



Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»



Инновационные материалы и технологии – 2023

СБОРНИК ЗАОЧНЫХ ДОКЛАДОВ
Международной научно-технической конференции
молодых ученых

г. Минск, Республика Беларусь 21-23 марта 2023 г.



IMT-2023

International Scientific and Technical Conference
of Young Scientists

CORRESPONDENCE REPORTS

Innovation Materials and Technologies

March 21-23, 2023

Minsk, Republic of Belarus

УДК 001.895

Инновационные материалы и технологии: сборник заочных докладов Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 21–23 марта 2023 г. – Минск: БГТУ, 2023. – 260 с.

Сборник составлен по материалам заочных докладов международной научно-технической конференции молодых ученых. В представленных материалах отражены современные тенденции синтеза и исследования новых неорганических веществ и материалов, наноматериалов, электрохимических процессов, методы и средства химического анализа, контроля и исследования веществ и материалов.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами в области синтеза новых веществ и материалов, электрохимических процессов, разработки методов химического анализа и контроля, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Редакционная коллегия:

Главный редактор

Члены редколлегии:

ректор, д-р техн. наук, проф. И.В. Войтов

почетный ректор, канд. хим. наук, проф.

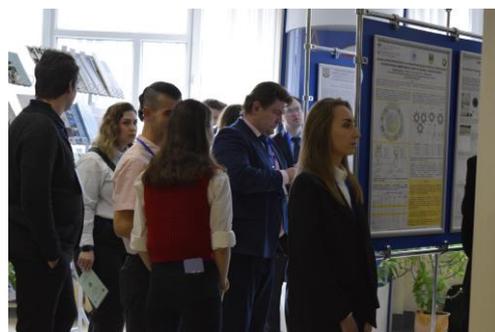
И.М. Жарский

зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим.

наук, доц. А.А. Черник

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2023

Международная научно-техническая конференция молодых ученых «ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ – 2023»



ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ:

Председатель

ВОЙТОВ И.В. – ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

Заместители председателя:

ЖАРСКИЙ И.М. – Почетный ректор Белорусского государственного технологического университета, профессор

ЧЕРНИК А.А. – зав. кафедрой Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ, канд. хим. наук, доцент

Члены оргкомитета

Агафонов Д.В. – канд. техн. наук, доцент, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург, РФ;

Алисиёнок О.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Балмасов А.В. – д-р техн. наук, профессор, ИГХТУ, Иваново, РФ;

Богомазова Н.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Дормешкин О.Б. – директор МИАЦТТ БГТУ, д-р техн. наук, профессор;

Жилинский В.В. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Зайков Ю.П. – д-р хим. наук, профессор, ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, РФ;

Константинов В.М. – зав. кафедрой материалы в машиностроении БНТУ, д-р техн. наук, профессор;

Курило И.И. – зав. кафедрой физической, коллоидной и аналитической химии БГТУ, канд. хим. наук, доцент;

Кубрак П.Б. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Матыс В.Г. – канд. хим. наук, доцент кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Мацукевич И.В. – зав. лабораторией магниевых соединений ИОНХ НАН Беларуси, канд. хим. наук;

Мурашкевич А.Н. – д-р техн. наук, профессор кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Останина Т.Н. – д-р хим. наук, профессор, УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», Екатеринбург, РФ;

Стрельцов Е.А. – зав. кафедрой электрохимии БГУ, д-р хим. наук, профессор;

Шилова О.А. – д-р. хим. наук, профессор ИХС РАН, Санкт-Петербург, РФ.

Пянко А.В. – ассист. кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ;

Черник Е.О. – начальник отдела ОНТМ, НИ и НИРС БГТУ.

А.И. Белоусов, В.С. Карпов, Д.А. Кобылко, Е.В. Ченцова
СГТУ им. Гагарина Ю.А. (г. Саратов, Россия)

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА ЖЕЛЕЗНЕНИЕ В КИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Электролитическое железнение имеет ряд преимуществ перед другими методами нанесения покрытий, таких как уменьшенное энергопотребление, в сравнении с металлургическим методом, возможность плавно регулировать условия электроосаждения, сравнительно высокая скорость образования покрытия, равномерная толщина и высокий уровень плотности покрытия, низкая пористость, возможность использовать железнение для обработки деталей со сложными формами [1,2].

К направлениям совершенствования технологии железнения относится модифицирование растворов. В гальванотехнике сохраняется тенденция к расширению применения органических добавок [2,3]. Например, введение в растворы железнения органических веществ связано со стабилизацией ими электролита – они предотвращают окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} , тем самым снижая затраты потребляемой энергии на восстановление ферри-ионов до двухвалентного состояния и уменьшая включение водорода в покрытие [2]. Целью работы было исследовать влияние аминокислотной и лимонной кислот на железнение в кислом растворе.

Железнение проводили на стальной подложке рабочей площадью 6 см^2 с помощью потенциостата Р-30 в гальваностатическом режиме электролиза. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовали сталь ГОСТ 503-81. Осаждение проводили в кислых хлоридно-сульфатных растворах, величину рН контролировали лабораторным иономером И-160МП. Величины потенциалов приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ех.с.э. = 0,222 В относительно н.в.э.). Выход по току определяли гравиметрическим методом с использованием весов Pioneer РА64С с точностью $\pm 0,0001$ г. Для изучения морфологии применяли микроскоп Minimed XSZ-21.

