickel ions, leading to the binding of some of the ions in the solution [3].

The use of synthanol in the impregnation solution in the production of supported catalysts for methane reforming can significantly reduce the chance of the catalyst surface carbonization, which results in its reduced activity. In this case, the probability of possible entrainment of a part of metal ions with an impregnating solution decreases.

The use of synthanol as a gloss-forming additive in sulfate electrolytes [4] to obtain cathode metal coatings also showed its significant effect on the stability of the adsorption layer and the process of electrochemical reduction on the cathode.

The application of synthanol in these technologies, taking into account its widespread use in sanitary and hygienic goods, allows to reduce toxicity and explosion hazard at workplaces within the industrial zone for producing methane reforming catalysts and electrochemical metal coatings.

REFERENCES

- [1] Dulnev A.V., Obysov A.V., Golovkov V.I., Sokolov S.M., Levtrinskaya N.A. // *Gazokhimiya*, 2008, No. 3 (2), pp. 82–89. (in Russian)

[2] Nazarov V.V., Grodsky A.S., Morgunov A.F., Shabanova N.A., Krivoshechepov A.F., Kolosov A.Yu. Practical and problem book on colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems. Moscow: Academic Book ICC. 2007, pp. 20–22. (in Russian);

[3] Makrushin N.A., Hartmann V.L., Zamuruev O.V., Weynbender A.Ya., Muravlyanskiy D.V., Dulnev A.V. // Russian Journal of Applied Chemistry, 2019, Vol. 92, No. 5, pp. 639–646.

[4] Medvedev G.I., Makrushin N.A. Electrodeposition of bright tin coatings from sulphate electrolytes with organic additives. *Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*. 2009. V.52. N 12. P. 16–20. (in Russian).

This work was supported by the RFBR grant No.19-03-00194.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА

*Александрова О.А., Добрыднев С.В. **

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия

*e-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

Оксид никеля обладает высокой каталитической активностью и используется в целом ряде химических процессов, таких как: реакции деструктивного гидрирования и гидрогенолиза алифатических и ароматических углеводородов, реакции циклизации, гидролиз простых эфиров, крекинг и окисление кислородсодержащих органических соединений, а также реакции полимеризации, присоединения, разложения; конверсия метана, окисление неорганических соединений (аммиака, оксида углерода, водорода) [1]. В качестве материалов инертных носителей наиболее часто применяются активный оксид алюминия, кизельгур, алюмосиликаты. Оксидно-никелевые катализаторы получают пропиткой носителей готовой формы на основе α -оксида алюминия в растворе 200 г/л нитрата никеля с последующей сушкой при температуре 100-120°C и прокаливанием при температуре 450 - 500°C [2-3]. Для повышения содержания каталитически активного оксида никеля от 15 до 30 масс.% требуется многократная пропитка носителя (не менее 3-5 раз), что значительно усложняет технологию получения конечного продукта.

Целью настоящего исследования является разработка способа получения на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента (инертный носитель) слоя основных карбонатов никеля и их последующего термического разложения до ультрадисперсного оксида никеля.

Водный раствор аммиачных комплексов никеля получали путем растворения навески грубодисперсного гидроксида никеля (квалификации «Ч», ТУ 48-3-63-90) в бинарном растворе состава: гидрокарбонат аммония 1,5 М, водный раствор аммиака 1,9 М. После фильтрования от не растворившегося осадка, в полученный гомогенный раствор вносили заданное количество высокоглиноземистого цемента состава: $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (84,3%); $\text{Al}(\text{OH})_3$ (гипсит) (6,7%); Al_2O_3 (γ) (6,5%); CaCO_3 (кальцит) (2,6%), с размером частиц от 63 до 100 мкм. Полученную суспензию подвергали нагреванию при температуре 80°C и непрерывном перемешивании в течение 5 часов. В результате отгонки аммиака и удалению воды из реакционной смеси, на поверхности частиц высокоглиноземистого цемента выделялся слой основного карбоната никеля, твердую фазу отделяли фильтрованием и просушивали при температуре 110-120°C в течение 4 часов. Рентгенограмма полученного осадка (Рис.1) подтвердила, что поверхность частиц высокоглиноземистого цемента покрыта основным карбонатом никеля стехиометрического состава $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{NiCO}_3$.

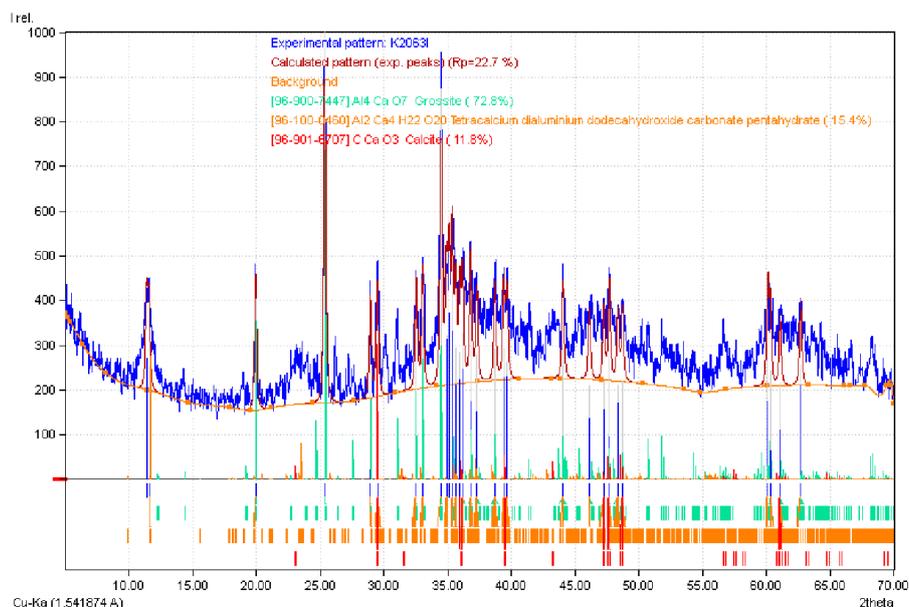


Рис. 1. Рентгенограмма частиц высокоглиноземистого цемента, покрытых основным карбонатом никеля

Полученный порошок высокоглиноземистого цемента, покрытый основным карбонатом никеля, прессовали в цилиндрические таблетки диаметром 10 мм и высотой 10 мм, подвергали сушке на ленточной сушилке в потоке нагретого воздуха, при температуре 85 - 115°C. Для повышения механической прочности готовых образцов оксидно-никелевого катализатора проводится гидротермальная обработка с последующими стадиями сушки и прокаливания при температурах 350°C, 400°C, 450°C в течение 2 часов. В результате прокаливания основной карбонат никеля состава $Ni_2(OH)_2CO_3$ разлагается с выделением газообразного диоксида углерода и воды и образованием ультрадисперсного оксида никеля. Средний размером частиц кристаллитов NiO, определенный по методу Селякова-Шеррера, приведен в таблице. Влияние температуры прокаливания образцов оксидно-никелевого катализатора на прочность и удельную поверхность показано в таблице.

Таблица 1. Влияние температуры прокаливания образцов оксидно-никелевого катализатора на прочность, удельную поверхность и средний размер кристаллитов NiO

Основные характеристики	Температура прокалики, °С		
	350	400	450
Механическая прочность. По индексу прочности на раскалывание, кг/мм	1,5	1,7	1,9
Удельная поверхность, м ² /г	50	62	75
Средний размер частиц кристаллитов NiO, нм	11	11	10

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, с повышением температуры прокаливания от 350 до 450°C наблюдается увеличение механической прочности от 1,5 до 1,9 кг/мм, а также удельной поверхности от 50 до 75 м²/г. Средний размер кристаллитов NiO остается на уровне 10 - 11 нм. В образцах катализаторов, по результатам химического метода анализа, содержание NiO находится в пределах 23-25 масс.%.

Выполненные технико-экономические расчеты показали, что сокращение числа технологических операций, по сравнению с применяемыми в настоящее время в химической промышленности [2, 3], приводят к существенному снижению себестоимости готового

продукта и времени его изготовления, а также уменьшает экологическую нагрузку на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бакуненко Т.Т., Белая А.А., Вольфсон В.Я. и др. Каталитические свойства веществ. Справочник. Изд-во: Наукова Думка, 1968.
- [2] Способ получения катализатора метанирования: пат. 2472587 Рос. Федерация. №2011144743/04; заяв. 03.11.2011; опубл. 20.01.2013, Бюл. №.2 5с.
- [3] Способы получения оксидно-никелевого катализатора: пат. 2630956 Рос. Федерация. №2016135841; заявл. 06.09.2016; опубл. 15.09.2017, Бюл. №.26 3с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАЛИБРОВКИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДОЗИМЕТРОВ В GEANT4

Андреева И.А., Фам Ч.А., Дулов Е.Н.

Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, Казань, Россия

ivanna_banna_andreeva@mail.ru

В последнее время компактные детекторы ионизирующего излучения становятся более доступными благодаря появлению новых элементов микроэлектроники - твердотельных фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) с однофотонной чувствительностью [1]. Основными преимуществами кремниевых ФЭУ (Si-ФЭУ) являются: компактные размеры, малое энергопотребление и нечувствительность к внешнему магнитному полю. Применение Si-ФЭУ позволяет нам получать информацию об энергиях регистрируемых частиц, в отличие от счетчика Гейгера-Мюллера.

Целью данной работы является нахождение оптимального количества разбиения энергетического интервала регистрируемых частиц для получения наиболее точного значения мощности дозы [2].

Отклик детектора формируется посредством регистрации небольшого числа фотонов, соответствующих спектру вторичных электронов в сцинтилляционном кристалле. Спектр вторичных электронов – это результат процесса взаимодействия гамма-квантов с веществом, при котором происходят различные эффекты: фотоэлектрическое поглощение (фотоэффект), комптоновское рассеяние (Комптон-эффект), а также другие процессы.

В данной работе представлены результаты моделирования процесса калибровки детекторов различных размеров и энергий падающего излучения с помощью программного пакета GEANT4 [3].

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Fabio Acerbi, Stefan Gundacker // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2019. V. 926. P. 16–35;
- [2] P. Buzhan, A. Karakash, Yu. Teverovskiy // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2018. V. 912. P. 245-247;
- [3] S. Agostinelli, J. Allison et.al. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A. 2003. V. 506. Issue 3. P. 250-303.

ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРА ПОЛИПИРРОЛ О-АНИЗИДИН НА МЯГКОЙ СТАЛИ

Бахытжан Е.Г., Есалы Н., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С

*КазНУ имени аль-Фараби, Центр физико-химических методов исследования и анализа,
Алматы, Казахстан*

[*bakhytzhanyeldana@gmail.com*](mailto:bakhytzhanyeldana@gmail.com)

Необратимое и спонтанное разрушение металла или сплава под воздействием окружающей среды именуемое коррозией является глобальной проблемой, приводящей к огромным экономическим и экологическим потерям во всем мире. В настоящее время предложено большое число соединений или композиций, обладающих хорошей защитной способностью [1]. Однако не все предлагаемые ингибиторы являются экологически чистыми и экономически выгодными. Проводящие полимеры, отличающиеся нетоксичностью, высокой стабильностью, простотой синтеза и экологической безопасностью являются наиболее перспективными покрытиями для защиты от коррозии промышленных металлов. Их синтез может быть осуществлен как химическим, так и методом электрохимической полимеризации. Именно электрохимическая полимеризация позволяет контролировать толщину, проводимость и однородность полимерной пленки [2].

Сополимеризация - это простой и эффективный способ получения полимера с заданными химическими и физическими свойствами [3].

Для получения проводящих пленок в работе был использован пиррол (Py) (Sigma Aldrich) с чистотой 98% и о-анизидин (Sigma Aldrich) с чистотой $\geq 99\%$.

Электрохимические измерения проводились в трехэлектродной ячейке, где в качестве рабочего электрода служила сталь диаметром 0,3 см. Вспомогательным электродом служила платиновая пластинка, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр с насыщенным электролитным раствором KCl. Эксперименты проводились в растворе 0.3 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ + 0.1 М мономер. Растворы с мономерами Py и о-анизидина готовились в соотношениях 1:1, 6:4 и 9:1. Для подтверждения воспроизводимости, все эксперименты были повторены по меньшей мере три раза.

Сополимерные покрытия были успешно синтезированы на мягкой стали из водного раствора, содержащего пиррол о-анизидин и щавелевую кислоту, в гальваностатических условиях 10 мВ/с. Коррозионные свойства этих электрополимеризованных пленок были оценены с использованием уравнения Батлера-Фольмера и электрохимической импедансной спектроскопии в 3,5% NaCl. Результаты импедансной спектроскопии хорошо согласуются с измерениями потенциодинамической поляризации. Это исследование показывает, что сополимерное покрытие пиррол и о-анизидин обладает хорошими антикоррозионными свойствами и может рассматриваться как потенциальный материал для защиты стали от коррозии в водном 3,5% NaCl. Было показано, что соотношение пиррола и о-анизидина 1:1 дает наибольшую защиту, а соотношение 6:4 наиболее устойчивое антикоррозионное сополимерное покрытие.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Umoren S. A., Solomon M. M., Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors- A review // The Open Mater. Sci. J. V. 8, 2014. –P. 30-45
- [2] Visy C., Bencsik G., Nemeth Z., Vertes A., Synthesis and characterization of chemically and electrochemically prepared conducting polymer/iron oxalate composites // Electrochimica Acta. Vol. 53, 2008. –P. 3942-3947
- [3] Г. И. Дерябина // СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ // Самара: «Самарский университет», - 2013, -48 с.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ ИЛИ МАРГАНЦЕМ

Беликов М.Л., Седнева Т.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26 а, e-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

Выпускаемые промышленные фотокатализаторы (ФК) на основе TiO_2 , фотоактивны лишь в ультрафиолетовом диапазоне ($\lambda \leq 390\text{--}400$ нм), что обусловлено шириной запрещённой зоны (ШЗЗ) диоксида титана ~ 3.2 эВ. Доля энергии ультрафиолетового света в солнечном спектре у земной поверхности составляет около 4-9%, что крайне ограничивает использование этих материалов. Известны работы по расширению спектрального диапазона фотокаталитической активности (ФКА) диоксида титана за счет введения модифицирующих добавок, в виде ионов переходных металлов [1,2]. В данной работе для модифицирования диоксида титана предложено использовать кобальт и марганец, ШЗЗ оксидов которых 0.7 эВ и 1.25 эВ соответственно [3].

Применен простой и эффективный способ получения композитов на основе диоксида титана и модификатора (Co или Mn), основанный на совместном щелочном гидролизе солей Ti и модификатора [1], который обеспечивает получение образцов TiO_2 модифицированных в широком диапазоне (степень модифицирования 0.5 – 40 мас.%).

ФКА изучали в водных суспензиях. Навеску образца массой 0.1 г, помещали в колбу с раствором ферроина (100 мг/л), $V_{\text{р-ра}}=50$ мл. Облучали видимым светом (лампа накаливания 100 Вт), в течение 2 часов, перемешивая на устройстве ЛАБ ПУ-01. Значение освещенности 2060 лк. Осадок отделяли центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об./мин. Декантировали раствор и измеряли концентрацию ферроина на СФ-56. Степень ФКА рассчитывали по формуле: $E = [(C_0 - C_k) / C_0] \cdot 100\%$ (1), где E – ФКА образца (%); C_0 – исходная концентрация ферроина в растворе; C_k – конечная концентрация ферроина в растворе.

Маркировка образцов, например, 600-Co-5, содержит данные о температуре термообработки - 600°C, модификаторе металле - Co и его содержании в продукте - 5 мас.%.

На рисунках 1-4 суммированы экспериментальные данные об изменении удельной поверхности (S м²/г), фазового состава (РФА) и ФКА (E, %), модифицированных образцов.

Модифицирование диоксида титана кобальтом позволяет получить порошки с хорошо развитой удельной поверхностью (S , м²/г). Повышение температуры обработки продуктов гидролиза ведёт к закономерному сокращению S (рис. 1). При температуре термообработки до 400°C включительно практически все образцы рентгеноаморфны (рис. 2), их S достаточно развита (рис. 1), однако при увеличении температуры термообработки до 500°C, при сохранении рентгеноаморфности, наблюдается резкое уменьшение S с последующим увеличением её при температуре термообработки 600°C. Уменьшение S при 500°C связано с потерей воды, при этом ярко выраженных кристаллических фаз не наблюдается. С образованием кристаллических фаз (анатаза, рутила, титаната кобальта) сформировавшихся при температуре 600°C, происходит небольшое увеличение S . Дальнейшая термообработка ведет к значительному укрупнению частиц с уменьшением S . Кобальт не образует самостоятельных фаз собственных оксидов, кристаллизуясь исключительно в виде CoTiO_3 (рис.2).

S Mn-модифицированных продуктов, как и чистого диоксида титана с увеличением температуры термообработки закономерно снижается (рис.1). Развитой поверхностью и наноразмерным характером обладают рентгеноаморфные порошки. С началом фазообразования анатаза и рутила при температурах 500-550°C их поверхность сокращается.

По окончании формирования рутила и с обособлением Mn-содержащих фаз Mn_2O_3 или $MnTiO_3$ при температурах 600-800°C S сокращается еще больше.

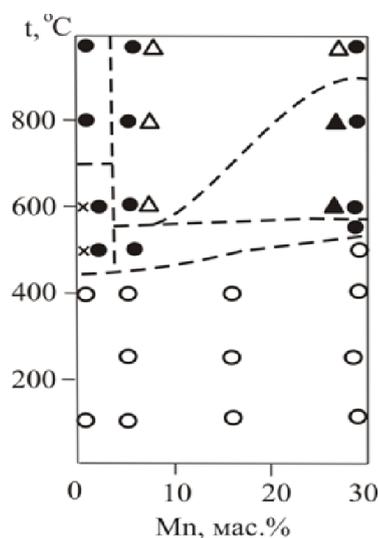
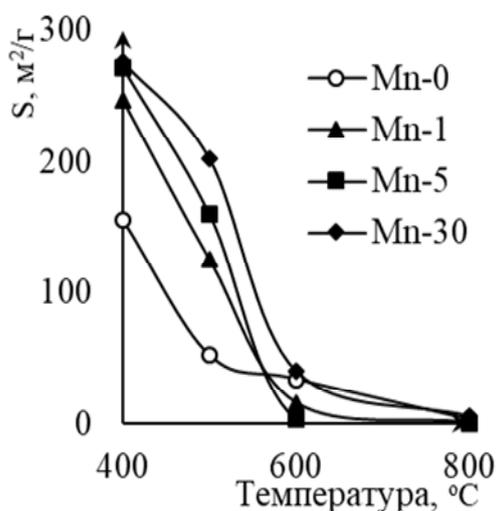
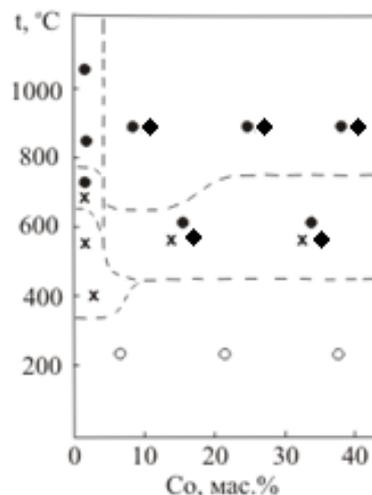
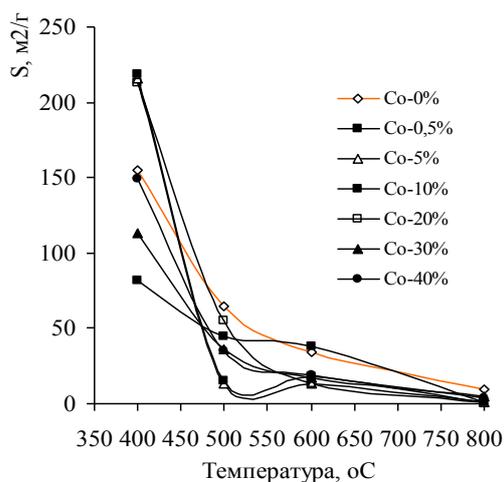


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности ($S, m^2/g$) (Co или Mn)-модифицированного TiO_2 от температуры термообработки и степени модифицирования (0-40 мас.%)

Рис. 2. Фазовый состав (Co или Mn)-модифицированного TiO_2 при температурах до 1150°C; Фазы: ○ – рентгеноаморфная масса, x – анатаз, ● – рутил, ◆ – $CoTiO_3$, Δ – $MnTiO_3$, ▲ – Mn_2O_3

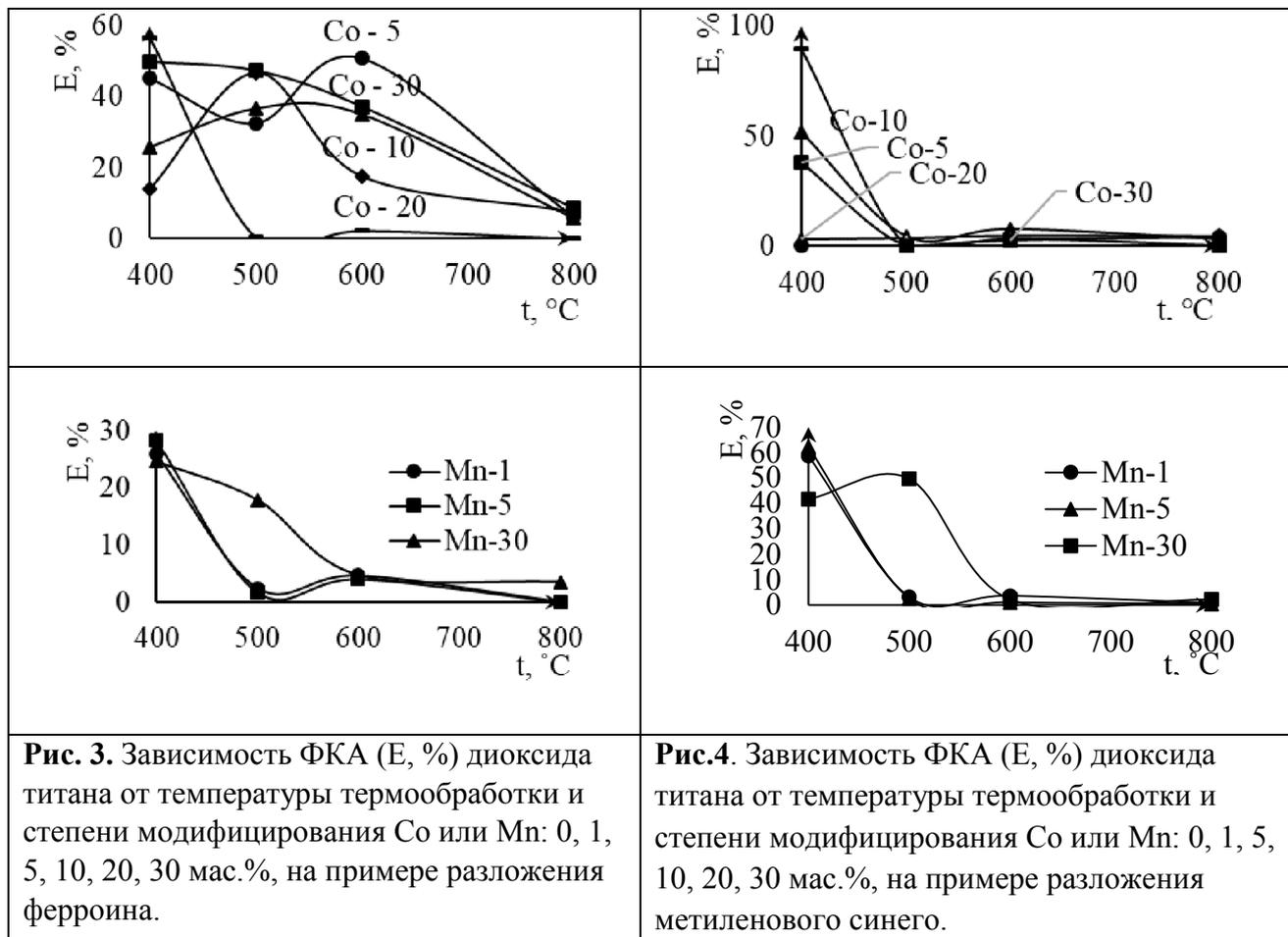
Особенностью продуктов синтеза в системе Ti–O–Mn является формирование нескольких полифазных зон в зависимости от степени модифицирования и температуры термообработки (рис. 2) с возможными фазовыми переходами: рентгеноаморфная масса → анатаз → рутил + Mn_2O_3 → рутил + $MnTiO_3$.

Исследования ФКА Co – и Mn-модифицированных образцов диоксида титана по отношению к ферроину и метиленовому синему представлены на рис. 3,4.

ФКА Co-модифицированных образцов при деструкции ферроина достигает 50 % (рис. 3). Наилучшие значения ФКА наблюдаются для образцов, прокаленных в температурном интервале 500-600°C. Максимальные значения ФКА наблюдаются для образцов 600-Co-5 и 600-Co-30, а также 500-Co-20 и 500-Co-30. ФКА Co-модифицированных образцов при деструкции метиленового синего довольно низкая (рис. 4), однако максимальные значения

(не считая рентгеноаморфные образцы, прокаленные при 400°C) ФКА имеют образцы, прокаленные при температуре 600°C.

Видно, что Со-модифицированные образцы диоксида титана проявляют избирательную ФКА по отношению к разным красителям, это по-видимому связано с различными значениями редокс-потенциалов используемых красителей, определяющих их различную адсорбцию и, как следствие ФКА исследуемых материалов. Адсорбция же является первичным процессом при фотокаталитическом разрушении органических веществ [4].



Mn-модифицированные композиты наглядно демонстрируют повышенный уровень ФКА по ферроину и метиленовому синему у рентгеноаморфных и анатазно-рутильных образцов (рис. 3,4) - порошков прошедших термическую обработку при температурах ниже фазообразования Mn-содержащих оксидов: Mn_2O_3 или $MnTiO_3$. Однако их ФКА по отношению к рассмотренным красителям существенно ниже Со-модифицированных образцов. Исключение составляет образец 500-Mn-30.

Со-модифицированный диоксид титана можно рекомендовать для деструкции ферроина и ферроиноподобных соединений, в то время как ФКА Mn-модифицированных образцов требует дальнейшего изучения на примере иных органических соединений, например, анилина.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Патент 2435733 России, МПК C01G23/053, B82B1/00, B01J21/06 (2006.01). Способ получения фотокаталитического нанокompозита, содержащего диоксид титана / Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Калинин В.Т. Заявл. 20.07.10. Опубл. 10.12.2011. Бюл. 34.

[2] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л. Фотокаталитическая восприимчивость модифицированного железом диоксида титана // Химическая технология. 2012. № 2. С. 75-82.

[3] Самсонов Г.В., Буланкова Т.Г., А.Л. Физико-химические свойства окислов. Справочник. М.: Металлургия, 1969. 556 с.

[4] Халявка Т. А., Капинус Е. И., Викторова Т. И., Цыба Н. Н. Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титанцинковых композитов // Теор. и эксп. химия. 2009. Т. 45. № 4. С. 223–227.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Мурманской области в рамках научного проекта № 17-48-510350

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ ИЛИ ВОЛЬФРАМОМ

Беликов М.Л., Седнева Т.А.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук», Мурманская область, г. Апатиты, Академгородок, д. 26 а, e-mail: belikov@chemy.kolasc.net.ru

Сведений о сорбционных свойствах, зависящих от фазового состава фотокатализатора, изменяющегося в зависимости от степени модифицирования диоксида титана в широком диапазоне концентраций металлов (0.5-60 мас.%), практически отсутствуют. В [1,2] сообщалось о симбатной зависимости величины сорбции растворенных в воде органических веществ на поверхности частиц TiO_2 и эффективности их фотокаталитического разложения.

Цель данной работы - исследование закономерностей адсорбции различных красителей на разрабатываемых [3,4] фотокаталитически активных в видимом диапазоне спектра нанокompозитных полифазных материалах с различной степенью модифицирования TiO_2 кобальтом или вольфрамом и термообработки полученных порошков.

Прекурсоры используемых фотокатализаторов синтезировали по методике, приведенной в [3,4], и вели термообработку при температурах 400-800°C. Продукты синтеза были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота (ВЕТ; FlowSorbII 2300; TriStar 3020 V1.03) и рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-2; излучение $CuK\alpha$).

В качестве красителей использовали ферроин, метиленовый синий (МС) и анилин, растворенные в дистиллированной воде с концентрацией 100 мг/л (для ферроина и анилина) и 50 мг/л (для метиленового синего). Выбранные концентрации красителей позволяли обеспечить необходимую точность фотокалориметрических измерений остаточных количеств красителя после адсорбции.

Для изучения адсорбции навеску фотокатализатора массой 0.1 г помещали в стеклянную колбу емкостью 250 мл с 50 мл раствора красителя. Суспензию, находящуюся в полной изоляции от освещения, выдерживали 40 мин при встряхивании колбы с частотой 200 мин⁻¹ на перемешивающем устройстве ЛАБ-ПУ-01. Как показали предварительные опыты, для достижения равновесия этого времени было достаточно.

После разделения суспензии центрифугированием определяли остаточную концентрацию красителя в полученном растворе. Применение фильтрации для отделения раствора оказалось невозможным из-за значительных потерь красителей на фильтровальной

бумаге. Концентрацию красителя в водных растворах определяли по изменению оптической плотности с помощью спектрофотометра СФ-56.

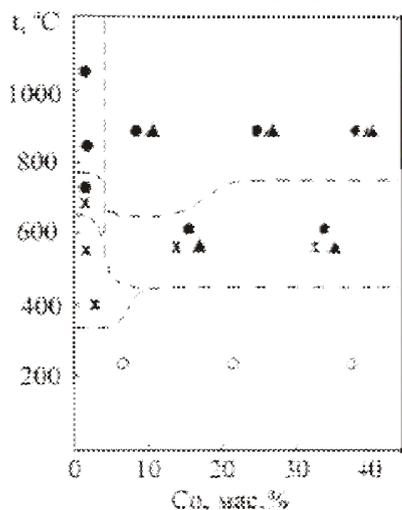


Рисунок 1. Зависимость фазового состава Со-модифицированных порошков диоксида титана, обработанных при различных температурах. Фазы: о – рентгеноаморфная, х – анатаз, • – рутил, ▲ – CoTiO_3

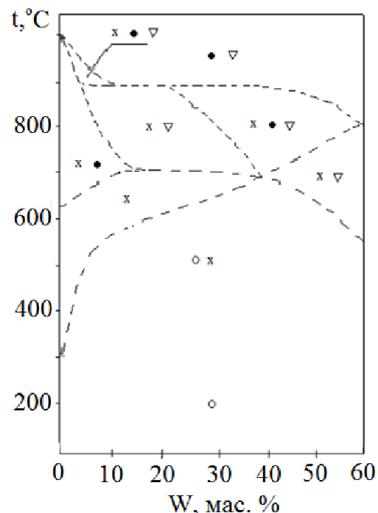
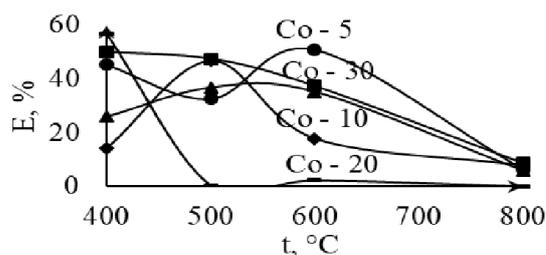
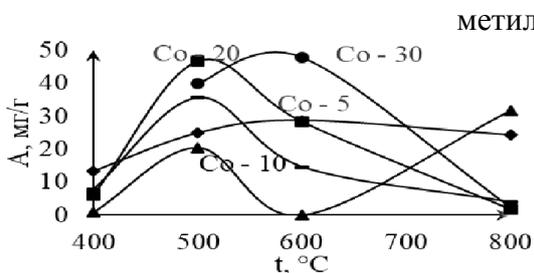
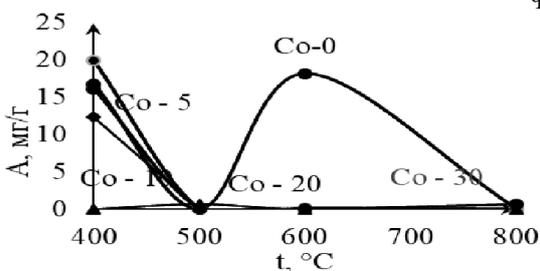
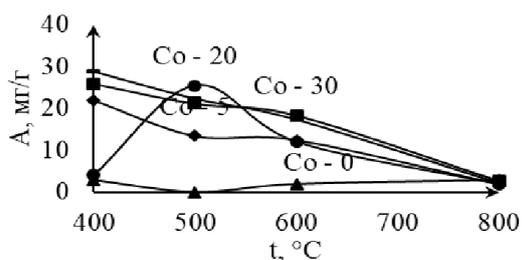
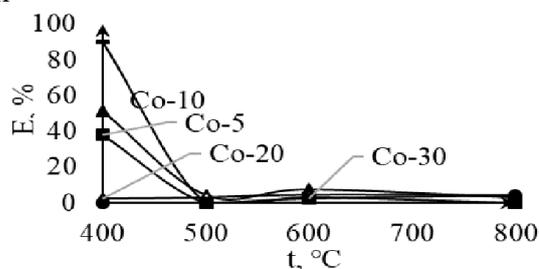


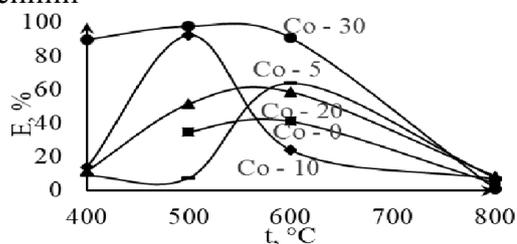
Рисунок 2. Зависимость фазового состава ФК от концентрации вольфрама и температуры термообработки. Фазы: о – рентгеноаморфная фаза, х – анатаз; • – рутил; – оксид вольфрама (WO_3).



ферроин



метиленовый синий



анилин

Рис. 3. Зависимость адсорбции (А, мг/г) красителя от температуры термообработки при содержании Со в диоксиде титана: 0, 5, 10, 20, 30 мас.%

Рис. 4. Зависимость ФКА (Е, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования Со: 0, 5, 10, 20, 30 мас.%, при разложении красителя.

О величине адсорбции судили по количеству сорбированного фотокатализатором красителя, отнесенного к единице массы порошка (А, мг/г)

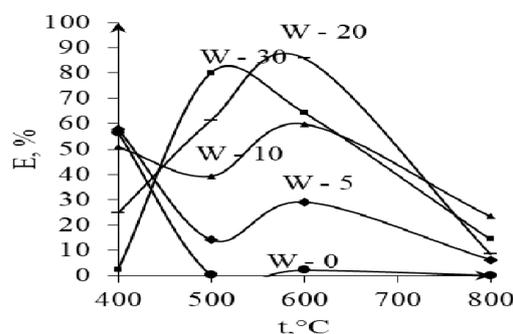
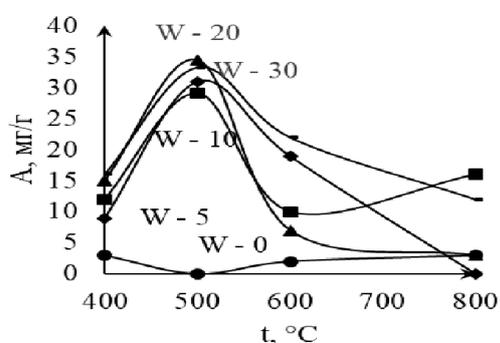
Фотокаталитическую активность (ФКА) оценивали по методике, описанной в [3].

Фазовые диаграммы порошков TiO_2 , модифицированного кобальтом и вольфрамом, приведены на рисунках 1,2.

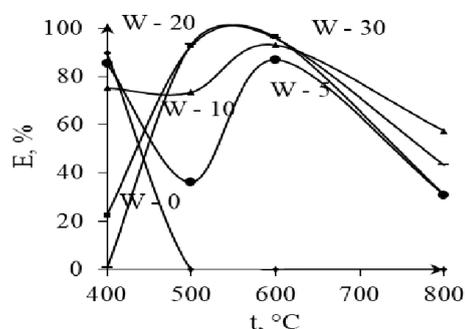
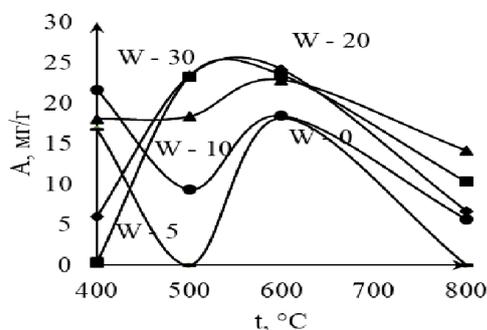
Видно, что состав синтезированных нанокompозитных материалов изменяется с повышением степени модифицирования и температуры термообработки. В своей основе они содержат рентгеноаморфный TiO_2 (анатаз или рутил в зависимости от состава продукта и условий его термообработки), активированный катионами Co^{3+} или W^{6+} , и простой (WO_3) или сложный (CoTiO_3) оксиды, активированные катионами Ti^{4+} .