Режим осаждения и состав электролита непосредственно оказывают влияние на гальваностатические кривые: поляризация процесса железнения возрастает при повышении тока электролиза и введении в состав раствора добавок аминокислотной и лимонной кислот (рис.1). Органические кислоты обладают способностью адсорбироваться на поверхности электрода. Разряд ионов металлов на подложке может

проходить из соединений с органическими кислотами [2,3], что объясняет смещение потенциала кривых осаждения в отрицательную область значений. Аминоуксусная кислота известна как комплексообразователь [4]. Наиболее высокая поляризация в растворах с $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, повышение этой величины при увеличении содержания аминокислоты может свидетельствовать о химической стадии разряда ионов железа на электроде.

На начальных участках гальваностатических кривых отмечаются минимумы, отвечающие перенапряжению кристаллизации $\eta_{\text{кр}}$ (рис.1). В растворах разного состава при достижении сопоставимых потенциалов осаждения железа величины $\eta_{\text{кр}}$ сравнимы в пределах ± 2 мВ (таблица). При повышении тока значение $\eta_{\text{кр}}$ снижается за исключением раствора с 0,25 моль/л $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Кислая среда растворов осаждения ($\text{pH} = 2,76 \pm 0,1$) обуславливает важную роль реакции выделения водорода в процессе железнения. Эффективность электролиза при низких токах составляет 3-15 % (таблица). Гальванические осадки формируются темными вследствие включения гидроксидов в структуру покрытия (рис.2). С повышением тока электролиза возрастает выход по току образцов, при верхнем пределе исследованного диапазона тока формируются светлые блестящие покрытия.

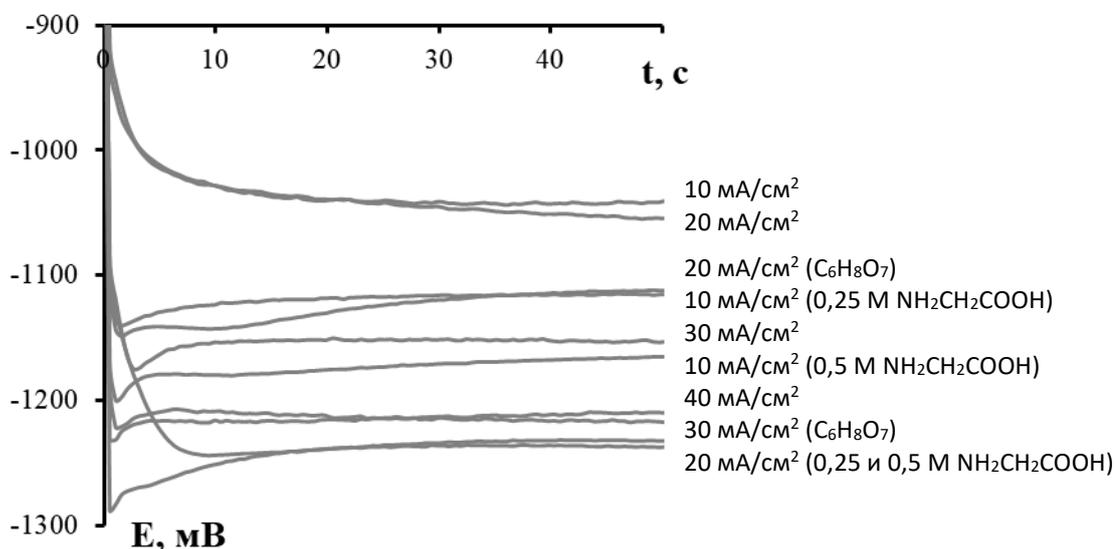


Рисунок 1 – Влияние состава раствора и режима электролиза на E, t-кривые осаждения железа

Сорбцию лимонной кислоты на электроде подтверждают данные гравиметрического и микроструктурного исследований. При сопоставимых потенциалах формирования выход по току образцов снижается при введении добавки в электролит. Формируется черное матовое покрытие вследствие включения лимонной кислоты в состав

осадка (рис. 2). При повышении тока покрытие образуется неоднородное, хрупкое из-за нарушения однородности приэлектродного слоя выделяющимся водородом.

Таблица – Влияние условий электролиза на выход по току (ВТ) и перенапряжение кристаллизации ($\eta_{кр}$) железного покрытия

Состав раствора, моль/л	ток, мА/см ²	ВТ, %	$\eta_{кр}$, мВ
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0	10	2,7	57
	20	15,5	9
	30	51	24
	40	69	14
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0; NH ₂ CH ₂ COOH – 0,25	10	82	31
	20	93	55
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0; NH ₂ CH ₂ COOH – 0,50	10	85	21
	20	88	12
FeSO ₄ ·7H ₂ O – 1,0; KCl – 1,0; C ₆ H ₈ O ₇ – 0,25	20	29	23
	30	62	15

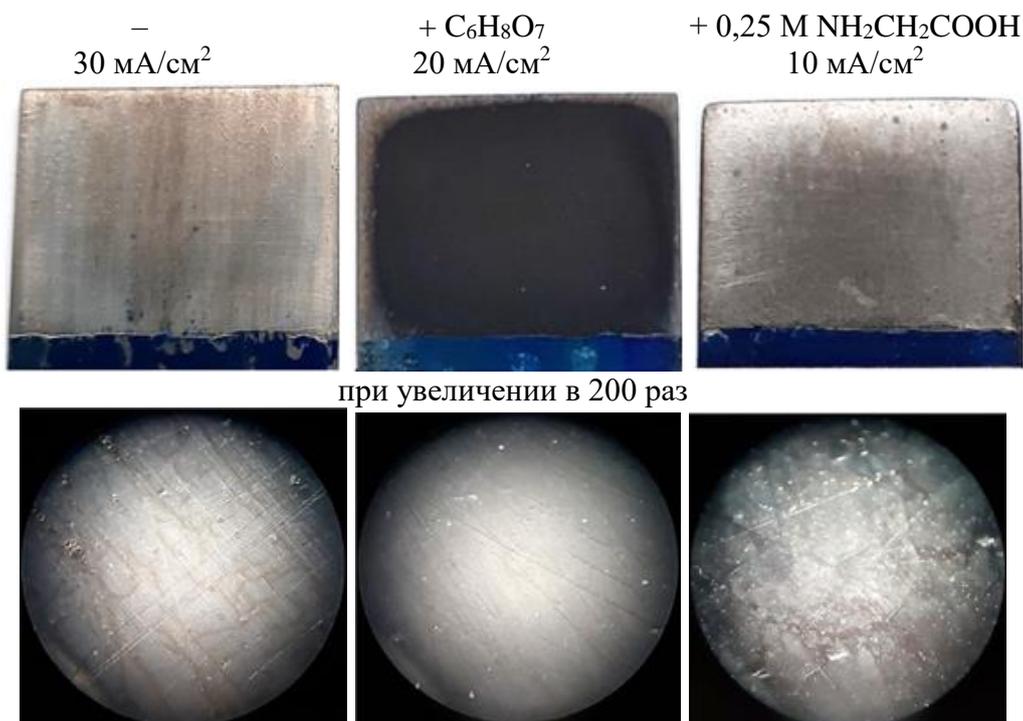


Рисунок 2 – Влияние состава раствора железнения на морфологию железных покрытий, осажденных при потенциале -1125 ± 15 мВ

Аминоксусная кислота помимо комплексообразующего также оказывает буферное действие на величину рН приэлектродного слоя раствора [5]. Выход по току повышается до 88 ± 6 %.

Более однородные с удовлетворительной адгезией покрытия формируются при токе 10 мА/см². При повышении тока образуются осадки с высокими внутренними напряжениями вследствие сорбции

водорода. При потенциалах отрицательнее -1200 мВ, видимо, процессы сорбции органических добавок оказывают меньшее влияние на кинетику осаждения железа по сравнению с химической и диффузионной стадиями. С учетом также наводороживания осадков и низкой скоростью восстановления ионов железа при потенциалах положительнее -1100 мВ рекомендуется проводить железнение при потенциалах поляризации электрода -1100...-1150 мВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Искендерли, И.Н. Исследование стабильности твердости покрытий получаемой методом железнения / И.Н. Искендерли, В.А. Нариманов, И.С. Кулиев // Евразийский союз ученых. – 2015. – Т.16, №7-2. – С. 121-123.
2. Бобанова, Ж.И. Электроосаждение железа из электролитов, содержащих органические добавки / Ж.И. Бобанова, О.А. Болога, Н.В. Гэрбэлэу // Электронная обработка материалов. – 2005. – № 5. – С. 10–19.
3. Шеханов, Р.Ф. Влияние ПАВ на электроосаждение сплава Sn-Ni из оксалатных растворов / Р.Ф. Шеханов, С.М. Кузьмин, А.В. Балмасов, С.Н. Гридчин // Электрохимия. – 2017. – Т. 53, № 11. – С. 1442-1449.
4. Berezin, N.B. Complexation in the system zinc (II)-chrome (III)-glycine-water / N.B. Berezin, V.V. Chevela, Zh.V. Mezhevich, V.Yu. Ivanova // Химия и химическая технология. – 2021. – Т.64, № 11. – С. 44-49.
5. Петрушова, О.Ю. Электроосаждение сплава никель-фосфор из сульфатно-глицинатно-хлоридных электролитов / О.Ю. Петрушова, Т.Е. Цупак // Гальванотехника и обработка поверхности. – 2014. – Т.22, № 1. – С.16-23.

^{1,2} Н.Н. Жуманазар, ^{1,2} И.В. Корольков,
^{1,2} А.Б. Есжанов, ^{1,2} М.В. Здоровец

¹Институт ядерной физики, (г. Алматы, Казахстан);

²Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева,
(г. Астана, Казахстан)

МОДИФИКАЦИЯ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПРИВИВОЧНОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ИОНОВ Pb²⁺ И Cd²⁺

Тяжелые металлы, в том числе свинец и кадмий, воздействуют на различные системы организма человека: нервную систему, головной мозг, кровообращение, сердечно-сосудистую систему, почки. Особенно чувствительны к свинцу дети – даже микроскопические дозы свинца и кадмия (более 5 мкг/л) могут вызывать у них негативные последствия [1]. В связи с этим поиск эффективных методов обезвреживания ионов свинца, кадмия и методов их обнаружения является актуальным. Для определения ионов тяжелых металлов в малых концентрациях применяют многие аналитические и электрохимические методы, в том числе метод электрохимической вольтамперометрии. Для достижения высокой селективности определения ионов тяжелых металлов могут быть использованы методы модификации поверхности сенсора, такие как физическая сорбция, гомогенное формирование многослойной тонкой пленки, привитая полимеризация функциональных мономеров и др.