Экспериментальные данные по изучению адсорбционных свойств и ФКА исследуемых порошков представлены на рисунках 3-6.

Как видно из рис. 3–6, для исследованных материалов наблюдается симбатная зависимость между величиной массы сорбированного красителя, отнесенной к единице массы фотокатализатора (А, мг/г), и ФКА (Е, %), что совпадает с результатами [1,2].



ферроин



метиленовый синий

Рис. 5. Зависимость адсорбции (А, мг/г) красителя от температуры термообработки при содержании W в диоксиде титана: 0, 5, 10, 20, 30 мас.%

Рис. 6. Зависимость ФКА (Е, %) диоксида титана от температуры термообработки и степени модифицирования W: 0, 5, 10, 20, 30 мас.%, при разложении красителя.

Представленные в работе материалы проявляют избирательную адсорбцию и ФКА по отношению к разным красителям, что объясняется различными значениями редокс-потенциалов используемых красителей, определяющих их различную адсорбцию исследуемыми материалами.

Исследована адсорбция красителей наноразмерными фотокаталитически активными композитами, образованными TiO_2 , активированным катионами кобальта и вольфрама, и простым (WO_3) или сложным (CoTiO_3) оксидами, активированными катионами Ti^{4+} .

Подтверждено, что существует симбатная зависимость между величиной массы адсорбированного из водного раствора органического вещества, отнесенной к единице массы фотокатализатора, и фотокаталитической активностью фотокатализатора.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Халявка Т.А., Капинус Е.И., Викторова Т.И., Цыба Н.Н. Сорбционные и фотокаталитические свойства наноразмерных оксидных титан-цинковых композитов // Теор. и эксп. химия. 2009. Т. 45. № 4. С. 223–227.
- [2] Yang Shi-ying, Chen You-yuan, Zheng Jian-guo, Cui Ying-jie. Enhanced Photocatalytic Activity of TiO₂ by Surface Fluorination in Degradation of Organic Cationic Compound // J. Environ. Sci. 2007. V. 19. № 1. P. 86–89.
- [3] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Калинин В.Т., Беликов М.Л. Фотокаталитическая активность модифицированного вольфрамом диоксида титана / ДАН, 2012. Т. 443. № 2, С. 195-197.
- [4] Седнева Т.А., Локшин Э.П., Беликов М.Л., Беляевский А.Т. Синтез и физико-химические свойства фотокаталитических оксидных композитов на основе титана(IV) и кобальта(II) // НМ. 2016. Т. 52. № 2. С. 187-196.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДОВ ТИТАНА ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ

Бобыкина В.В., Груба О.Н.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия
grubaon@susu.ru

При взаимодействии титана и кислорода может быть образовано до 15 оксидных соединений с различными свойствами. Наибольший интерес вызывает диоксид титана, а также ряд так называемых фаз Магнели. Фазы с дефицитом кислорода на основе TiO₂ перспективны как электродные материалы, так как обладают большой электронной проводимостью, коррозионной стойкостью и высокими электрохимическими перенапряжениями [1]. Для исследований и последующего применения соединений титана, необходимо обладать информацией об их термодинамических параметрах.

Экспериментальное определение термодинамических характеристик ограничивается объективными трудностями, поэтому возникает необходимость применения методов приближенных расчетов, удовлетворяющих экспериментальным данным. Встречающиеся в литературе методики [2–4] не универсальны и дают лишь частичную согласованность с экспериментом. В работе была использована модель расчёта термодинамических характеристик (молярной теплоемкости, энтропии, энтальпии) проф. А.Г. Рябухина [5, 6]. Поле диаграммы «свойство–состав» разбивается на области квазиравновесных твердых растворов (ОТР-1, ОТР-2 и т.д.). В одну область объединяются соединения со сходным типом кристаллической структуры. В рамках одной области наблюдается линейная зависимость свойства от состава (x). В каждой ОТР выделяется кристаллообразующий компонент (КО) – устойчивое хорошо изученное соединение, которое является опорной точкой для проведения моделирования.

Молярная теплоёмкость

Теплоемкость сложного вещества складывается из двух независимых величин: C_m (от mass), связанной с массой и C_{in} (от interaction), определяемой межчастичным

взаимодействием: $C_p^0 = C_m + C_{in}$, где $C_m = \frac{1}{2} R \ln M(TiO_x)$. В общем виде уравнение

зависимости C_{in}^{-1} соединения от его состава x выглядит следующим образом [6]:

$$C_{in}^{-1}(TiO_x) = C_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{K_n [x_n C_{in}(O) + C_{in}(KO)]},$$

где K_n – структурный коэффициент x_n – координата внешней границы рассматриваемой ОТР.

Анализ кристаллических структур оксидов титана позволил сделать предположение, что в этой системе можно выделить, по крайней мере, две ОТР с ориентировочной границей в районе $x=1,0$ (монооксид титана TiO).

ОТР-1: $Ti-TiO_{1,1}$ ($x = 0 - 1,1$), $KO - Ti$. В системе Ti–O металлический титан кристаллизуется в гексагональной структуре α -Ti (ГПУ Mg), низший стехиометрический оксид $TiO_{1,1}$ – в структуре ГЦК (NaCl); структурный коэффициент представлен как комбинация линейных структурных характеристик для ГПУ и ГЦК структур $K_1 = k_{ГПУ} \cdot k_{ГЦК} = \sqrt{3} \cdot \frac{1}{2} = 0,86603$.

ОТР-2: $TiO_{1,1} - TiO_2$ ($x = 1, 1 - 2$), $KO - TiO_{1,5}$. Во второй ОТР переходу от структуры $TiO_{1,1}$ (ГЦК) к структуре TiO_2 (тетраг. CaF₂) соответствует коэффициент $K_2 = k_{ГЦК} \cdot k_{тетраг} = 1 + 2(\sqrt{2}-1) = 1,828427$.

Уравнения для расчета C_{in}^{-1} для первой и второй ОТР соответственно примут вид:

$$C_{in}^{-1}(TiO_x) = 0,11140 - 0,06710x.$$

$$C_{in}^{-1}(TiO_x) = 0,05134 - 0,01212x.$$

Совместное решение уравнений позволяет аналитически определить состав границы между областями: $x_{1-2} = 1,0924$, что подтверждает правильность первоначального выбора границы между ОТР. Результаты расчетов представлены на рисунке 1.

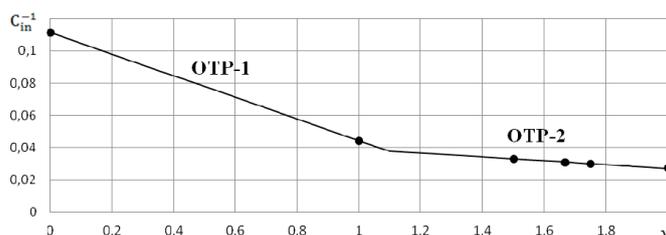


Рисунок 1 – Зависимость обратной величины стандартной молярной теплоёмкости взаимодействия от состава оксида: ● – эксперимент, — — расчёт

Стандартная молярная энтропия

Энтропия сложного вещества (аналогично теплоемкости) также определяется суммой двух независимых величин: S_m и S_{in} . В пределах одной ОТР уравнение зависимости S_{in}^{-1} соединения от его состава x [6]:

$$S_{in}^{-1}(TiO_x) = S_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{K_n [x_n S_{in}(O) + S_{in}(KO)]}.$$

Для системы Ti–O ранее было показано существование двух чётко разделенных ОТР. Качественно аналогичная картина должна наблюдаться и при расчётах энтропии, при этом границы областей могут несущественно смещаться.

ОТР-1: $Ti - TiO_{1,333}$ ($x = 0 - 1,333$); $KO - Ti$. Переходу от структуры Ti (ГПУ-2, Mg) к структуре Ti_3O_4 (шпинель $MgAl_2O_4$, ГЦК-8) отвечает структурный коэффициент $K_1 = k_{ГПУ-2} \cdot k_{ГЦК-8} = \frac{4\sqrt{2}}{3} \cdot \frac{1}{3} = 0,62854$.

ОТР1-2: $x = 1,333 - 2$; $KO - TiO_2$. Переходу от структуры Ti_3O_4 (ГЦК-8) к структуре TiO_2 (тетраг.-2) соответствует $K_2 = k_{ГЦК-8} \cdot k_{тетр.-2} = \frac{1}{3} \cdot (\sqrt{2} - 1) = 0,13807$

Окончательно, уравнения для расчета обратной энтропии взаимодействия для первой и второй ОТР примут вид:

$$S_{in}^{-1}(TiO_x) = 0,06876 - 0,01171x.$$

$$S_{in}^{-1}(TiO_x) = 0,09879 - 0,03383x.$$

Граница между ОТР, определенная аналитически: $x_{1-2}(TiO_x) = 1,3577$, что близко к составу соединения $TiO_{1,333}$. Результаты расчётов по уравнениям приведены на рисунке 2.

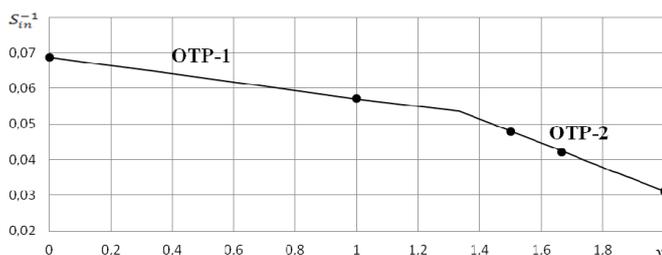


Рисунок 2 – Зависимость обратной величины стандартной молярной энтропии взаимодействия от состава оксида: ● – эксперимент, — – расчёт

Стандартная энтальпия образования

Согласно модели расчета энтальпии [6] стандартная энтальпия образования

выражается в единицах удельной энтальпии: $h = \frac{-\Delta_f H_{298}^0}{\Sigma z}$, где $\Sigma z = z(Ti) + x z(O)$ (z –

порядковые номера элементов). Зависимость h от состава в рамках одной ОТР приводится к линейному уравнению вида: $h = a_h + K_n x$.

Из анализа диаграммы состояния $Ti - O$, а так же по результатам расчетов построены линейные зависимости удельной энтальпии образования от состава $h(x)$. Из графика (рисунок 3) следует, что и в этой системе также две ОТР.

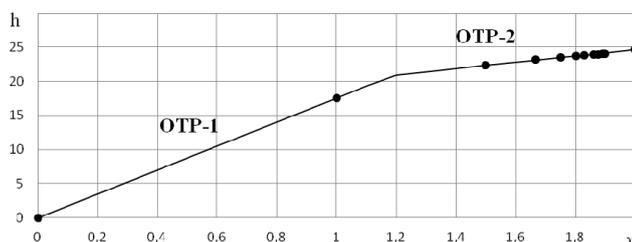


Рисунок 3 – Зависимость удельной энтальпии образования оксидов титана (TiO_x) от состава:

● – эксперимент, — – расчёт

ОТР-1: $Ti - TiO$ ($x = 0 - 1,2$); $KO - Ti$.

ОТР-2: $TiO_{1,2} - TiO_2$ ($x = 1,2 - 2$); $KO - TiO_{1,5}$. Переходу от структуры $TiO_{1,2}$ (ромбическая сингония) к структуре TiO_2 (тетрагональная (CaF_2)) отвечает структурный коэффициент: $K_2 = k_{ромб.} \cdot k_{тетраг.} = \frac{1}{2} \cdot \frac{8}{3\sqrt{3}} \cdot 6 = 4,62000$.

Таким образом, уравнение можно представить как

$$h = 17,53090x .$$

$$h = 15,39290 + 4,62000x .$$

Результаты расчётов по уравнениям модели представлены на рисунке 3. Граница между первой и второй областью, определенная совместным решением уравнений для сопряженных областей, $x_{1-2}(\text{TiO}_x) = 1,19$, что близко к составу соединения $\text{TiO}_{1,2}$.

Полученные результаты расчетов C_p^0 , S_{298}^0 , $\Delta_f H_{298}^0$ для оксидов титана хорошо согласуются с уже известными экспериментальными (справочными) данными. Кроме того, применение уравнений модели позволило спрогнозировать термодинамические характеристики для малоизученных экспериментально оксидов титана в широком интервале составов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1].Leyens C., Peters M. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 532 p.
- [2]. Карапетьянц, М.Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств /М.Х. Карапетьянц. М.: Наука, 1965. 403 с.
- [3]. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
- [4]. Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциал в водных растворах. М.: ИИЛ, 1954.-400 с.
- [5]. Рябухин, А.Г. Теплоемкость кристаллических оксидов: монография / А.Г. Рябухин, М.А. Стенников. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. 84 с.
- [6]. Рябухин, А.Г. Математические модели расчета термических констант / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2007. Вып. 1 (35). С. 24–36.

МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОГНЕУПОРНОЙ ЗАЩИТЫ АППАРАТА-УТИЛИЗАТОРА, ПОСРЕДСТВОМ КОРРЕКЦИИ СОЛЕВОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ

Егоров А.И.

Ростов-на-Дону, Ростовская область
Alex.shtorm@mail.ru

Введение

Освоение нефтегазовых месторождений на континентальном шельфе Сахалина отнесено к числу важнейших государственных задач. Шельфовые проекты данного региона дорогостоящие, технологически сложные и экологически уязвимые. Для их четкой реализации необходимы высокотехнологическое производство, современная наука, новые совершенные технологии и высококвалифицированный постоянно развивающийся персонал.

С развитием масштабов добычи нефти и газа, и вводом в эксплуатацию новых нефтегазовых и газоконденсатных месторождений Сахалина и иных районов Крайнего Севера, с аналогичным темпом растет проблема образования нефтесодержащих стоков, жидких токсичных отходов от основной деятельности предприятий. Одной из ключевых целей, в рамках экологической Политики, является минимизация отхообразования и полное соблюдение закона в обращении с отходами, подбор и применение на практике наиболее рациональных методов обезвреживания и утилизации, мер безопасности, направленных на защиту окружающей среды и повышение степени надежности, бережливости оборудования.

Предприятия нефтегазодобывающей промышленности, несмотря на потенциальную опасность для окружающего мира, создавались как градообразующие. Ключевыми загрязнителями с их стороны являются нефте-и-маслосодержащие сточные воды и отходы.

По данным наблюдения ЮНЕСКО нефтепродукты, вследствие их высокой токсичности, принадлежат к числу десяти наиболее опасных загрязнителей окружающей среды в мировом масштабе. По степени вредного влияния на экосистему нефть и нефтепродукты занимают второе место в рейтинге после радиоактивного загрязнения.

Наряду с нефтепродуктами входящими в состав жидких стоков основной «отхообразующей» деятельности производства нефтегазодобычи, выделяются органические водно-спиртовые растворы (метанол, этиленгликоль, СОЖ и другие), негативно влияющие на состояние окружающей среды, здоровье человека и подвергающие разрушительному воздействию (рисунок 2) огнеупорные защитные слои инсинератора [3].

В сфере нефтегазодобычи и подготовки продукции, основными источниками образования агрессивного нефтесодержащего стока, жидких отходов производства являются:

- продукты сепарации пластовой высокоминерализованной воды (флюидов);
- продукты очистки от механических примесей и влаги конденсата (абсорбированные);
- продукты от технического обслуживания (промывки, пропарки и чистки аппаратов);
- соленасыщенные ингибиторы гидратообразования скважин и коллекторов-шлейфов.

Экспериментальная часть

Наряду с выбором метода очистки промстоков от нефтесодержащих компонентов и типа технологического оборудования в условиях термического обезвреживания, приходится задаваться целью, направленной не только на полную ликвидацию отхода при сжигании, но и повышение надежности, безопасности в работе оборудования, постоянно задействованного в стрессовых условиях высоких температур, агрессивных жидких и газовых сред, динамике.

В данной работе, в борьбе с агрессивными органическими соединениями, в том числе, взвешенными и коллоидными веществами в составе исходных сточных вод, предлагается комбинированный метод очистки: физико-химический и механический (с последующим термическим обезвреживанием стока в действующем аппарате-утилизаторе (рисунок 1)). Полезное действие метода металлизации будет направлено на: снижение агрессивного воздействия (нагрузки по концентрации ЗВ, в основном углеводородных компонентов) на огнеупорные бетонные материалы и металлические изделия, обеспечение их постоянной защищенности в условиях длительной работы, продление их срока полезной эксплуатации и минимизацию негативного воздействия на окружающую среду, здоровье и жизнь человека.

Металлизация – это метод модификации свойств поверхности изделия путём нанесения (пассивации) на его поверхность слоя металла. Металлизации подвергаются как неметаллические поверхности (стекло, бетон и другие), так и металлические изделия.

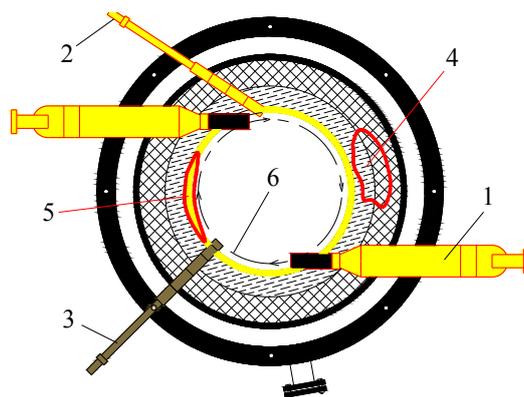


Рис. 1. Модель прогнозируемой «металлизации» оксидом алюминия огнеупорной защиты в процессе термического обезвреживания обработанных сточных вод (внутри утилизатора)

1 – горелка газовая (основная); 2 – горелка газовая (запальная, для розжига);

3 – форсунка распыления сточных вод (концентрата); 4 – футеровка на основе огнеупорных бетонных смесей (условия в реакционной камере: +850...+950 °С); 5 – локация,

прогнозируемого формирования слоя оксида алюминия на поверхности футеровки, за счет металлизации; 6 – ось пристеночного «не вихревого» течения потоков в реакционной камере.

Технологическая схема термического обезвреживания жидких стоков, охлаждения и очистки (абсорбции) дымовых газов представлена: «инсинератор – рекуператор – скруббер».

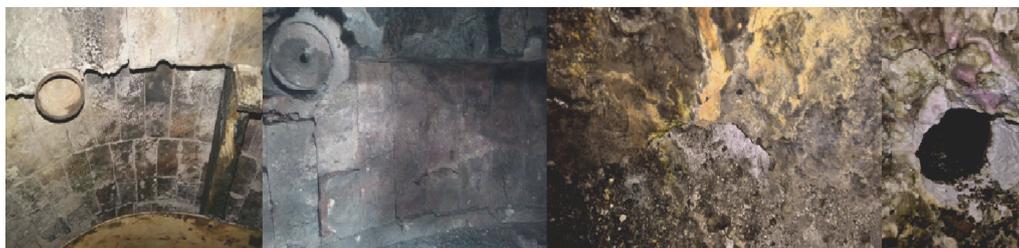


Рис. 2. Визуализация разрушений огнеупорной защиты инсинератора (до обработки стоков)

Модель обработки стока: физико-химическая (коагуляция с флокуляцией, сорбция) и механическая (отстаивание (гравитационное осаждение)), представлена на рисунке 3:

- коагуляционное укрупнение с флокуляцией, гравитационным осаждением осадка и формированием некоторого поверхностного «нефтяного пленочного слоя»;
- сорбционная очистка (1-ступень (наполнитель): дробленый пенополиуретан (ППУ) из незагрязненных отходов тепловой изоляции трубопроводов (в форме крошки 4-5 мм). 2-ступень: уголь активный АГ-3 на основе каменноугольного полукокса, фракцией 1,5 мм).

В качестве химических реагентов применялись: коагулянт «Аква-Аурат™30 (30 % по Al_2O_3)» [5] и флокулянт катионный «Praestol 853 ВС» (на основе полиакриламида).

Время перемешивания химического раствора со сточной водой: 2-3 минуты. Интервал ввода между реагентами (коагулянт / флокулянт): 1-2 минуты. Время первичного активного проявления реакции (хлопьеобразования) при пробном коагулировании: 10-12 минут. Концентрация рабочего раствора коагулянта: 0,3 %. Эффективная доза обработки стока коагулянтом: 8 мг/дм³. Концентрация рабочего раствора флокулянта: 0,1 %. Эффективная доза обработки стока флокулянтом: 4 мг/дм³. Характер процесса коагуляции и флокуляции: образование «хлопка» активное, конгломерат достаточно плотный и тяжелый, гидравлическая крупность умеренно высокая, прослеживается четкое отделение твердой фазы от жидкой, седиментация равномерная и в целом эффективная, при визуальной оценке. Запах нефтепродукта в стоке при достижении конечной цели (в пробе фильтрата): низкий порог обнаружения (следы). Объем наполнителя из ППУ: 4 мл (8% от $N_{общ.}$ колонны фильтрации). Объем загрузки из АГ-3: 40 мл (80% от $N_{общ.}$ колонны фильтрации)). Расход фильтрата на выходе из колонны Ø10 мм: 55 мл/час. Характер сформировавшегося осадка: минимальная часть его представлена органическими загрязнениями на поверхности стока в связанной форме, большая часть в виде гравитационно-осажденной массы (в отстойнике).

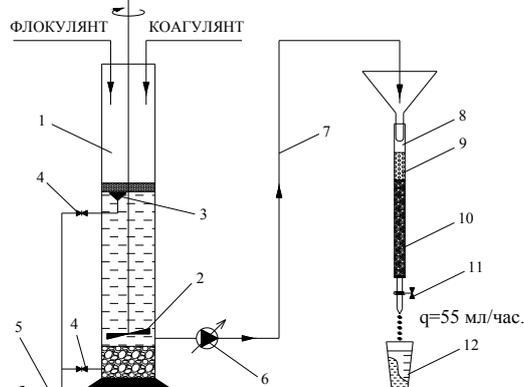


Рис. 3. Опытно-лабораторная модель установки для обработки нефтесодержащих сточных вод, до начала термического обезвреживания в аппарате-утилизаторе (инсинераторе)

1 – отстойник, совмещенный с камерой реакции; 2 – мешалка ручная; 3 – воронка сливная (удаление плавающих, связанных примесей после реакции); 4 – арматура запорная; 5 – трубопровод дренажный (для удаления плавающих на поверхности и гравитационно-осажденных загрязнений в донной части отстойника); 6 – насос с дистанционным управлением; 7 – трубопровод напорный (подача осветленной и обесцвеченной воды); 8 – сорбционная колонна; 9 – адсорбционный материал на основе дробленого ППУ (1-ступень); 10 – адсорбционный материал на основе каменного угля АГ-3 (2-ступень); 11 – арматура регулирующая; 12 – емкость для сбора фильтрата (конечная стадия перед обезвреживанием).

Результаты и обсуждение

По экспериментальным данным, росту величины электропроводности (от 645 до 898 мкСм/см) и концентрации остаточного алюминия (от 0,02 до 2,94 мг/дм³) в обработанном стоке, можно предположить об эффективности насыщения его солями алюминия (коррекции солевого состава) и достаточности удаления нефтепродуктов и иных агрессивных загрязняющих компонентов, посредством представленной модели. По данным эксперимента и расчетов, эффективность защиты огнеупорного материала (при выбранных комфортных дозах обработки реагентами и иных условиях) прогнозируемо повысится на 24 %. В тоже время, увеличив концентрацию (%) рабочего раствора или расход дозируемых реагентов, можно повысить показатель эффективности защиты, при строгом соблюдении условий метода: сохранение «очистного эффекта» (качества очистки фильтрата) и не допущение превышения остаточной концентрации алюминия в дымовых газах (ПДВ) перед сбросом в атмосферный воздух. Метод обработки позволяет производить регулировку и контроль.

Представленный в работе вариант, характеризуется, как метод получения термически устойчивого и коррозионно-стойкого покрытия на основе оксида алюминия, с высоким уровнем адгезии, методом термической деструкции алюмосодержащих сред, который может найти промышленное применение в технологии термического обезвреживания, в качестве дополнительной эффективной защиты поверхности огнеупорных футеровочных материалов.

Сильной стороной метода является процедура непрерывной пассивации поверхности огнеупорного бетона и металлических изделий аппарата солями на основе оксида алюминия. Положительное действие метода металлизации может быть пролонгировано и в зону рекуперации, охлаждения и очистки дымовых газов при рабочих условиях +600...+800 °С. Благодаря особенностям плавления алюминия, обработанные поверхности, также надежно защищены от газовой коррозии (с температурой до +1000 °С), без снижения характеристик. Благодаря видимой шероховатости и открытой пористости огнеупорной защиты (рисунок 2), модифицированный слой будет более устойчив за счет сил адгезии (сцепления), при соблюдении комфортного режима сжигания, аэродинамических характеристик (исключение вихрей в пристеночной локации внутри аппарата, сохранение уровня скоростей потока [6]).

Примечание. Оксид алюминия Al₂O₃ – бинарное соединение алюминия и кислорода. Алюминий входит в классификацию огнеупорных и коррозионно-стойких материалов, являющихся (при определенных эксплуатационных условиях) тугоплавкими и термохимически стойкими соединениями. Температура плавления Al₂O₃ составляет: +2044 °С [4].

Выводы

Метод модификации «трех приоритетных направлений защит: окружающей среды, человечества, технологического оборудования (аппаратов-утилизаторов)», с возможностью практического применения в масштабах производства (при более углубленной, детальной изученности), поспособствует решению многих стратегических задач Общества, связанных с освоением новых и эксплуатацией действующих нефтегазовых месторождений на шельфе Сахалина и в других регионах страны. А также, ориентирует нефтегазовый сектор на современную модель эволюции производства: экологичное и бережливое!

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зайнуллин Х.Н. Утилизация промышленных и бытовых отходов. Уфа. 1997. С. 235.
- [2] Экоинж // Журнал экологических решений. Москва. 2014. № 7. С. 54.
- [3] Фесенко Л.Н., Егоров А.И. Перспективный метод безопасного обезвреживания моноэтиленгликоля, как отхода от деятельности нефтегазового и нефтехимического производств. Новочеркасск. 2018. С. 190.
- [4] Бурмистров Г.Н. Материаловедение для каменщиков-огнеупорщиков и футеровщиков. Москва. 1982. С. 205.
- [5] Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Гетманец С.В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. Москва. 2005. С. 576.
- [6] Соколов А.Н., Осташев С.И., Сабуров Э.Н. Аэродинамика тамбура нагревательного устройства с одинаковым направлением вращения выходящих из секции газов // Журнал промышленная энергетика. Архангельск. 2009. С. 114-117.

РЕЦИКЛИНГ В УСЛОВИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ РОССИИ, КАК ПЕРВЫЕ ШАГИ К «ЭКОНОМИКЕ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА»

Егоров А.И.

Ростов-на-Дону, Ростовская область
Alex.shtorm@mail.ru

Введение

В целях привлечения внимания общества к вопросам экологического развития Российской Федерации, сохранения биологического разнообразия и обеспечения экологической безопасности 2017 год в России Указом Президента Российской Федерации от 05 января 2016 г. № 7 был объявлен Годом экологии.

Жизнедеятельность человеческого общества связана с происхождением огромного количества разнообразных твердых и жидких бытовых и промышленных отходов (загрязнителей). В том числе, это касается загрязнений сточных вод нефтепродуктами высокой степени токсичности, в виду активно развивающейся нефтегазовой и нефтехимической индустрии. Углеродное загрязнение окружающей среды, и вод в частности, происходит в результате добычи и транспортировки, хранения, переработки нефтепродуктов, несанкционированного сброса их в водоёмы и техногенных аварий. Нефтепродукты оказывают стрессовое воздействие на живые организмы, а среда обитания (вода) автоматически превращается в жидкий токсичный отход высокого класса опасности.

Ключевым направлением решения данной проблемы, является создание безотходных, малоотходных, бессточных и малосточных производств и оптимизация технологических процессов. В связи с этим, в процессе приемки, хранения, транспортировки и переработки нефтепродуктов надлежит принимать все необходимые меры по минимизации или полному исключению их потерь. Поставленная задача должна решаться посредством полезного применения оптимизированных сборных устройств, позволяющих оперативно собирать проливы и протечки нефтепродуктов, с максимальным внедрением материалов (отходов производства и потребления), потерявших свои основные потребительские свойства.

Ежегодно в мире, по данным Организации экономической кооперации и развития (ОЭСД), образуется 9 млрд. тонн отходов, из них 420 млн. тонн составляют бытовые отходы.

Европейское Сообщество (ЕС) приняло следующий порядок приоритетов в управлении потоками отходов, предписывающий:

- использование всех возможностей для предотвращения образования отходов;
- вторичное использование всех полезных фракций и компонентов в отходах;
- экологически правильное захоронение строго не утилизируемых фракций, включая «жестко контролируемый» процесс сжигания.

Отходы содержат значительное количество ценных компонентов, которые можно правильно утилизировать (вторично применить посредством рециклинга). Рециклинг отходов ведет к снижению потребности в сырьевых материалах и энергии, уменьшению воздействия (нагрузки) на окружающую среду при неорганизованном размещении отходов.

В мировой практике активно используются 3 вида рециклинга:

I – если отход сохраняет свое качество, то он может использоваться вторично.

II (прямой рециклинг) – переработка отхода для производства нового продукта.

III (косвенный рециклинг) – применение отхода, потерявшего форму и качество до такой степени, что его невозможно использовать для переработки в такой же продукт, только для получения других товаров. Рециклинг (косвенный) – это создание замкнутых «цепочек» производства, когда отходы одного производства служат сырьем или продуктом для другого.

В европейских странах рециклинг является основным направлением работ в обращении с отходами. Уровень повторного использования отходов ежегодно растет на 2 %.

В Германии принят закон об «экономике замкнутого цикла» [1]. Уникальная государственная концепция нового закона об обращении с отходами звучит таким образом: «вторичная переработка – хорошо, а недопущение отхообразования – лучше (zero waste! – ноль отходов!)». Закон четко говорит: тот, кто что-то производит, обязательно отвечает и за недопущение отходов, их повторную переработку или экологически чистую ликвидацию.

При выборе технологии переработки в обращении с отходами, приходится стремиться не только к высоким технико-экономическим показателям, но и к минимизации потребления природных ресурсов и снижению негативного воздействия отходами на окружающую среду.

Экспериментальная часть

Ключевым аспектом в решении сложной и стратегической задачи является разумное и целевое применение отходов производственной и бытовой деятельности в условиях добычи и подготовки нефти и газа, в качестве эффективных и полезных сорбентов для очистки производственных сточных вод от нефтепродуктов (с учетом их регенерации и утилизации).

Источником образования нефтезагрязнений проток в нефтегазодобыче являются:

- продукты промывки, пропарки, ревизии и ремонтов технологического оборудования;
- продукты обработки пластовой воды (в технологических установках и емкостях);
- результаты нештатных ситуаций и иные источники «генерации нефтезагрязнений».

Последствия, возникающие от проникновения нефтепродуктов в сточные воды:

- накопление, миграция, адгезия нефтепродуктов в КНС и трубопроводах канализации;
- увеличение нагрузки загрязняющих веществ на очистные сооружения канализации;
- снижение пропускной способности (кольматации) оборудования и разрушение узлов;
- потеря основного продукта, посредством его попадания (утечки) в сети канализации.

Объектом исследования выступали сорбенты, изготовленные вручную из следующих материалов (малозагрязненных и незагрязненных производственных и бытовых отходов):

1. Пенополиуретан на основе компонентов «Изолан А-350» и «Voramate M229».
2. Пенополистирол (пенопласт) «ПСБ-С».

Отходы из пенополиуретана (ППУ) – это вышедшая из эксплуатации скорлупа (рисунок 1) тепловой изоляции трубопроводов водоснабжения и канализации (продукция заводского исполнения, утратившая со временем свои основные потребительские свойства).



Рис. 1. Происхождение отходов из тепловой ППУ-изоляции после ремонта трубопровода

Отходы из пенополистирола (ППС) – это вышедшие из эксплуатации строительные материалы (тепловая и шумо-изоляция) в составе зданий, сооружений и иного (рисунок 2), с истекшим полезным ресурсом, посредством нарушения их целостности и иными дефектами).

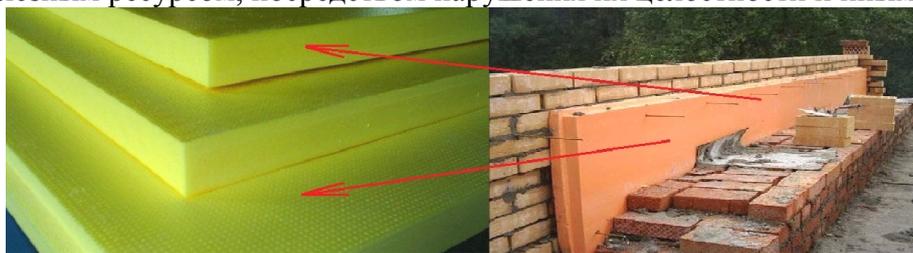


Рис. 2. Происхождение отходов из ППС-изоляции после ремонта зданий и сооружений

Для производства сорбента применялись простые «ручные» операции и инструмент:

- измельчение («ручная резка») отходов из ППУ и ППС при помощи ножовки и острого ножа, размером 20×20×20 мм. В промышленном масштабе целесообразно использовать механизированное оборудование и приспособления: диспоузер, промышленный блендер;
- обеспыливание (удаление мелкой пыли), путем просеивания через сито Ø 5 мм.

После изготовления, не связанный сорбент кубической формы помещался в приемную емкость КНС, путем равномерного распределения (вручную) на поверхности зеркала сточной воды. По истечении 30 минут, насыщенный сорбент был частично собран (вручную, сетчатым приспособлением) с поверхности стоков, демонстрируя в процессе изъятия, высокую степень десорбции (удерживающую способность), для проведения аналитической работы. Форма и размер подобраны так, чтобы все грани сорбента были задействованы в динамической работе, с полным поглощением (включая его «сердцевину») нефтепродукта.



Рис. 3. Визуализация механизма нефтенасыщения сорбента из отхода ППС-изоляции

Таблица 1. Результаты испытания образцов сорбентов (по схеме «косвенного целиклинга»)

№ п/п	Наименование показателя	Единица измерения	Величина показателя	
			Пенополистирол («ПСБ-С»)	Пенополиуретан (на основе «Изолан А-350»)
1	Плотность	кг/м ³	25,1-35,0	60,0-65,0
2	Размер (форма)	мм	20×20×20 (кубическая)	
3	Плавучесть	час.	>> 72 (высокая)	
4	Нефтеемкость	кг/кг	17,4	11,8
5	Скорость поглощения нефти (нефтепродукта (н/пр.))	мин.	30	
6	Водопоглощение (в течение 24 часов)	%	2,0	8,9
7	Степень отжима н/пр.	%	61,5	40,3
8	Удерживающая способность н/пр. при изъятии сеткой	час.	>> 1	
9	Метод регенерации		отжим (катком), обработка горячей водой или паром (температурой до +105-115 °С)	
10	Метод утилизации (область возможного применения)		термическое обезвреживание, сжигание в котельной (смешивание с тв. топливом), добавка в дорожное покрытие и изоляцию	
11	Устойчивость материала к агрессивным средам	к	морская вода, газовый конденсат, н/пр., бензин, керосин, NaOH (щелочь)	

Результаты и обсуждение

Показатели [3], достигнутые при испытании (таблица 1) отражают полную картину того, что применяемые материалы (рисунок 3), активно проявляют сорбционные «олеофильные» и «гидрофобные» свойства, конкурентные по отношению ко многим известным сорбентам, с учетом ряда дополнительных преимуществ: происхождение отхода, изготовление сорбента и внедрение его в процесс обработки сточных вод в локации одного производства добычи и подготовки газа/очистки стоков («где родился, там и пригодился!»).

Представленные выше синтетические сорбенты в форме «несвязанного продукта», могут найти актуальное практическое применение в следующих дополнительных вариациях:

- засыпка в связанную (сетчатую) оболочку-конфету Ø 100 мм, с фиксацией ее концов, с помощью химически стойких и прочных синтетических креплений (изделие типа «БОН»);
- засыпка в роли наполнителя для очистной кассеты, решетки, картриджа, с прижимной верхней съемной частью, обеспечивающей связанное «моноблочное» состояние устройства.

Выводы

Конкурентной альтернативой известным методам утилизации, ликвидации (сжигание) отходов, по результатам проведенной работы, может вполне, выступить метод вторичного использования, по схеме «косвенного рециклинга», материалов (малозагрязненных или незагрязненных отходов, с внедрением их в общую систему «производство-потребление»).