Целью данной работы является исследование методов модификации трековых мембран на основе полиэтилентерефталата с использованием фотоиницируемой прививочной полимеризации метакриловой кислоты и 2-гидроксиэтилметакрилата на поверхность трековых мембран для электрохимического определения ионов тяжелых металлов. Характерные особенности процессов модификации полимеров сопровождаются побочными реакциями; на ход процесса и его результаты существенное влияние оказывают физические и химические факторы всех дополнительных реакций [1-3]. К этим факторам относятся природа реагентов, мономеров и катализаторов или ингибиторов, температура, старение и кристалличность полимеров, растворитель и другие факторы, приводящие к образованию смеси макромолекул с различным строением. Соответственно, электрохимические сенсоры являются универсальными аналитическими инструментами для определения основных аналитов в электрохимических реакциях; они

предлагаются как практически эффективная альтернатива существующим дорогостоящим аналитическим методам с точки зрения безопасности, чувствительности, скорости и специфичности [4, 5, 6]. Электрохимические сенсоры используются для обнаружения широкого круга аналитов [7] и выпускаются в виде портативных и недорогих устройств, которые можно адаптировать для конкретных целей [8]. В нашей предыдущей статье для обнаружения ионов свинца в воде мы изучали модификацию ПЭТФ ТМ [9] с привитой полимеризацией метакриловой кислоты и образованием интерполиэлектролита с полиаллиламином. Нами продолжена эта работа с чувствительными мономерами к ионам свинца, кадмия и представлены результаты по фотопривитой сополимеризации метакриловой кислоты - ГЭМА и образованию интерполиэлектролитных комплексов с полиаллиламином, что улучшило характеристики полученного сенсора за счет образования устойчивых комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bessbousse et al., Poly(4-vinyl pyridine) radiografted PVDF track-etched membranes as sensors for monitoring trace mercury in water // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2016. - 118, 48-54.
2. Kumar P. et al. Progress in the sensing techniques for heavy metal ions using nanomaterials // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. -2017. - 54, 30-43.
3. A.N. Kozitsina, T.S. Svalova, N.N. Malysheva, A.V. Okhokhonin, M.B. Vidrevich and K.Z. Brainina, Sensors based on bio and biomimetic receptors in medical diagnostic, environment and food analysis // *Biosensors*. – 2018. - 8, 35.
4. F. Long, A. Zhu and H. Shi, *Sensors* 13, 28-31 13928 (2013).
5. M. Majdinasab, K. Mitsubayashi and J. Louis-Marty, *Optical and Electrochemical Sensors and Biosensors for the Detection of Quinolones // Trends Biotechnol.* -2019. - 37, 898-915.
6. Zhu, C.; Yang, G.; Li, H.; Du, D.; Lin, Y. Electrochemical sensors and biosensors based on nanomaterials and nanostructures // *Anal. Chem.* -2014. - 87, 230–249.
7. D.W. Kimmel, G. LeBlanc, M.E. Meschievitz, D.E Cliffler, *Electrochemical sensors and biosensors // Anal. Chem.* – 2012. - 84, 685–707.
8. I.V. Korolkov, N. Zhumanazar, Y.G. Gorin, A.B. Yeszhanov, and M.V. Zdorovets Enhancement of electrochemical detection of Pb^{2+} by sensor based on track-etched membranes modified with interpolyelectrolyte complexes // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. - 2020. –31(22) 1-10.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЙ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ СИНТЕЗ СПИРО[ФУРО[3,2-*b*]-ПИРАН-2,5'-ПИРИМИДИНОВ]

Так как эффективность органического синтеза является одним из ключевых аспектов современной химии, мультикомпонентные реакции (МКР) обладают большим потенциалом для создания и исследования новых биологически активных соединений экологичным методом. Методология многокомпонентного синтеза является хорошим инструментом для достижения высокой эффективности синтеза, так как у него есть неотъемлемые преимущества, среди которых: атомная экономия, оптимальная интенсивность процесса, сниженный расход растворителя и уменьшенное образование отходов [1].

Основные структуры, используемые в этом подходе, называются «скаффолдами» - это особая фармакофорная часть молекулы, которая является общей для всех членов построенной на ее основе комбинаторной библиотеки соединений. Достаточно часто скаффолды используются в методе классического и электрохимически индуцированного многокомпонентного синтеза. Это одни из самых простых методов быстрого создания сложных молекул с высокими выходами.