Предлагаемый вариант использования отходов (в рамках данной работы), может иметь широкий спектр применения в сферах деятельности большинства Российских предприятий в повседневной эксплуатации, в момент аварий или природных катаклизмов.

Использование вторичного сырья поможет Российскому народному хозяйству получить значительный экономический эффект, отраженный в следующих критериях:

- экономии первичного природного сырья в натуральном и стоимостном выражениях;
- экономии энергетических и материальных ресурсов на подготовку и освоение запасов первичного природного сырья и строительство новых мощностей, инфраструктуры;
- экономии земельных ресурсов за счет снижения площадей для складирования потенциальных вторичных ресурсов и отходов производства;
- уменьшении размеров территорий, требуемых для освоения новых ресурсов;
- экономии водных ресурсов и охраны природных водоемов;
- минимизации негативного воздействия на окружающую среду, здоровье человека.

Еще одним немало важным критерием, определяющим целесообразность переработки, вторичного применения отходов, является создание дополнительных рабочих мест (снижение уровня безработицы, как ключевого драйвера в росте мировой экономики).

Коллеги, вокруг нас очень много возможностей – надо лишь быть открытыми к ним!

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Зенцов В.Н., Фаттахов М.М., Димов К.В. Исторические особенности организации мероприятий по переработке и утилизации отходов за рубежом // Ж. история науки и техники. С. 48-51.
- [2] Лобачева Г.К. Состояние вопроса об отходах и современных способах их переработки. Волгоград. 2005. С. 176.
- [3] Применение сорбентов при ликвидации разливов нефти // Ж. технический информационный документ №8. Некоммерческая организация ИТОРФ. Великобритания. С.12.
- [4] Рассоха А.В. Рециклинг: опыт Зарубежных стран и России. Омск. 2017.
- [5] Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докладов Международной научно-технической конференции. Минск. 2016. С. 323.
- [6] Иванова М.А. Сорбент для ликвидации разливов нефти на основе пенополиуретана и отходов пенополистирола. Казань. ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

ПОСТАНОВКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ ПО ПРИНЦИПУ РАБОТЫ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ

Иванова А.Т., Дулов Е.Н.

Казанский (Приволжский) Федеральный университет, Казань, Россия

ivaat13@mail.ru

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) – активно развивающийся надежный метод неинвазивного исследования внутренних органов человека, использующийся в течение многих лет [1]. Поэтому студентам из физических и медицинских отделений, при прохождении общего физического практикума, необходимо ознакомиться с позитронно-эмиссионной томографией, в основе которой лежит регистрация пары гамма-квантов в схеме совпадения.

С помощью лабораторного оборудования LD didactic была поставлена лабораторная работа по схеме совпадений, включающая в себя работу с радиоактивными источниками Co^{60} (с активностью 1кБк) и Lu^{176} .

Lu^{176} – долгоживущий, слаборадиоактивный природный изотоп с периодом полураспада $3,78 \cdot 10^{10}$ лет, который является не лицензируемым и общедоступным. Этот изотоп отлично подходит для эксперимента со схемой совпадений, т.к. имеет каскад из 3-х гамма-переходов с энергиями 306кэВ, 202кэВ и 80кэВ [2].

Лабораторная работа состоит из двух сцинтилляционных детекторов, которые были подключены к одному узлу сбора данных. Такая схема эксперимента позволяет также наблюдать угловые гамма-гамма корреляции.

В качестве триггеров были использованы гамма-переходы с энергиями 306кэВ и 202кэВ. При этом первый детектор играет роль триггера, а второй детектор – регистрирует спектр частиц, которые попадают в него синхронно событию триггера. Обработка полученных сигналов проводилась в штатном программном обеспечении Cassy Lab 2 [3], которое предлагает LD didactic.

В ходе выполнения работы было получено, что с данной конструкцией детекторов с кристаллом NaI(Tl), $\varnothing=40 \times 40$ выгоднее использовать Lu^{176} , т.к. гамма-кванты от этого источника регистрируются с эффективностью, примерно 100%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Петров В. // Структурный анализ систем. Вепольный анализ. ТРИЗ. 2018
- [2] <http://emsyfs.blogspot.com/2017/04/sound-card-gamma-ray-coincidence.html>
- [3] Dr. Michael Hund Dr. Karl-Heinz Wietzke et al. // Cassy lab. 2007

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА

¹Иванова О.В., ¹Хоришко Б.А., ²Балмасов А.В., ³Немов В.А.

¹Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Новомосковск, Россия
ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново;
³ФГБОУ ВО «Тихоокеанский государственный университет», г. Хабаровск
bhorishko@rambler.ru

Оксид железа, магнетит (Fe_3O_4) является полупроводником n-типа с достаточно высокой электронной проводимостью. Он применяется как электродный материал в системах электрохимической защиты от коррозии различных промышленных объектов и

коммуникаций. Взаимодействие магнетита с водной средой приводит к накоплению структурных дефектов в поверхностном слое оксида. Знание закономерностей формирования поверхностных дефектов оксида позволяет адекватно толковать механизм электродного процесса и оптимизировать состав электродного материала. Поэтому исследовано влияние электродного потенциала, состава раствора и величины pH на состояние поверхности магнетитового электрода.

Эксперименты проведены в водных растворах: H_2SO_4 (pH = 0,3), Na_2SO_4 (pH = 7), NaOH (pH = 14) при $T=298\div 363\text{K}$ и $P = 101325$ Па. В качестве электрода использовали поликристаллический плавный магнетит состава близкого к стехиометрическому. В работе применяли потенциостатический и фотоэлектрический (ФЭП) методы исследования.

По результатам потенциостатических исследований получены стационарные поляризационные кривые (ПК) в интервале потенциалов: $-1,3 \div +2,1$ В (н. в. э.). Установлено, что значение стационарного потенциала магнетита ($E_{\text{ст}}$) и потенциалы активного газовой выделения (E_{H_2} , E_{O_2}) закономерно возрастают с уменьшением pH. Во всех изученных растворах области выделения O_2 предшествует площадка мало меняющегося тока. В интервале $E_{\text{ст}} - E_{\text{H}_2}$ при pH = 0,3 на ПК наблюдается максимум плотности тока ($E = 0,3$ В). На поляризационных кривых в растворах с pH = 7 и 14 перед выделением H_2 имеются площадки мало меняющегося тока.

Методом (ФЭП) получены зависимости фото-э.д.с (Vф) от потенциала электрода (E). С ростом E величина Vф принимает отрицательные значения во всех растворах подтверждая, таким образом, n – тип проводимости магнетита.

Обнаружено, что в области потенциалов $E < E_{\text{ст}}$ фото-э.д.с приближается к нулю. Близость фотоотклика к нулевым значениям свидетельствует о стехиометризации поверхностного слоя оксида.

При $E > E_{\text{ст}}$ имеет место существенный рост отрицательного фотоотклика. Он увеличивается с уменьшением кислотности и достигает максимальных отрицательных значений в растворе NaOH. Сопоставление полученных кинетических и фотоэлектрических данных показало, что в области анодных потенциалов наблюдается рост дефектности поверхности магнетитового электрода. Это связано с накоплением кислорода и катионных вакансий в поверхностном слое оксида $\{\text{Fe}^{3+} [(\text{Fe}^{2+})_{1-3n}; (\text{Fe}^{3+})_{1+2n}; (\text{V}_{\text{Fe}})_n] \text{O}_4\}$. Причём количество катионов Fe^{2+} уменьшается за счёт увеличения $[\text{Fe}^{3+}]$. Таким образом, нарушается стехиометрия магнетита, - происходит «маггемитизация» его поверхностного слоя. Состав дефектного слоя меняется от Fe_3O_4 до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (маггемит).

Во всех растворах величина Vф имеет экстремум в области потенциалов активного выделения кислорода. Уменьшение отрицательного отклика объясняется сменой катионного механизма окисления оксида при «маггемитизации» на анионный.

При катодной поляризации усиливается взаимодействие магнетита с протонами водной среды. Возникающие анионные и катионные дефекты снижают термодинамическую устойчивость оксида. В кислых средах накопление водорода в поверхностном слое оксида вызывает появление экстремума, при этом фото-э.д.с достигает нулевого значения. Процесс образования газообразного водорода сопровождается растворением оксида без изменения величины фотоотклика.

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н.

Новомосковский институт ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Новомосковск, Россия
nphk@mail.ru, Elena-Golubina@mail.ru

Использование силовых полей при получении материалов нередко позволяет улучшить их свойства. Это связано с тем, что при наложении на систему внешнего поля может происходить рекристаллизация, гомогенизация, релаксация, т.е. явления, которые приводят к изменению структуры и размера частиц наноматериала. Роль размерных эффектов в формировании свойств наноматериалов высока.

В данном сообщении приведены данные по изменению свойств наноматериалов при наложении на систему локального колебательного воздействия резонансной частоты.

Получение материала осуществляли следующим образом. В стеклянную ячейку наливали 8 мл раствора с большей плотностью (водный раствор соли редкоземельного элемента (РЗЭ) или ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в тетрахлорметане). На границу раздела водный раствор/воздух в 5 мм от стенки ячейки устанавливали вибратор, который представлял собой высокочастотную электродинамическую головку с жестко прикрепленным в центре диффузора стержнем, заканчивающимся вибрирующим элементом в виде треугольной призмы, обращенной к межфазной поверхности ребром. Напряжение к головке подводили от генератора низкочастотных сигналов. Затем осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора Д2ЭГФК в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол, тетрахлорметан) и осторожно по стенке ячейки приливали 2 мл раствора с меньшей плотностью (Д2ЭГФК в разбавителе (гексан, гептан, октан, нонан, декан, толуол) или водный раствор соли РЗЭ). Через заданный промежуток времени с помощью металлической иглы материал межфазных образований извлекали из системы. Промывали органическим растворителем, водой и высушивали на воздухе.

Свойства межфазных образований были определены по следующим методикам. Для измерения магнитной восприимчивости образец межфазных образований, помещали в магнитное поле соленоида и измеряли разность потенциалов (ЭДС) датчика Холла с использованием высокоомного микровольтметра. Калибровку проводили используя вещества с известной магнитной восприимчивостью. Для измерения электропроводности извлеченного фрагмента межфазных образований его помещали на платиновые электроды, подключенные к кондуктометру, имеющему выход для подключения к компьютеру. «Нерабочие» части электродов были заключены в тефлоновые трубки. Электроды с пробой материала находились в стеклянной ячейке, закрытой крышкой. Температура плавления материала межфазных образований измерена по обычной методике.

При контакте двух несмешивающихся жидкостей в одной из которых содержатся катионы редкоземельного элемента (РЗЭ), а в другой молекулы Д2ЭГФК происходит перераспределение компонентов, протекает химическая реакция и образуется ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, молекулы которого образуют частицы, коагуляция и полимеризация которых приводит к формированию материала.

В таблице представлены данные по влиянию механических колебаний на свойства материала межфазных образований. Магнитные свойства материала межфазных образований вызваны незаполненной 4f-подоболочкой, которая расположена глубоко внутри атома Ln(III) и заэкранирована от действия кристаллического поля вышележащими электронными слоями $5s^2$, $5p^6$ и $5d^{0(1)}$. Увеличение числа 4f-электронов по мере перехода от лантана к лютецию обуславливает увеличение их магнитной восприимчивости их соединений. Влияние природы растворителя на магнитную восприимчивость материала межфазных образований обусловлено изменением соотношения кристаллической и аморфной структуры, а также

изменением параметров конденсационной структуры. Материал межфазных образований, полученный при колебательном воздействии в межфазном слое, характеризуется более высокой магнитной восприимчивостью.

Таблица 1. Влияние локальных механических колебаний на свойства материала в системе 0,1 М водный раствор РЗЭ рН 5,3/ 0,05 М раствор Д2ЭГФК в растворителе при резонансной частоте и напряжении на клеммах электродинамической головки 0,415 В

Ln(III)	растворитель	Магнитная восприимчивость, см ³ /моль		Температура плавления, °С		Электропроводность, мкСм	
		без колебаний	с колебаниями	без колебаний	с колебаниями	без колебаний	с колебаниями
Pr(III)	гептан	0,023	0,042	112	122	0,046	0,017
	толуол	0,026	0,045	92	97	0,078	0,014
	CCl ₄	0,027	0,053	112	114	0,067	0,003
Ho(III)	гептан	0,038	0,050	115	132	0,012	0,005
	толуол	0,046	0,061	94	100	0,023	0,002
	CCl ₄	0,055	0,082	117	120	0,018	0,007

Представленные в табл. данные показывают, что синтезируемый в поле механических колебаний материал межфазных образований при достаточно высокой концентрации РЗЭ имеет более высокую температуру плавления, указывая на более плотную упаковку частиц.

Электропроводность материала межфазных образований не велика и зависит от многих факторов, указывая на его неоднородность не только в тангенциальном направлении, но и в нормальном и обусловлена содержанием воды в составе материала.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект 19-03-00194.

ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛОЛОВОДИХЛОРИДА НА УРОВЕНЬ ПЕРОКСИДАЦИИ ЛИПИДОВ СПЕРМЫ РУССКОГО ОСЕТРА И БЕЛОРЫБИЦЫ

Коляда М.Н.¹, Берберова Н.Т.²

¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

²Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия
vposipova@rambler.ru

Многофакторное антропогенное воздействие на экосистему Волго-Каспийского бассейна привело к катастрофическому снижению численности ценных видов рыб [1]. Одной из причин сокращения исчезающих популяций реликтовых рыб в бассейне Каспийского моря является загрязнение рыбохозяйственных водоемов производными тяжелых металлов, в том числе оловоорганическими соединениями (ООС), которые относятся к числу важнейших загрязнителей биосферы [2]. Самыми распространенными ООС в биоте, предположительно, являются дизамененные производные олова(IV) [3] поскольку они образуются при деалкилирования трехзамещенных и также могут аккумулироваться в тканях с высоким уровнем обменных процессов и повышенным содержанием липидов, в том числе в сперме гидробионтов [4].

Известно, что наиболее чувствительной к токсическому влиянию ксенобиотиков является воспроизводительная система гидробионтов [5]. Одним из механизмов повреждения спермиев при действии токсикантов является окислительный стресс,

биохимическим маркером которого выступает пероксидное окисление липидов (ПОЛ). Значительное содержание в мембранах спермиев рыб полиненасыщенных жирных кислот обуславливает ее чувствительность к реакциям ПОЛ.

В данной работе проведено сравнительное исследование влияния дифенилоловодихлорида (ДФОХ) на уровень накопления вторичных карбонильных продуктов ПОЛ, реагирующих с тиобарбитуровой кислотой (TBARS) в сперме Русского осетра и белорыбицы. ДФОХ ((C₆H₅)₂SnCl₂) является метаболитом хлорида трифенилолова (C₆H₅)₃SnCl, который широко используются в качестве биоцидных добавок в необрастающие краски, пестицидов, гербицидов, вследствие чего напрямую поступает в водоемы.

Показано, что без добавки токсиканта уровень ПОЛ в сперме белорыбицы выше, чем в сперме Русского осетра (табл.), что, вероятно, связано с тем, что лососевые рыбы, к которым относится белорыбица, имеют более низкие температуры нереста, что предопределяет более высокую степень ненасыщенности жирных кислот в сперматозоидах [6].

Таблица 1 - Влияние дифенилоловодихлорида на уровень TBARS (нмоль/10⁹ спермы) спермы Русского осетра и белорыбицы

	Русский осетр	Белорыбица
Контроль	1.50 ±0.08	1.98±0.20
ДФОХ	2.48±0.04	2.14±0.07

Установлено, что инкубирование (1 час) спермы Русского осетра с ДФОХ (0.1 мМ) приводит к достоверному (p<0.0001) повышению уровня TBARS в 1.5 раза. Достоверность интенсификации ПОЛ в сперме белорыбицы значительно ниже (p<0.02) (табл.). Промотирование ПОЛ спермиев рыб в присутствии ДФОХ может быть связано с тем, что при взаимодействии токсиканта с органическими пероксидами и гидропероксидами (первичными продуктами ПОЛ), разрывается связь Sn—C [7] и образуются активные алкильные радикалы, которые могут принимать участие в радикальных цепных процессах [8].

Таким образом, в данном исследовании установлена видоспецифичность повышения уровня пероксидации липидов спермы гидробионтов в присутствии дифенилоловодихлорида. Промотирование данным токсикантом пероксидного окисления липидов спермы Русского осетра и белорыбицы может привести к снижению качества половых клеток, что, в свою очередь, может негативно повлиять на фертильность спермиев.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Ходоревская Р. П., Судаков Г. А., Романов А. А. // Вопросы рыболовства. 2007. Т. 8, № 4. С. 608.
- [2] Kajiwara, N., Ueno, D., Monirith, I., Tanabe, S., Pourkazemi, M., Aubrey, D.G. // Mar. Pollut. Bull. 2003. 46. P. 741.
- [3] Borghi V., Porte C. // Environ. Sci. Technol. 2002. 36. P.4224.
- [4] Harino H., Ohji M., Wattayakorn G., et al. // Environ. Contamin. Toxicol. 2007. 53. P. 119.
- [5] Sobhanardakani S. // Mar. Pollut. Bull. 2017. V. 123. P. 34.
- [6] Копейка Е.Ф. // Проблемы криобиологии и криомедицины. 2014. Т. 24. № 4. С. 302.
- [7] Razuvaev G., Dodonov V., Misin N., et al. // J. General Chem. 1972. 42. P. 152.
- [8] Petrosyan V., Milaeva E., Gracheva Yu., et al. // Appl. Organomet. Chem. 2002. 16. P. 655.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 17-03-00434).

ВЛИЯНИЕ ТРИФЕНИЛОЛОВОХЛОРИДА НА УРОВЕНЬ ПЕРОКСИДАЦИИ ЛИПИДОВ НАТИВНОЙ И КРИОКОНСЕРВИРОВАННОЙ СПЕРМЫ РУССКОГО ОСЕТРА

Коляда М.Н.¹, Осипова В.П.¹, Берберова Н.Т.²

¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону, Россия

²Астраханский государственный технический университет, Астрахань, Россия

vposipova@rambler.ru

Известно, что наиболее чувствительной к токсическому влиянию ксенобиотиков является воспроизводительная система гидробионтов [1], поэтому сперма рыб, в том числе, криоконсервированная, используется для экотоксикологической оценки водных сред [2]. К важнейшим загрязнителям водных экосистем относятся наиболее токсичные оловоорганические соединения (ООС) – соединения трибутил- и трифенилолова, которые широко используются в качестве биоцидных добавок в необрастающие краски, пестицидов, гербицидов, вследствие чего напрямую поступают в водоёмы. В 2008 году Международная морская организация приняла международный запрет на использование противообрастающих красок на основе соединений трибутилолова, соединения же трифенилолова всё ещё используются в качестве биоцидов как в марикультуре, так и в сельском хозяйстве [3]. Они аккумулируются донными отложениями, которые при этом становятся источником вторичного загрязнения водоёмов данными токсикантами. В связи с этим, наиболее подвержены токсическому воздействию соединений олова донные рыбы, в том числе осетровые. В последнее время соединения трифенилолова были обнаружены в водах, донных отложениях, в морской биоте (брюхоногие моллюски, двустворчатые моллюски и рыбы), а также в организме человека.

Известно, что экспозиция рыб в воде, содержащей различные поллютанты, может быть одним из факторов, оказывающим влияние на качество спермы рыб в аквакультуре [4]. Попадание ООС в сперму рыб при искусственном рыборазведении может быть обусловлено их аккумулярованием в половых клетках производителей, выловленных в естественных водоёмах, загрязнённых токсикантами [5]. Искусственные корма, которые используются при промышленном разведении осетровых, также могут содержать ООС [6]. Соединения трифенилолова оказывают многообразное токсическое действие на гидробионты, например, нарушают работу эндокринной системы, что приводит к нарушению гормональных механизмов эндогенной регуляции метаболических процессов, репродуктивной функции и адаптивных реакций организма, вызывают импосекс у моллюсков [7].

Литературные данные также свидетельствуют о способности ООС увеличивать уровень реактивных форм кислорода в сперме [8]. Известны работы, в которых установлено снижение подвижности спермиев гидробионтов, в том числе осетровых рыб, в присутствии ООС [9]. Одним из механизмов негативного влияния ООС на спермии гидробионтов может быть повышение интенсивности окислительного повреждения липидов.

В данной работе исследовано влияние трифениловохлорида (TPhT) на уровень пероксидного окисления липидов (ПОЛ) нативной и дефростированной после глубокого замораживания (-196°C) спермы русского осетра (*Acipenser gueldenstaedtii Brandt*). С целью оценки влияния криосреды проводились опыты без добавки и в присутствии модифицированной криозащитной среды Штайна [10].

Установлено, что инкубирование в течение 1 часа нативной спермы русского осетра с TPhT (0.1 мМ) приводит к достоверному ($p < 0.0001$) повышению уровня накопления вторичных карбонильных продуктов ПОЛ, реагирующих с тиобарбитуровой кислотой (TBARS) как в нативной, так и дефростированной сперме русского осетра в 1.5 и 1.2 раза соответственно (табл.).

Таблица 1- Влияние трифенилоловохлорида (TPhT) на уровень пероксидного окисления липидов (TBARS) без и в присутствии криосреды Штайна до и после криоконсервации спермы русского осетра

Соединение	TBARS, нмоль/10 ⁹ спермы	
	до криоконсервации	после криоконсервации
контроль	1.54 ± 0.07	2.12 ± 0.07
криосреда	1.08 ± 0.07	1.99 ± 0.07
TPhT	2.29 ± 0.08	2.55 ± 0.08
TPhT + криосреда	2.12 ± 0.06	2.45 ± 0.07

Ранее был установлен промотирующий эффект TPhT на пероксидное окисление олеиновой кислоты [11], липидов печени осетровых [12], липидов рыбного корма [13]. Уровень TBARS в дефростированной сперме после инкубирования с TPhT свидетельствует о снижении чувствительности криоконсервированной спермы русского осетра к промотированию ПОЛ хлоридом трифенилолова, поэтому данный показатель нельзя использовать в качестве крио-экотеста [2]. В контрольном варианте без токсиканта добавка криосреды к нативной сперме приводит к снижению уровня пероксидации половых клеток на 31%. Снижение уровня TBARS нативной спермы, инкубированной с TPhT, было недостоверным ($p > 0.01$), также как криопротекторное действие среды Штайна в контроле и в присутствии TPhT.

Таким образом, в данном исследовании установлено снижение антиоксидантного действия криосреды Штайна в нативной сперме в присутствии TPhT. Показано, что аккумуляция половыми клетками гидробионтов трифенилоловохлорида является ещё одним стрессовым фактором, воздействующим на клетки в процессе криоконсервации. Промотирование данным токсикантом пероксидного окисления липидов спермы осетровых может привести к снижению качества половых клеток, а это в дальнейшем может негативно повлиять на фертильность спермиев.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Sobhanardakani S. // Mar. Pollut. Bull. 2017. V. 123. С. 34.
- [2] Fabbrocini A., D'Adamo R., Del Prete F., Langellotti A.L., Rinna F., Silvestri F., Sorrenti G., Vitiello V., Sansone, G. // Ecotoxicol. Environ. Saf. 2012. V. 84. P. 293.
- [3] Chen C., Chen L., Huang Q., Chen Z., Zhang W. //Sci. Total Environ. 2019. V. 650. P. 2527.
- [4] Rurangwa E., Kime D.E., Ollevier F., Nash J.P. // Aquaculture. 2004. V. 234. P. 1.
- [5] Okoro Ch.K., Fatoki O.S., Adekola F.A., Ximba B.J., Snyman R.G. // Asian J. Chem. 2011. V.23. P. 473.
- [6] Saïdi S.A., Azaza M.S., Windmolders P., Pelt J., El-Feki A. // Experimental and Toxicologic Pathology. 2013. V. 65 P. 1025.
- [7] de Araújo J.F.P., Podratz P.L., Merlo E., Sarmiento I.V., da Costa C.S., Niño O.M.S., et al. // Front Endocrinol. 2018. 9. 64.
- [8] Chen Z., Chen L., Chen C., Huang Q., Wu L., Zhang W. //Environ. Eng. Sci. 2017. V. 34. P. 227.
- [9] De Castro T.F., Saalfeld G.Q., Varela A.S., Padilha F.F., Santos K.S., Pires D.M., Colares E.P. // Chemosphere. 2018. V. 211. P. 1176.
- [10] Пономарева Е.Н., Богатырева М.М., Антонова Н.А., Осипова В.П. // Известия Самарского научного центра РАН. 2009. Т. 11. Вып.1(2). С.132.
- [11] Petrosyan V.S., Milaeva E.R., Gracheva Yu.A., Grigoriev E.V., Tyurin V.Yu., Pimenov Yu.T., Berberova N.T. // Appl. Organometal. Chem. 2002. V. 16. P. 655.
- [12] Antonova N.A., Kolyada M.N., Osipova V.P., Pimenov Yu.T., Berberova N.T., Tyurin V.Yu., Gracheva Yu.A., Milaeva E.R. //Doklady Chemistry, 2008, V. 419. P. 62.
- [13] Коляда М.Н., Осипова В.П., Берберова Н.Т., Пименов Ю.Т. Милаева Е.Р. // Макрогетероциклы. 2017. Т. 10. №1. С. 57.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №17-03-00434а; в рамках гос. задания, рег. № 01201354245

МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА

Мулюкова Э.И., Груба О.Н.

Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия
grubaon@susu.ru

Марганец – элемент, имеющий огромное практическое значение. Многочисленные сплавы включают марганец как компонент, который придаёт им специфические свойства: коррозионную устойчивость, износостойкость, твёрдость и другие [1].

Сплавы кремния с переходными металлами, в том числе и с марганцем, обладают необычным комплексом магнитных, электрических, механических свойств, а также высоким химическим сопротивлением и поэтому являются перспективными электродными и магнитными материалами [2]. Однако указанные свойства сильно различаются в зависимости от природы металлического компонента и его содержания в сплаве. Марганец с кремнием образует большое количество силицидных фаз, в кристаллической решетке которых атомы марганца могут иметь различную степень окисления: Mn_6Si , Mn_3Si , Mn_5Si_3 , Mn_3Si_2 , $MnSi$, $MnSi_{1,7}$. Понимание термодинамических аспектов электрохимической устойчивости системы Mn–Si важно для дальнейшего изучения более сложных систем, например, системы Fe–Mn–Si.

В работе была использована модель расчёта термодинамических характеристик (молярной теплоемкости, энтропии, энтальпии) проф. А.Г. Рябухина [3, 3]. Поле диаграммы «свойство–состав» разбивается на области квазиравновесных твердых растворов (ОТР). В одну область объединяются соединения со сходным типом кристаллической структуры. В рамках одной области наблюдается линейная зависимость свойства от состава (x). В каждой ОТР выделяется кристаллообразующий компонент (KO) – устойчивое хорошо изученное соединение, которое является опорной точкой для проведения моделирования.

Стандартная молярная теплоемкость силицидов марганца

Теплоемкость сложного вещества складывается из двух независимых величин: C_m (от mass), связанной с массой и C_{in} (от interaction), определяемой межчастичным взаимодействием: $C_p^0 = C_m + C_{in}$, где $C_m = \frac{1}{2} R \ln M(TiO_x)$. В общем виде уравнение зависимости C_{in}^{-1} соединения от его состава x выглядит следующим образом [4]:

$$C_{in}^{-1}(TiO_x) = C_{in}^{-1}(KO) \pm \frac{x - x_{KO}}{K_n [x_n C_{in}(O) + C_{in}(KO)]}, \quad (1)$$

где K_n – структурный коэффициент x_n – координата внешней границы рассматриваемой ОТР.

ОТР-1: Mn – MnSi_{0,6} [Mn₅Si₃]($x=0...0,6$), KO – Mn

Поле диаграммы $C_{in}^{-1} - x$ разбивается на две области квазиравновесных твердых растворов. В системе Mn–Si металлический марганец кристаллизуется в сложной кубической структуре (α -Mn), низший стехиометрический силицид Mn_5Si_3 – в структуре ГПУ; отсюда структурный коэффициент K_I представлен как комбинация линейных структурных характеристик для сложнокубической и ГПУ структур: $K_I = k_{сл.куб} \cdot k_{ГПУ} = \frac{\sqrt{3}-1}{3} \cdot \frac{\sqrt{6}}{3} \cdot 4 = 0,79696$.

Для ОТР-1 уравнение (1) примет вид:

$$C_{in}^{-1}(MnSi_x) = 0,10394 - 0,09415x. \quad (1)$$

ОТР-2: MnSi_{0,6} - MnSi_{1,7} ($x = 0,6... 1,7$), KO – MnSi_{1,7}

Во второй ОТР происходит переход от ГПУ структуры, в которой кристаллизуется силицид марганца (V), к тетрагональной. В качестве KO выбраны соединения MnSi и MnSi_{1,7}.

Величина структурного коэффициента K_2 для ОТР-2 составляет: $K_2 = k_{\text{ГПУ}} \cdot k_{\text{тетр}} = (\sqrt{2}-1) \cdot \frac{3\sqrt{3}}{8} \cdot 6 = 1,61424$.

Тогда для ОТР-2 уравнение (1) примет вид:

$$C_{in}^{-1}(\text{MnSi}_x) = 0,05179 - 0,01552x. \quad (3)$$

Результаты расчетов по уравнениям (2) и (3) представлены на рисунке 1 (линия 1).

Совместное решение уравнений (2) и (3) позволяет аналитически определить состав границы между областями $x_{1-2} = 0,663$. По уравнению (2) для силицида Mn_3Si_2 получено значение $C_p = 63,246$ Дж/моль·К, по уравнению (3) $C_p(\text{Mn}_3\text{Si}_2) = 63,008$ Дж/моль·К. Таким образом, $C_p(\text{Mn}_3\text{Si}_2) = 63,127 \pm 0,119$. В справочной литературе отсутствуют сведения об этом соединении.

Температурная зависимость молярной теплоемкости силицидов марганца

Для определения температурных зависимостей теплоемкостей бинарных соединений произвольного состава было принято, что в области устойчивости кристаллообразующего компонента (отсутствие в данном температурном интервале полиморфизма и фазовых превращений) структурная постоянная не зависит от температуры [5]. В пределах первой области твердых растворов структурная постоянная остается неизменной и $C_{in}(\text{MnSi}_x)$ определяется температурными зависимостями молярных теплоемкостей марганца и кремния; во второй области – температурной зависимостью $C_p(\text{MnSi}_{1,7})$, являющегося кристаллообразующим. Результаты расчетов C_{in}^{-1} силицидов марганца для температур, отличных от стандартной, представлены на рисунке 1 (линии 2–7).

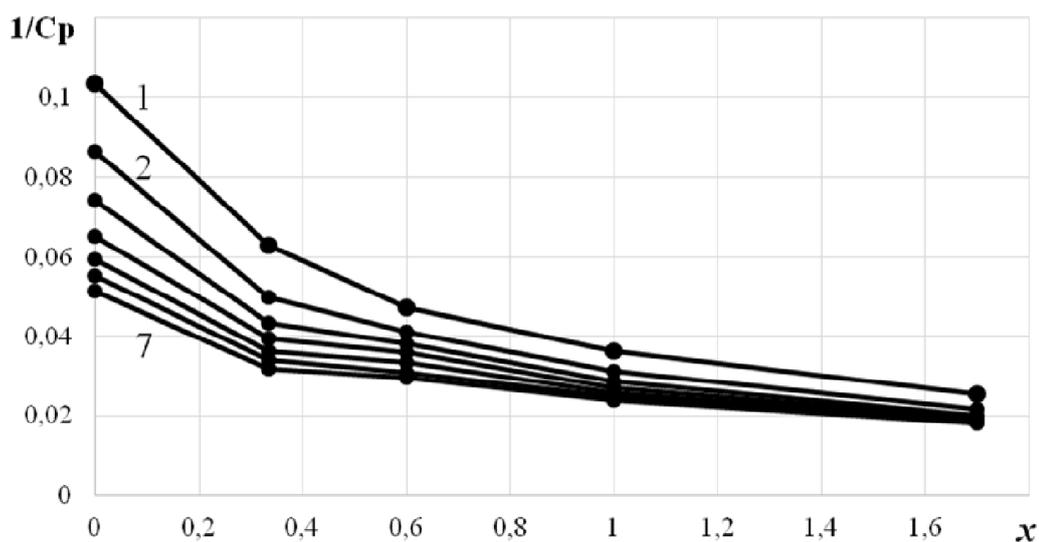


Рисунок 1 – Изотермы зависимости обратной теплоёмкости взаимодействия MnSi_x от состава: 1 – 298 К; 2 – 400 К; 3 – 500 К; 4 – 600 К; 5 – 700 К; 6 – 800 К; 7 – 900 К

Стандартная молярная энтропия силицидов марганца

Энтропия сложного вещества (аналогично теплоемкости) также определяется суммой двух независимых величин: S_m и S_{in} . В пределах одной ОТР уравнение зависимости S_{in}^{-1} соединения от его состава x [4]:

$$S_{in}^{-1}(\text{TiO}_x) = S_{in}^{-1}(\text{KO}) \pm \frac{x - x_{\text{KO}}}{K_n [x_n S_{in}(\text{O}) + S_{in}(\text{KO})]}. \quad (4)$$

ОТР-1: Mn - $\text{MnSi}_{0,6}$ [Mn_5Si_3]($x=0...0,6$), KO – Mn: $K_1 = 1 + k_{\text{ГПУ}} = 1 + \frac{1-\sqrt{3}}{2} = 0,63398$.

Уравнение (4) после подстановки численных значений для первой области примет вид:

$$S_{in}^{-1}(\text{MnSi}_x) = 0,06512 - 0,046145x. \quad (5)$$

ОТР-2: $\text{MnSi}_{0,6} - \text{MnSi}_{1,7}$ ($x = 0,6 \dots 1,7$), КО – $\text{MnSi}_{1,7}$: $K_2 = 1 + k_{\text{ГПУ}} = 1 + \frac{2}{3} \cdot 1 = 1,6667$.

Окончательно расчетное уравнение (4) для ОТР-2 примет вид:

$$S_{in}^{-1}(\text{MnSi}_x) = 0,027060 - 0,010898x. \quad (6)$$

Температурная зависимость молярной энтропии силицидов марганца

При расчетах S_{in}^{-1} для нестандартных температур будем исходить из предположения, что коэффициент К не зависит от температуры.

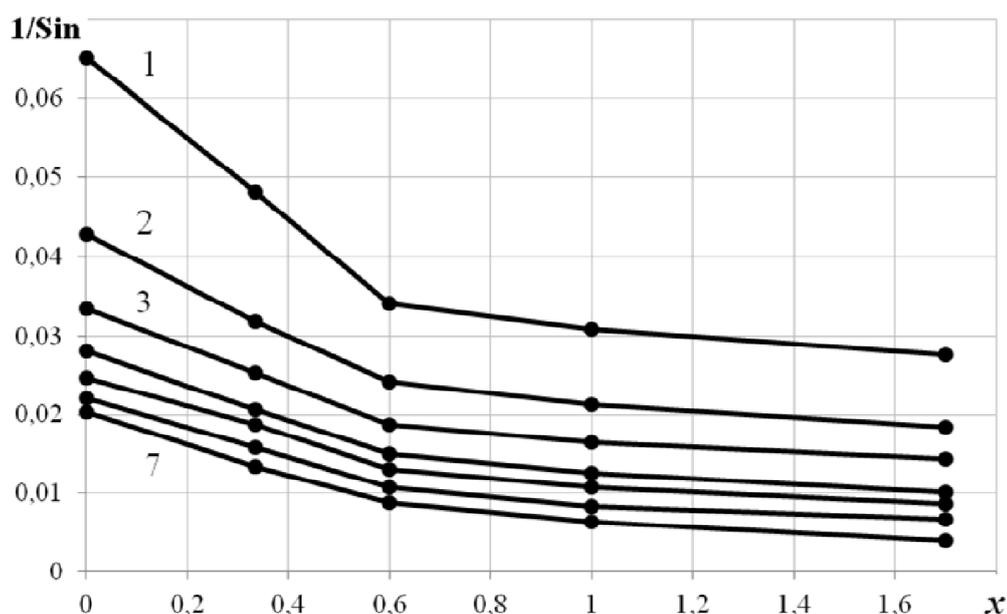


Рисунок 2 – Изотермы зависимости обратной энтропии взаимодействия MnSi_x от состава: 1 – 298 К; 2 – 400 К; 3 – 500 К; 4 – 600 К; 5 – 700 К; 6 – 800 К; 7 – 900 К

Полученные результаты расчетов C_p^0 , S_{298}^0 для силицидов титана хорошо согласуются с уже известными экспериментальными (справочными) данными. Применение уравнений модели позволило рассчитать стандартные термодинамические характеристики для малоизученных экспериментально силицидов марганца, а также при температурах, отличающихся от стандартной.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рипан, Р. Неорганическая химия. Химия металлов: в 2 т. / Рэду Рипан, Иосиф Четяну; пер. с румын. М.: Мир, 1972. Т. 2. 871 с.
- [2] Гельд, П.В. Силициды переходных металлов четвертого периода / П.В. Гельд, Ф.А. Сидоренко. М.: Metallurgia, 1971. 582 с.
- [3] Рябухин, А.Г. Теплоемкость кристаллических оксидов: монография / А.Г. Рябухин, М.А. Стенников. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2004. 84 с.
- [4] Рябухин, А.Г. Математические модели расчета термических констант / А.Г. Рябухин // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2007. Вып. 1 (35). С. 24–36.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ С НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ГЗК-111 И ЕГО ПРЕДПОЛАГАЕМОГО МЕТАБОЛИТА В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ

Подолько А.Д., Бочков П.О., Колыванов Г.Б., Жердев В.П.