В ИОХ РАН разработан электрокаталитический метод мультикомпонентного синтеза в бездиафрагменном электролизере в присутствии медиаторов. Этот метод имеет ряд важных синтетических и экологических преимуществ:

- сокращение количества синтетических стадий,
- сокращение числа и времени операций по выделению и очистке синтезируемых соединений,
- уменьшение количества побочных продуктов,
- снижение расхода органических растворителей,
- экономия атомов (большинство атомов реагентов – в некоторых случаях все – входят в состав конечного соединения),
- конвергентность (несколько реагентов взаимодействуют в одном процессе с образованием конечного соединения),
- высокий bond-forming-index (количество не водородных связей, образующихся за одну мультикомпонентную трансформацию) [2].

Среди множества медиаторов, окислительно-восстановительная пара галогенид-анион/галоген является одной из наиболее часто ис-

пользуемых для сложных электроорганических превращений. В этом случае электрохимический процесс происходит в бездиафрагменном электролизере, в присутствии спирта как растворителя и галогенида щелочного металла как медиатора. В результате происходит одновременная генерация основания (алкоксид аниона) на катоде и галогена на аноде, что инициирует каскадный процесс окислительных превращений и домино реакций в растворе [3]. Принимая во внимание, что количество электроэнергии является основным параметром электрохимической реакции, этот тип электрохимических превращений очень важен с точки зрения энергосбережения.

Производные 4-гидрокси-2*H*-пиран-2-онов проявляют ингибирующие свойства ВИЧ-протеаз и отмечены, как противоопухолевые агенты широкого спектра действия. Так, например, среди природных соединений, содержащих 2*H*-пиран-2-оновый фрагмент, буфалин является кардиотоническим стероидом и противораковым средством, включая гепатоцеллюлярную карциному и карциному легких [4].

Спироциклические соединения также широко распространены в создании лекарственных средств. Они одновременно обладают конформационной жесткостью и гибкостью, что увеличивает шансы нахождения биоактивных соединений. Так, спиробарбитураты представляют собой класс химических соединений, являющихся ингибиторами ММП-13. В 2003 году 1-фенил-5,7-дiazаспиро[2,5]октан-4,6,8-трион был признан ферментом, воздействующим на фактор некроза опухоли-альфа (TNF- α), и ингибитором матриксной металлопротеиназы, поэтому он может быть использован при лечении различных воспалительных, инфекционных, иммунологических заболеваний [5].

Таким образом, соединения, включающие в себя каркасы 2*H*-пиран-2-она и спиробарбитурата представляют особый интерес для фармацевтической химии и являются перспективными в отношении биологических реакций.

В настоящей работе была проведена мультикомпонентная электрокаталитическая трансформация арилальдегидов **1a-i**, *N,N'*-диметилбарбитуровой кислоты и 4-гидрокси-6-метил-2*H*-пиран-2-она в несимметрично замещенные 3-арил-2'*H*,3*H*,4*H*-спиро[фуоро[3,2-*c*]пиран-2,5'-пиримидин]-2',4,4',6'(1'*H*,3'*H*)-тетроны **2a-i** в метаноле, в неразделенной ячейке, в присутствии йодида натрия в качестве медиатора, при пропускания 3,0 F/моль электричества (Схема 1).

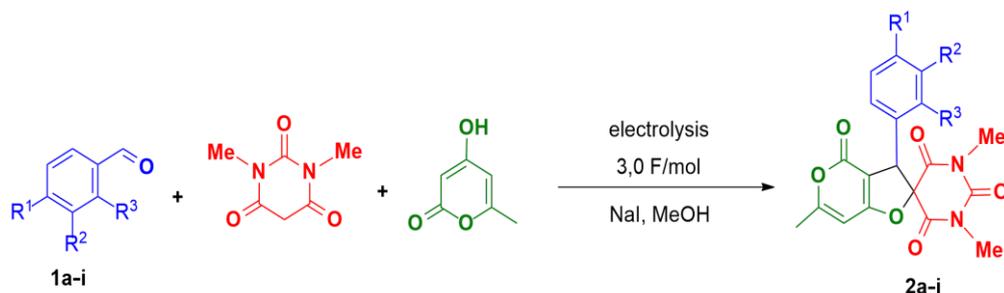


Схема 1 – Электрокаталитический многокомпонентный синтез спиро[фуоро[3,2-*b*]-пиран-2,5'-пиримидино] 2a-i.

Установлено, что предложенный процесс приводит к образованию замещенных целевых соединений **2a-i** с выходами 73-82%. Этот простой и эффективный электрокаталитический метод перспективен для использования в промышленности для получения биологически-активных структур, так как он является экологичным, а также предполагает использование доступного оборудования и медиатора - йодида натрия, а выделение целевых веществ представляет простую фильтрацию. Также была предложена и выполнена автоматизированная процедура докинга, отличающаяся от скрининга более высокой точностью и большей масштабируемостью. Как следует из результатов, все синтезированные соединения могут быть потенциально использованы для лечения нейродегенеративных заболеваний, рака молочной железы, а также проблем, связанных с мочевыводящими путями и сердечно-сосудистой системой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ganem, B. Strategies for Innovation in Multicomponent Reaction Design // *Accounts of Chemical Research* – 2009 – Vol.42 – P.463–472.
2. Barve I. Design and synthesis of new biprivileged molecular scaffolds: indolo-fused benzodiazepinyl/quinoxalinyl benzimidazoles // *Chem. Asian J.* – 2012. – Vol. 7 – P. – 1684–1690.
3. Hammerich O. *Organic electrochemistry: revised and expanded 5th Edn* / Hammerich O., Speiser B. – Boca Raton: CRS Press, 2016. – P. 521
4. Costa, S. S.; Jossang, A.; Bodo, B. 4''''-Acetylsagittatin A, a Kaempferol Triglycoside from *Kalanchoe streptantha* // *J. Nat. Prod.* – 1996.– Vol. 59 – P. –327.
5. Chase, C. E.; Jarstfer, M. B.; Arif, A. M.; West, F. G. Unexpected and efficient photochemical rearrangement of 6-hydroxyethylpyran-2-ones to 4-Alkylidene-5,6-dihdropyrans // *Tetrahedron Lett.* – 1995. – Vol. 36 – P. 8531.

**ANODIC OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS
USING A Ti_4O_7 GRANULATED ELECTRODE****1. Introduction**

Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) are considered as promising water treatment technologies. EAOPs are attractive due to their high efficiency, simple design and high degree of mineralization. Anodic oxidation (AO) is one of the directions of EAOPs and it is well-known method in which organic compounds are oxidized into mineral compounds in aqueous solutions. The main oxidizing agents in AO are electrochemically formed radicals with high reactivity [1, 2].

The efficiency of the process is affected by the operating conditions and, above all, by the nature of the electrode material. Generally, electrodes for AO are divided into "active" and "non-active" anodes. Anodes with a low oxygen evolution potential (OEP), such as IrO_2 , RuO_2 or Pt, are referred to as "active" electrodes. "Non-active" anodes promote partial and selective oxidation of pollutants (i.e. electrochemical conversion). Whereas, anodes with high OEP such as SnO_2 , PbO_2 or boron doped diamond (BDD) exhibit "non-active" properties. Therefore, "non active" anodes are ideal for AO (i.e. the complete oxidation of organics to mineral compounds during wastewater treatment) [3]. Substoichiometric titanium oxide Ti_4O_7 has emerged as a promising electrode material due to its high electric conductivity, chemical stability, high OEP and relatively low manufacturing cost [4, 5].

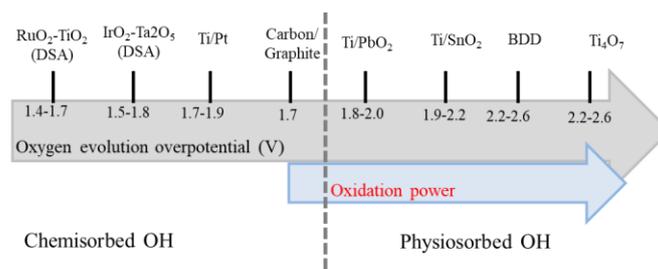


Figure 1 – Classification of the electrode materials used in AO. Redrawn from [3]

In AO, plate electrodes are predominantly used. However, electrodes based on porous materials are more efficient. An increase in the efficiency of the process is achieved by increasing their surface area and increasing the mass transfer of organic compounds to the anode surface. Granulated electrodes made of porous material can be an alternative to solid porous electrodes.

2. Materials and methods

In this study, we used a granulated anode made of substoichiometric titanium oxide Ti_4O_7 for the oxidation of model aqueous solutions of ben-

zoic and maleic acids (COD 600 mg/l). 0.1 M Na₂SO₄ was used as a supporting electrolyte. The solution was pumped through a specially designed electrochemical cell with a Ti4O7 granulated anode and a grid platinized titanium cathode, in batch mode, with a constant electric current. During the experiment, samples of solutions were taken and their chemical oxygen demand (COD) values were determined by the dichromate COD test.

3. Results

The COD values of solutions of benzoic and maleic acids reached 57±6 and 80±28 mg/l respectively (Figure 2) after 6 hours of the experiment. After 4 hours of the experiment, the COD values reach a plateau and further changes are insignificant. In the initial period of time, the current efficiency for both substances was 15%. The current efficiency for the entire time of the experiment was 9% and 8% for benzoic and maleic acids solutions, respectively.

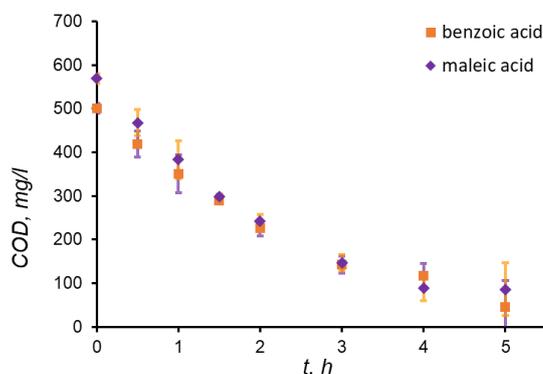


Figure 2 – Dependence of the COD of organic compounds (indicated in the graph) on the experiment time at current density of 38 mA/cm²

Acknowledgements:

We are grateful to the Russian Science Foundation (grant No. 22-79-10177), for the financial support.