ФГБНУ «НИИ фармакологии имени В.В. Закусова», Москва, Россия
chulovskaya.a.l@gmail.com

В ФГБНУ «НИИ фармакологии имени В.В. Закусова» синтезирован этиловый эфир N-фенилацетил-глицил-L-пролина (соединение ГЗК-111), который в организме предположительно метаболизируется в нейропептид цикло-L-пролилглицин [1], обладающий ноотропной [2], нейропротекторной [3], антигипоксической [4] и анксиолитической [5] активностями. Основой фармакокинетических исследований, проводимых на доклиническом этапе создания нового лекарственного препарата, является разработка методики количественного определения целевых соединений. При этом, наряду с физико-химическими свойствами изучаемых соединений, важными факторами, определяющими выбор конкретного аналитического метода, являются его чувствительность и селективность. С этой точки зрения, одним из наиболее востребованных в настоящее время методов, используемых при разработке методик количественного определения новых лекарственных препаратов в различных биологических субстратах, является совмещенный метод высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией (ВЭЖХ-МС). Целью настоящей работы являлась разработка методики количественного определения соединения ГЗК-111 и соединения цикло-L-пролилглицина с использованием метода ВЭЖХ-МС.

Первоначально была проведена оптимизация масс-спектрометрических условий определения исследуемых соединений, подобрана оптимальная хроматографическая колонка, а также состав компонентов подвижной фазы и режим градиентного элюирования, обеспечивающих в совокупности наилучшее разделение веществ. В работе использовали жидкостной хроматограф модели Agilent 1200 Series (Agilent Technologies), в состав которого входит дегазатор подвижной фазы, бинарный насос, система автоматического ввода образцов (автосамплер) и термостат хроматографических колонок. Разделение целевых соединений проводили в режиме градиентного элюирования с использованием хроматографической колонки UCT Selectra ETG 150 x 4.6 мм, диаметр пор сорбента 5 мкм. Объем вкола составил 15 мкл. Масс-спектры регистрировали в режиме изолирования молекулярных протонированных ионов с использованием масс-спектрометрического детектора Agilent 6310 Ion Trap LC/MS (тип ионная ловушка). В качестве источника положительной ионизации использовали электроспрей.

В качестве метода пробоподготовки использовали осаждение белков плазмы крови с последующим повторным извлечением целевых соединений из осадка ацетонитрилом и упариванием объединенного раствора. Степень извлечения соединений ГЗК-111 и цикло-L-пролилглицина составила 65% и 45% соответственно. Зависимость площадей хроматографических пиков целевых соединений от их концентраций в модельных растворах была линейна в диапазоне значений от 25 до 1000 нг/мл. Значение коэффициента корреляции составляло не менее 0,99.

Необходимо отметить также, что на хромато-масс-спектрограммах отсутствовали интерферирующие пики компонентов матрицы с отношением сигнал/шум превышающим 3:1.

Таким образом, разрабатываемая методика количественного определения соединения ГЗК-111 и его предполагаемого метаболита соединения цикло-L-пролилглицина является линейной и селективной и может быть использована в дальнейших доклинических фармакокинетических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гудашева Т.А., Колясникова К.Н., Кузнецова Е.А., Литвинова С.А., Золотов Н.Н., Воронина Т.А., Островская Р.У., Серединин С.Б. // Хим.-фарм. журн. 2016. Т. 50. №11. С.3 – 8.
- [2] Gudasheva T.A., Boyko S.S., Ostrovskaya R.U., Voronina T.A., Akparov V.Kh., Trofimov S.S., Rozantsev G.G., Skoldinov A.P., Zherdev V.P., Seredenin S.B. // Eur. J. Drug Metab. Ph. 1997. V. 22. No. 3 P. 245 – 252.
- [3] Поварнина П.Ю., Колясникова К.Н., Николаев С.В., Антипова Т.А., Гудашева Т.А. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2015. Т. 160. № 11. С. 600 – 603.
- [4] Колясникова К.Н., Гудашева Т.А., Назарова Г.А., Антипов П.И., Николаев С.В., Антипова Т.А., Воронина Т.А., Серединин С.Б. // Эксперим. клин. фармакол. 2012. Т. 75. № 9. С. 3 – 6.
- [5] Гудашева Т.А., Константинопольский М.А., Островская Р.У., Серединин С.Б. // Бюл. эксперим. биологии и медицины. 2001. Т. 131. № 5. С. 547 – 550

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕДИ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА

*Саргисян С.А.¹, Маргарян К.С.², Саргсян Т.С.², Хизанцян К.М.¹,
Агаджанян И.Г.¹, Саркисян А.С.²*

¹Национальный политехнический университет Армении, Ереван, Армения

²Ереванский Государственный Медицинский Университет им. Гераци, Ереван, Армения
artsar86@mail.ru

В настоящей работе мы попытались формировать медьсодержащие наноконпозиты и наноконпозитные покрытия на чистом железе и стали методом контактного обмена металлов [1-3].

Необходимым условием получения эффективной редок-с (Me^{n+} -ROOR) системы инициирования полимеризации является использование металлической фазы элемента, способного обмениваться с ионами металлов в растворе.

В качестве полимерной матрицы для медьсодержащих наноконпозитов использовали сополимер 1-винил-1,2,4-триазола (ВТ) и N-винилпирролидона (ВП).

При погружении в раствор чистой железной пластинки в раствор смеси мономеров, соли активитотра ($CuCl_2 \cdot 2HO_2$) и персульфата калия в течение 1-1.5 часа при 20-25°C приводит к образованию покрытия лилово-коричневого цвета.

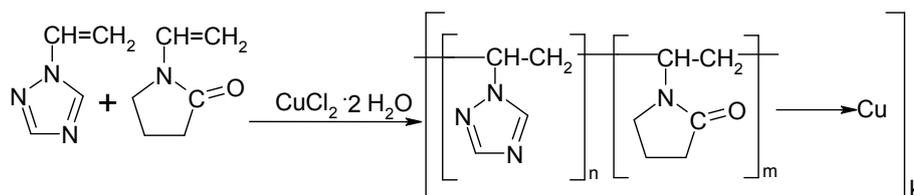
При контактном обмене металлов одновременно с выделением тонкодисперсной металлической фазы формируются полимерные макромолекулы, которые равномерно обволакивают частицы металла, образуя агрегаты металлполимер, приводящие к получению прочно сцепленных с поверхностью материала подложки металлсодержащих наноконпозитных покрытий НП.

В ИК спектрах НП появляются полосы характерные для исходных сополимеров ВТ-ВП с максимумом и при 1510, 1436, 1396, 1279 cm^{-1} относящихся к колебаниям $C=N$, $C-N$ и N-триазольного кольца, а также полосы поглощения при 1626 и 1660 cm^{-1} , характерные для карбонильной группы ВП.

На рентгеновских дифрактограммах НП дифференцируются аморфное гало полимерной составляющей и интенсивные рефлексы наночастиц меди, идентифицированных путем сопоставления значений полученных межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонами (рис. 1). Средний размер металлических частиц, оцененные по формуле Дебая-Шерера составляет 40-65 нм.

Полученные в работе данные свидетельствуют о том что образуется наноконпозит следующего строения.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что сополимер TP-ВП имеет рыхлую, объёмную поверхностную структуру.



Морфология поверхности полимерного нанокompозита с наночастицами меди в значительной степени меняется: она имеет более развитую пористую структуру, с множеством каналов, диаметр которых составляет от 5 до 20 мкм.

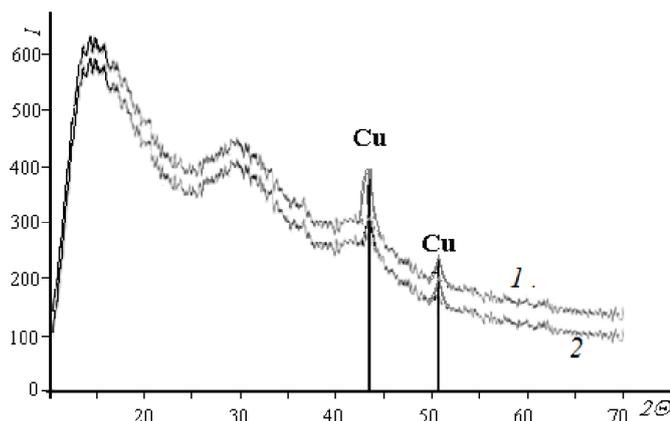


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма полимерного нанокompозитов наночастицами меди: 1 – 9,4%; 2 – 8,3%, 2θ - угол Брегга (град.), I – интенсивность (от. ед.)

Это может, является важной характеристикой для обеспечения транспорта реагентов в случае использования полученных нанокompозитов в качестве катализаторов различных химических реакций.

Нанокompозитные покрытия меди обладают электрической проводимостью $1,2 \cdot 10^{-9}$ – $2,1 \cdot 10^{-5}$ см·см⁻¹ превышающей на 3-6 порядков электропроводность исходного сополимера ВТ-ВП ($2,3 \cdot 10^{-12}$ См·см⁻¹).

За процессом формирования нанокompозитов с наночастицами меди, а именно процесса зародышеобразования и дальнейшего роста наночастиц металла следили методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), непосредственно в резонаторе спектрометра ЭПР. Полученные результаты указывают на то что, одним из путей образования нанокompозитов меди, проходит через стадию формирования полимерных комплексов с ионами меди, характеризующихся изотропным сигналом Cu^{2+} ($g=2.16$, $\Delta H=142$ G) в спектрах ЭПР. При дальнейшем высокотемпературном восстановлении при 215°C в течение 60...80 минут наблюдается образование нанокompозита.

В процессе восстановления наблюдается уменьшение интенсивности широкого сигнала полимерного комплекса вплоть до полного его исчезновения и одновременное появление и рост интенсивности узкого сигнала в течение 60 мин в медьсодержащих образцах [4]. Процесс нарастания интенсивности узкого сигнала довольно динамичен и сопровождается сдвигом ξ – фактора сигнала и изменением ширины линии, что может объясняется совокупностью постоянного возникновения новых малых нанокластеров, их агрегацией и последующей стабилизацией [5].

Полученные данные указывают на то, что формирование нанокompозита происходит в несколько этапов, сопровождающихся уменьшением ξ – фактора и линейным ростом интенсивности узкого сегмента. На первом этапе 10...20 минут ширина и параметр асимметрии сигнала уменьшаются, далее этот процесс замедляется и после 40-45 минут

сигнал остановится симметричным с шириной от 5 до 9 Гс. Наблюдаемые изменения могут быть объяснены формированием достаточного большого числа очень малых наночастиц одновременно с их дальнейшей стабилизацией.

Синтезированные наноконпозиты меди обладают парамагнетизмом 10^{19} - 10^{20} спин/г. ЭПР характеристики узких сигналов (асимметричный $A/B=0,7$) для медьсодержащих наноконпозитов подтверждают образование нуль-валентных металлических наночастиц в матрице сополимера ВТ-ВП.

Повышение электропроводности, по-видимому, обусловлено вкладом в общую электропроводность исследуемых образцов отдельных локальных туннельных токов, возникающих между электротуннельных токов, возникающих между электропроводящими наночастицами металлической меди, близко расположенными в диэлектрической полимерной матрицы.

Исследование термических свойств полученных НП с наночастицами меди показывают, что в температурном интервале 280-320°C менее термостабильны на 30-40 °С, чем исходный сополимер ВТ-ВП (рис. 2).

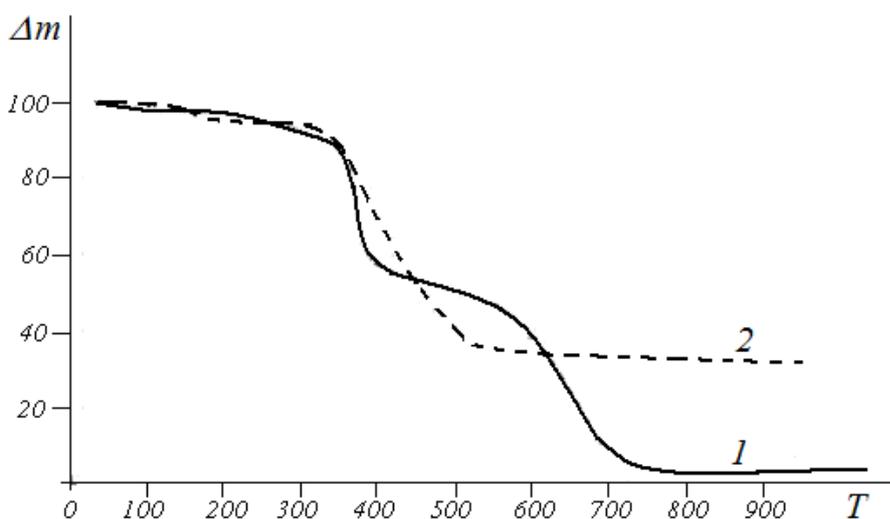


Рис. 2. Термогравиметрические кривые исходного сополимера ВТ-ВП (1) и полимерного наноконпозита с наночастицами меди (2). Δm – потеря массы %, T – температура (°C)

В интервале температур 300-530°C происходит полное разложение полимерной составляющей наноконпозитов с потерей массы ≈ 60 %. Характер термического разложения наноконпозитов значительно отличается от деструкции исходного сополимера ВТ-ВП, термодеструкция которого заканчивается при 770 °С.

Наблюдаемые изменения, вероятно, являются следствием каталитических свойств металлических наночастиц, которые проявляются в понижении энергии активации термодеструкции и окислении полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Макар О.М., Слободян З.В., Ковальчук Е.П., Бабей Ю.И. // Физико-химическая механика материалов. 1982. № 1. С. 103.
- [2] Саргисян С.А., Мирзоян А.В., Маргарян К.С. // Хим. ж. Армении. 1999. Т. 52. № 1-2. С. 130-135.
- [3] Margaryan K.S., Sargsyan S.H., Sargsyan A.S. // Russian Journal of Applied Chemistry 2016. V. 89. № 8. P. 1261-1264.
- [4] Xeo H., Bhowmik P., Schlick S. // Macromolecules. 1993. V. 26. P. 3340-3345.
- [5] Mitrikas G., Deligiannakis Y., Trapalis C., Boukos N. Kordas G. // J. Sol. Gd. Sci Technol. 1998. V. 13. P. 503-508

КВАРЦЕВЫЙ МИКРОБАЛАНС КАК ИНСТРУМЕНТ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОРФИРИНОВ

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

Метод электрохимического кварцевого микробаланса (EQCM) хорошо подходит для исследования электрополимеризации [1-3] и изучения окислительно-восстановительных свойств проводящих систем. Колеблющийся кристалл кварца работает как электрод-преобразователь, который переводит механические колебания в электрические. В простейшем случае механические колебания - это поверхностная масса. Наличие этой поверхностной массовой нагрузки вызывает уменьшение резонансной частоты кристалла кварца. Этот метод позволяет регистрировать изменение массы рабочего электрода одновременно с проведением электрохимических измерений.

Влияние параметров электролиза на электрополимеризацию 5,10,15,20-тетракис(4-гидроксифенил)порфина рассмотрено на примере получения пленок в двух режимах: в потенциостатическом (при потенциале +2 В) и в потенциодинамическом (ЦВА со скоростью развертки потенциала 20 мВ/с) и с использованием двух фоновых солей: ТВАР и ТВАНФР. Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата SP-150, фирмы (Bio-Logic Science Instruments, France) и кварцевого микробаланса QCM922A (SEIKO EG & G, Japan). Для электроосаждения полипорфириновых пленок использовали кварцевые электроды-резонаторы, покрытые платиной.

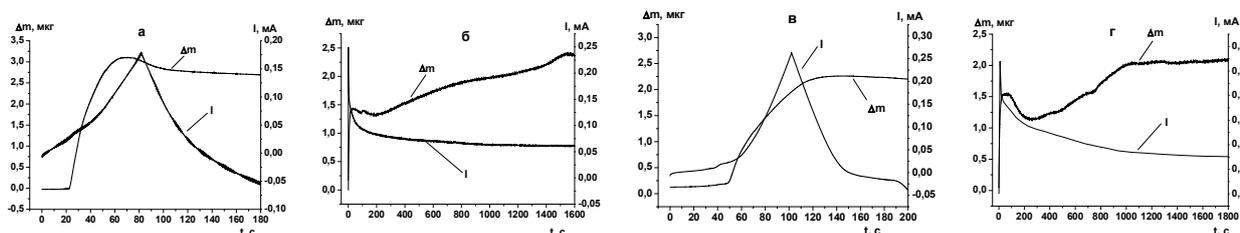


Рис. 1. Осаждение пленки из этанола с ТВАР: а – потенциодинамический режим (1-ый цикл), б - потенциостатический режим (+2 В); осаждение пленки из этанола с ТВАНФР: в - потенциодинамический режим (1-ый цикл), г - потенциостатический режим (+2 В).

Установлено, что наиболее эффективный прирост массы пленки происходит на чистой поверхности электрода, нарастание цепи полимера затруднено, о чем свидетельствует отсутствие роста массы с течением времени. Эффективность электроосаждения несколько больше в потенциодинамическом режиме, при этом пленка образуется более рыхлая. Фоновый электролит не оказывает существенного влияния на процесс электроосаждения. Отсутствие пиков на ЦВА, полученных на Pt электродах, говорит о том, что материал электрода оказывает существенное влияние на процесс осаждения и еще раз подтверждает предположение о том, что пленка образуется только на чистой поверхности электрода, а рост цепи полимера не происходит.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Bund A., Neudeck S. J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. P. 17845-17850.
- [2] Skompska M. Electrochim. Acta. 2000. V. 45. P. 3841-3850.
- [3] Wurm D. B., Kim Y.-T. Langmuir. 2000. V. 16. P. 4533-4538.