REFERENCES

1. Panizza M., Cerisola G. // Chem. Rev. 2009. V. 109. No. 12. P. 6541.
2. Garcia-Segura S., Ocon J.D., Chong M.N. // Process Saf. Environ. Prot. 2018. V. 113. P. 48.
3. Garcia-Rodriguez O., Mousset E., Olvera-Vargas H., Lefebvre O. // Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2022. V. 52. No. 2. P. 240.
4. Meng C., Zhuo Q., Wang A., Liu J., Yang Z., Niu J. // Electrochim. Acta. 2022. V. 430. P. 141055.
5. Ma J., Trelu C., Oturan N., Raffy S., Oturan M.A. // Chem. Eng. J. 2023. V. 456. P. 141047.

КОНВЕРСИЯ КАРБОНАТА НАТРИЯ В ЩЕЛОЧЬ БИПОЛЯРНЫМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗОМ

Благодаря способности генерировать H^+/OH^- ионы технология биполярного электродиализа заняла особое место среди электромембранных методов для получения щелочей и кислот.

Большинство исследований были направлены на извлечение кислот и оснований из таких солей как: хлорид, сульфат и нитрат натрия, нитрат аммония, соли слабых органических кислот [1].

В зависимости от схемы электродиализатора: двух- или трехпоточный; получают либо слабые, либо сильные кислоты и щелочь. Парная камера трехпоточной ячейки состоит из двух биполярных мембран, а также анионо- и катионообменных мембран, расположенных между ними. Известно, что в трехкамерной ячейке могут быть получены концентрации кислоты и основания до 2-3 М.

Как правило основным продуктом биполярного электродиализа является кислота. В ходе процесса наблюдается снижение выхода по току и предельных значений концентраций целевого продукта, за счет образования кислоты со стороны катионообменного слоя биполярной мембраны и дальнейшей ее диффузии в тракт получаемой щелочи, что в свою очередь снижает не только концентрацию, но и чистоту продукта.

Ранние исследования показали, что использование мембран с слабокислотными ионогенными группами, обладающими низкими рабочими напряжениями, сопряжено с высокой диффузионной проницаемостью. Попадая в кислые растворы слабокислотные фиксированные группы подвергаются протонированию, следовательно, мембраны теряют обменную емкость.

К одной из важных особенностей метода относится отсутствие/минимум дополнительных реагентов, что относит его к «зеленой» технологии.

Экспериментальная установка представляет 5 парных камер, каждая из которых состоит из биполярной мембраны марки МБ-3, анионообменной мембраны МА-41 и катионообменной мембраны МК-40. Все мембраны произведены компанией ООО ОХК «Щекина-зот», Россия.

Использование в качестве исходного раствора соли слабой кислоты – карбоната натрия (Na_2CO_3), позволяет убрать контакт биполярной мембраны с кислотой и снизить загрязнение получаемой щелочи.

В кислотном тракте циркулирует разбавленный раствор соли – сульфат натрия (Na_2SO_4) для поддержания проводимости. Углекислый газ, образующийся за счет протекающей электрохимической реакции на границе биполярная мембрана/раствор, выдувается, тем самым сохраняя нейтральным рН в кислотном тракте аппарата (рис. 1).

Данный подход также позволит использовать мембраны с слабокислотными ионогенными группами и более низкими значениями селективности, тем самым удешевляя процесс.

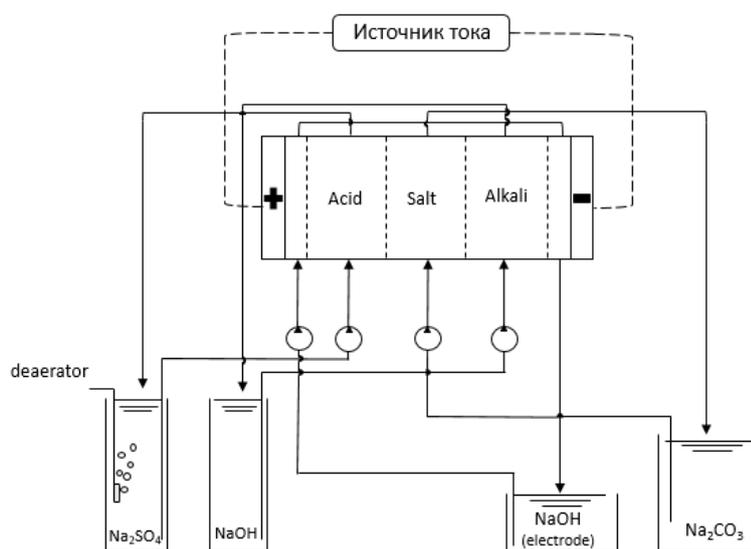
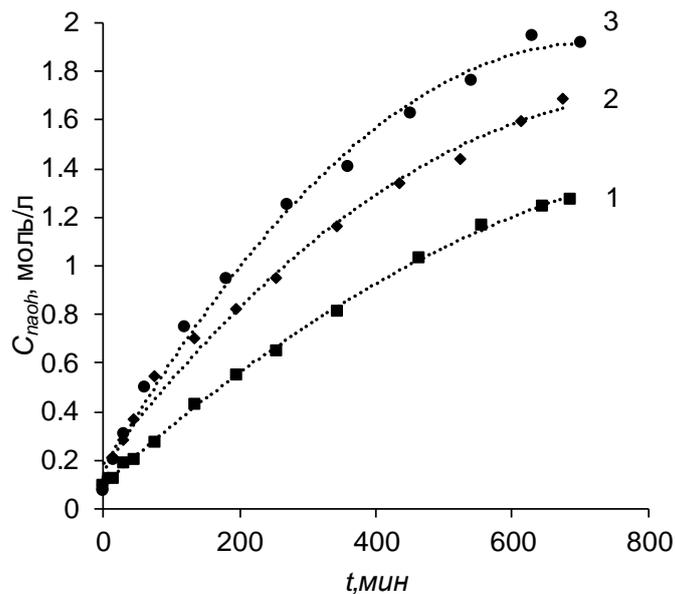