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

ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНКА И ОЛОВА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ

Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Камышева К.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
ruslanfelix@yandex.ru

Для защиты черных металлов от коррозии традиционно применяются гальванические покрытия изделий цинком, кадмием, оловом. При этом введение в состав антикоррозионных покрытий металлов подгруппы железа (железо, кобальт, никель) позволяет существенно увеличить срок их защитного действия против коррозии. В настоящей работе исследованы процессы электролитического осаждения цинка, олова, никеля и кобальта, и разработан ряд комплексных электролитов на основе оксалата аммония для получения двойных сплавов Zn-Ni, Zn-Co, Sn-Ni и Sn-Co.

С целью определения оптимальных концентрационных условий электроосаждения выполнено моделирование ионных равновесий в системах $M_1^{2+}-M_2^{2+}-C_2O_4^{2-}-NH_3-F^-Cl^-SO_4^{2-}$ (где $M_1 = Zn, Sn$ и $M_2 = Ni, Co$), и выбраны соотношения исходных компонентов, обеспечивающие стабильность рабочих электролитов в широких областях значений pH. При экспериментальном исследовании процессов электроосаждения сплавов цинк-никель, цинк-кобальт, олово-никель, олово-кобальт 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, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $SnSO_4$ – от 0 до 20 г/л, $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ – от 0 до 120 г/л, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 50 г/л, $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ – от 0 до 55 г/л, $ZnCl_2$ – от 0 до 60 г/л, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ – от 0 до 45 г/л, NH_4F – от 0 до 60 г/л, NH_4Cl – от 0 до 200 г/л, $NaCl$ – от 0 до 5 г/л, KCl – от 0 до 10 г/л. Диапазон температуры составлял от 18 до 60°C.

Результаты выполненных исследований показывают, что разработанные электролиты характеризуются высокой поляризуемостью в рабочем интервале плотностей тока от 0.5 до 3.0 А/дм², которая наряду с высокой поляризацией, способствует образованию мелкокристаллических осадков. Введение в состав электролита оксалата аммония значительно повышает равномерность осаждаемых сплавов цинк-никель, цинк-кобальт, олово-никель, олово-кобальт и позволяет получить покрытия с лучшими декоративными и механическими свойствами, чем при использовании традиционно используемых безоксалатных электролитов. При этом введение в состав электролитов оксалата аммония способствует снижению скорости коррозии покрытий Zn-Ni и Zn-Co при сохранении ими анодного характера защиты стали, а также снижение экологической нагрузки на очистку сточных вод за счёт уменьшения токсичности и концентрации компонентов. Использование растворов оксалата аммония для осаждения Sn-Ni и Sn-Co покрытий также приводит к увеличению микротвердости и коррозионной устойчивости осаждаемых покрытий за счёт значительного снижения количества пор в структуре электролитического сплава. Кроме того, разработанные электролиты обладают высокой рассеивающей способностью, которая даёт возможность нанесения защитных покрытий на сложнопрофильные изделия.

Работа выполнена в рамках НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ИГХТУ в соответствии с государственным заданием (базовая часть), проект 4.7104.2017/8.9. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

CONTENTS

PLENARY SESSION ПЛЕНАРНАЯ СЕССИЯ

PR-1	Колзунова Л.Г. ВОЗМОЖНОСТИ БАРОМЕМБРАННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ, ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ И ОЧИСТКИ ЭКСТРАКТОВ АРАБИНОГАЛАКТАНА	5
PR-2	Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОВ	8
PR-3	Савин В.В., Савина Л.А., Чайка В.А., Медведская П.Н., Нарикович А.С., Каликулов А.М. ИССЛЕДОВАНИЯ ЛАЗЕРНО-СВАРНОГО ШВА ТРУБ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ	9

ORAL SESSION УСТНАЯ СЕССИЯ

O-1	Buyakov A.S., Tkachev D.A. , Martyshina I.P. , Mirovoy Yu.A. ZIRCONIA COMPOSITE FRACTURE TOUGHNESS INCREASING BY ORGANIZING A DISSIPATIVE STRUCTURE	12
O-2	Dolinina E.S., Akimsheva E.Yu. NEW LIPOIC ACID-SILICA COMPOSITES: EFFECTS OF SYNTHESIS CONDITIONS AND SURFACE CHEMISTRY OF SILICA MATRIX ON INTERACTIONS BETWEEN THE DRUG AND SILICA	13
O-3	Kuriganova A.B., Faddeev N.A., Leontyev I.N., Smirnova N.V. NEW ELECTROCHEMICAL APPROACH FOR THE SYNTHESIS OF Pd- PdO/C ELECTROCATALYST AND APPLICATION TO FORMIC ACID ELECTROOXIDATION	14
O-4	Mirovoy Yu.A. , Dedova E.S., Burlachenko A.G., Buyakov A.S. , Buyakova S.P. MACRO-DEFECTS SELF-HEALING KINETICS IN HETEROMODULE CERAMIC COMPOSITES	16
O-5	Mirovoy Yu.A., Burlachenko A.G., Derkach E.A., Buyakova S.P., Kulkov S.N. INFLUENCE OF THERMAL SHOCK EFFECTS ON THE STRUCTURAL- PHASE STATE OF CERAMICS BASED ON ZrO ₂	17
O-6	Mitar Lutovac, Stojan Srbinovski THE NEED FOR CHANGING THE OPERATING RULES OF THE EXISTING HYDRO SYSTEMS IN THE AREA OF WATER SUPPLY AND DRAINAGE OF URBAN WASTE WATER	18
O-7	Nistratov A.V., Klushin V.N., Rodina D.A. WATER PURIFICATION FROM PETROLEUM AND ENGINE OIL BY CARBON ADSORBENTS FROM SECONDARY RAW MATERIALS	27
O-8	Rezvanova A.E. , Varabashko M.S., Ponomarev A.N. THE STRENGTH CHARACTERISTICS OF THE COMPOSITE CERAMIC "HYDROXOAPATITE - MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES"	29
O-9	Sonja Ketin, Mitar Lutovac FUTURE OF TECHNOLOGY OF POLYMERIZATION PRODUCTION (POLYPROPYLENE)	31

	Suyasova M.V., Sedov V.P., Kuklin A.I. , Kuzyma O. A., Tropin T .V., GaramusV.M.	37
	FEATURES OF FULLERENOLS AND ENDOFULLERENOLS SELF-ASSEMBLY IN AQUEOUS SOLUTIONS	
О-10	Акимшева Е. Ю., Власенкова М.И., Долинина Е.С. СИНТЕЗ И ОЦЕНКА ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИТОВ АЦИКЛОВИРА С КОЛЛОИДНЫМ ДИОКСИДОМ КРЕМНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОВОЙ ЛЕКАРСТВЕННОЙ ФОРМЫ С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ВЫСВОБОЖДЕНИЕМ	38
О-11	Белова В.С., Носков А.В., Балмасов А.В., Прияткин Г.М. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ	40
О-12	Белослудцева А.А., Бобенко Н.Г, Пономарев А.Н., Баркалов Л.Д. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО ДВУХСЛОЙНОГО АВ ГРАФЕНА С ЛОКАЛЬНЫМ БЛИЖНИМ ПОРЯДКОМ	41
О-13	Бобенко Н.Г., Белослудцева А.А., Баркалов Л.Д. АНОМАЛИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ В ДВУХСЛОЙНОМ АВ ГРАФЕНЕ	43
О-14	Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Милович Ф.О., Табачкова Н.Ю., Числов А.С. ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ФАЗОВУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	45
О-15	Васильева М.С., Руднев В.С., Сергеева К.А. ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, МОРФОЛОГИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ Ti/TiO ₂ -WO ₃ -MWO ₄ (M-Fe, Cu, Ni, Mn, Zn)	47
О-16	Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Шамилов Р.Р., Воронкова В.А., Суханов А.А. ЛАНТАНОИДСОДЕРЖАЩИЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ КАК НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	49
О-17	Голованова О.А., Фадеева Т. В. СИНТЕЗ ГРАНУЛИРОВАННОГО ГИДРОКСИЛАПАТИТА И БРУШИТА В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ ХИТОЗАНА	50
О-18	Голованова О.А., Цыганова А.А. СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ	53
О-19	Грачева Ю.А., Берсенева Д.А. , Милаева Е.Р. ОЛОВОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ С ФРАГМЕНТАМИ ЖЕЛЧНЫХ КИСЛОТ КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИПРОЛИФЕРАТИВНЫЕ СРЕДСТВА	56
О-20	Дедова Е.С., Бурлаченко А.Г., Мировой Ю.А., Буяков А.С., Буякова С.П. ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА САМОЗАЛЕЧИВАНИЕ ДЕФЕКТОВ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ ZrB ₂	58
О-21	Дубкова Я.А., Шульц Н.А., Промахов В.В. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ СИСТЕМЫ (NI-TI)-TiB ₂ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ.	60
О-22	Князев А.А., Крупин А.С., Карякин М.Е., Галяметдинов Ю.Г. АНИЗОМЕТРИЧНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	63

О-23	Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРОВАННОГО СУПЕРОКСИД АНИОН-РАДИКАЛОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИФЕНИЛПОРФИРИНОВ ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПЛЕНОК	64
О-24	Малахов С.Н., Чвалун С.Н. ПОЛУЧЕНИЕ СМЕСЕВЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ РАСПЛАВОВ ПОЛИМЕРОВ	65
О-25	Малахова Ю.Н., Ступников А.А., Кадина Ю.А., Кузнецов Н.М. ЛИНЕЙНЫЕ СИЛОКСАНЫ В ЛЕНГМЮРОВСКИХ СЛОЯХ: ФОРМИРОВАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ И РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	66
О-26	Осипова В.П., Грачева Ю.А., Телекова Л.Р. , Половинкина М.А., Берберова Н.Т. ОЦЕНКА ЦИТОТОКСИЧЕСКОГО И АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ СЕРАОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	69
О-27	Парфенюк В.И. , Кузьмин С.М. Тесакова М.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(р-ГИДРОКСИФЕНИЛ)ПОРФИНА МЕТОДОМ МОТТА-ШОТТКИ	71
О-28	Парфенюк Е.В., Долинина Е.С. ГИДРОГЕЛИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ КОСМЕТОЛОГИИ И МЕДИЦИНЫ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	73
О-29	Петрушина М.Ю., Рубан Н.В., Кирилович А.К., Топчиян П.А. ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ СИСТЕМЫ $ZrW_2\text{-}XMOXO_8$ ($0 \leq X \leq 2$)	74
О-30	Половинкина М.А., Осипова В.П., Великородов А.В., Берберова Н.Т. ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЕНОЛА	77
О-31	Пономарев А.Н. , Корусенко П.М. , Несов С.Н. , Бобенко Н.Г. , Егорушкин В.Е. , Мельникова Н.В. ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПРИМЕСЯМИ И ДЕФЕКТАМИ	80
О-32	Румянцева Н.П., Балмасов А.В. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПАССИВИРУЮЩЕГО РАСТВОРА НА КОРРОЗИЮ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ	82
О-33	Савина Л.А., Осадчий В.А., Савин В.В., Осадчий А.В. БАЗА ДАННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И ЖАРОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ	83
О-34	Сафонов В.А., Чоба М.А., Долов М.С., Маликин Д.О. СТРОЕНИЕ ЗАРЯЖЕННЫХ МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦ НА ОБНОВЛЯЕМОМ ГРАФИТОВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ПРОПИЛЕНКАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ	86
О-35	Селиванова Н.М., Галяметдинов Ю.Г. ЛИОТРОПНЫЕ ЛАНТАНИДОМЕЗОГЕНЫ - ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЯГКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ И БИОМЕДИЦИНЫ	89
О-36	Смирнова Н.В., Клушин В.А., Чернышева Д.В., Чижикова А.А.	90

	ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА В ЭФФЕКТИВНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ	
О-37	Тесакова М.В., Парфенюк В.И. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИМИ СВОЙСТВАМИ ПОЛИ-5,10,15,20-ТЕТРАКИС(p-АМИНОФЕНИЛ)ПОРФИНА	91
О-38	Филимонова Ю.А., Кузьмин С.М., Чуловская С.А., Парфенюк В.И. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КВАРЦЕВОГО МИКРОБАЛАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИПОРФИРИНОВЫХ ПЛЕНОК	94
О-39	Числов А.С., Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Милович Ф.О., Табачкова Н.Ю. ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ $ZrO_2-Sc_2O_3$ ЛЕГИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ИТТРИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ	95
О-40	Щитовская Е.В., Колзунова Л.Г., Карпенко М.А., Родзик И.Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ПОЛИМЕТИЛОЛАКРИЛАМИДНОЙ МАТРИЦЕ	97

**POSTER SESSION
СТЕНДОВАЯ СЕССИЯ**

P-1	Abildina A.K., Argimbayeva A.M., Kurbatov A.P. ELECTROCHEMICAL INTERCALATION OF MAGNESIUM FROM NON-AQUEOUS SOLUTIONS	100
P-2	Filippova E.O., Ivanova N.M. CREATION OF THIN POLYLACTIC ACID FILMS AS A CORNEAL IMPLANT AND ITS PROPERTIES	101
P-3	Filippova E.O., Ivanova N.M. CORNEA CHANGING AFTER POLYLACTIC ACID FILMS IMPLANTATION IN VIVO EXPERIMENT	103
P-4	Makrushin N.A., Hartmann V.L., Dulnev A.V., Zamuruev A.V., Golubina E.N., Kizim N.F., Ermakov A.I. ELECTRONIC SPECTRA OF IMPREGNATING SOLUTIONS FOR THE PRODUCTION OF METHANE REFORMING CATALYSTS WITH ADDITIVES OF SOME ORGANIC SUBSTANCES	105
P-5	Makrushin N.A., Hartmann V.L., Zamuruev A.V., Dulnev A.V., Golubina E.N., Kizim N.F. EFFECT OF THE NATURE OF SOME ORGANIC SUBSTANCES ON THE PROPERTIES OF ELECTROLYTES	107
P-6	Александрова О.А., Добрыдnev С.В. ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНО-НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОГО ЦЕМЕНТА	110
P-7	Андреева И.А., Фам Ч.А., Дулов Е.Н. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАЛИБРОВКИ СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ ДОЗИМЕТРОВ В GEANT4	112
P-8	Бахытжан Е.Г., Есалы Н., Аргимбаева А.М., Рахымбай Г.С. ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СОПОЛИМЕРА ПОЛИПИРРОЛ О-АНИЗИДИН НА МЯГКОЙ СТАЛИ	113
P-9	Беликов М.Л., Седнева Т.А. ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ ИЛИ МАРГАНЦЕМ	114

P-10	Беликов М.Л., Седнева Т.А. АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ ИЛИ ВОЛЬФРАМОМ	117
P-11	Бобыкина В.В., Груба О.Н. МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЁТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОКСИДОВ ТИТАНА ПРИ СТАНДАРТНЫХ УСЛОВИЯХ	120
P-12	Егоров А.И. МЕТАЛЛИЗАЦИЯ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ОГНЕУПОРНОЙ ЗАЩИТЫ АППАРАТА-УТИЛИЗАТОРА, ПОСРЕДСТВОМ КОРРЕКЦИИ СОЛЕВОГО СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД В УСЛОВИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ	123
P-13	Егоров А.И. РЕЦИКЛИНГ В УСЛОВИЯХ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ РОССИИ, КАК ПЕРВЫЕ ШАГИ К «ЭКОНОМИКЕ ЗАМКНУТОГО ЦИКЛА»	127
P-14	Иванова А.Т., Дулов Е.Н. ПОСТАНОВКА ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ ПО ПРИНЦИПУ РАБОТЫ ПОЗИТРОННО-ЭМИССИОННОЙ ТОМОГРАФИИ	131
P-15	Иванова О.В., Хоришко Б.А., Балмасов А.В., Немов В.А. ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАГНЕТИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА	131
P-16	Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ В МЕЖФАЗНОМ СЛОЕ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ	133
P-17	Коляда М.Н. , Берберова Н.Т. ВЛИЯНИЕ ДИФЕНИЛОЛОВОДИХЛОРИДА НА УРОВЕНЬ ПЕРОКСИДАЦИИ ЛИПИДОВ СПЕРМЫ РУССКОГО ОСЕТРА И БЕЛОРЫБИЦЫ	134
P-18	Коляда М.Н., Осипова В.П., Берберова Н.Т. ВЛИЯНИЕ ТРИФЕНИЛОЛОВОХЛОРИДА НА УРОВЕНЬ ПЕРОКСИДАЦИИ ЛИПИДОВ НАТИВНОЙ И КРИОКОНСЕРВИРОВАННОЙ СПЕРМЫ РУССКОГО ОСЕТРА	136
P-19	Мулюкова Э.И., Груба О.Н. МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СИЛИЦИДОВ МАРГАНЦА	138
P-20	Подолько А.Л, Бочков П.О., Кольванов Г.Б., Жердев В.П. РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЯ С НЕЙРОПРОТЕКТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ГЗК-111 И ЕГО ПРЕДПОЛАГАЕМОГО МЕТАБОЛИТА В БИОЛОГИЧЕСКОМ МАТЕРИАЛЕ	141
P-21	Саргисян С.А. , Маргарян К.С. , Саргсян Т.С. , Хизанцян К.М. Агаджанян И.Г., Саркисян А.С. СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ МЕДИ НА ОСНОВЕ 1-ВИНИЛ-1,2,4- ТРИАЗОЛА И N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА	142
P-22	Тесакова М.В., Парфенюк В.И. КВАРЦЕВЫЙ МИКРОБАЛАНС КАК ИНСТРУМЕНТ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОРФИРИНОВ	145
P-23	Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Камышева К.А. ОКСАЛАТНО-АММОНИЙНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ СПЛАВОВ ЦИНКА И ОЛОВА С НИКЕЛЕМ И КОБАЛЬТОМ	146

**«Новые функциональные материалы и высокие
технологии»**

**VII Международная научная конференция
(NFMHT-2019)**

**23-27 сентября 2019
Тиват, Черногория**

Тезисы докладов

7th International Conference

**«New Functional Materials
and High Technology»
(NFMHT-2019)**

**23-27 September 2019
Tivat, Montenegro**

Abstracts

ISBN 978-5-905-364-16-7

ISBN 978-5-905364-16-7