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

Для достижения наилучших результатов необходимо подобрать оптимальные условия работы аппарата: рабочий ток, время работы, концентрации пропускаемых растворов; и оценить их влияние на исследуемые характеристики: концентрацию целевого продукта, степень загрязнения, выход по току и энергозатраты.

Получены результаты зависимости изменения концентрации гидроксида натрия во времени от приложенной плотности тока (рис.2). Показано, что с ростом плотности тока растет концентрация получаемой щелочи. Однако при этом увеличиваются энергозатраты, которые в среднем составили 2.9; 5; 10 кВт·ч/кг для токов 1 – 3 А/дм², соответственно.



**Рисунок 2 – Изменение концентрации гидроксида натрия от времени процесса при различных плотностях тока:
1 – 1 А/дм²; 2 – 2 А/дм²; 3 – 3 А/дм²**

В работе [2] были представлены данные по получению гидроксида натрия из нитрата натрия (NaNO₃) методом биполярного электролиза с использованием мембран марки МБ-3. В ходе сопоставления полученных результатов было показано, что предел получаемой концентрации щелочи увеличился на 58% с 0.7 до 1.69 моль/л, выход по току вырос в 1.2 раза с 0.7 до 0.83, а энергозатраты снизились в 2.4 раза с 12 до 5 кВт·ч/кг.

*Работа выполнена при поддержке «Российского научного фонда»,
проект № 22- 13- 00439*

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen T. Application of bipolar membrane electrodialysis for simultaneous recovery of high-value acid/alkali from saline wastewater: An in-depth review / Tianyi Chen, Jingtao Bi, Zhiyong Ji, Junsheng Yuan, Yingying Zhao // Water Research – V. 226., – 2022., – P. 119274.
2. Sheldeshov N. V. Electrochemical characteristics of heterogeneous bipolar membranes and electromembrane process of recovery of nitric acid and sodium hydroxide from sodium nitrate solution / N. V. Sheldeshov, V. I. Zabolotsky, N. V. Kovalev, T. V. Karpenko // Separation and Purification Technology – V. 241, – 2020, – P. 116648.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
ПОЛИФЕНОЛОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ
МАТРИЦАМИ КОММЕРЧЕСКИХ
ИОНООБМЕННЫХ МЕМБРАН**

Применение метода электродиализа (ЭД) для тартратной стабилизации виноматериалов активно развивается уже многие годы. Преимуществами метода видится его безреагентность, быстрота и легкость осуществления по сравнению с традиционными методами, такими как охлаждение вина, внесение различных компонентов, осаждающих винный камень или коагуляция [1, 2].

Следует заметить, что применение ЭД в пищевой промышленности приводит к достаточно быстрому и, зачастую, необратимому засорению (фаулингу) ионообменных мембран органическими компонентами перерабатываемых жидкостей. Результатом фаулинга является снижение привлекательности ЭД вследствие увеличения энергозатрат, в том числе, на процесс тартратной стабилизации. Поэтому борьбе с этим нежелательным явлением в настоящее время уделяется большое внимание [3].

Чтобы разработать методы противодействия фаулингу, необходимо понимать механизмы взаимодействия различных компонентов, находящихся в перерабатываемых растворах, с материалами, которые содержат мембраны.

Целью работы являлась оценка с использованием НПВО ИК-спектроскопии внедрения в ионообменные мембраны различных компонентов вина, после проведения тартратной стабилизации методом электродиализа.

Мембранный пакет лабораторной ЭД ячейки содержал чередующиеся гомогенные анионо- и катионообменные мембраны. CSE и ASE, производства Astom, Japan. Это новые мембраны, которые пришли на смену широко применяемым мембранам CMX и AMX. Данные об их химической структуре пока не поступали в открытую печать. Кроме того, были исследованы мембраны CSEm и ASEm, на поверхность которых были послойно нанесены пленки алифатических полиэлектродитов, имеющих положительно (полиаллиламин гидрохлорид) и отрицательно (МФ-4СК) заряженные фиксированные груп-

пы. Ожидалось, что модифицирование снизит электростатические и π-π (стэкинг) взаимодействия между поверхностями мембран и полифенолами, содержащимися в перерабатываемом виноматериале.

Через камеру обессоливания, КО, электродиализатора прокачивался виноматериал красного вина. Через тракты КК изначально прокачивался 0.02 М раствор КСl. Под действием заданного постоянного электрического тока ионы калия и анионы винной кислоты, избыток которых приводит к образованию винного камня [3], переносились через ионообменные мембраны в камеры концентрирования (КК).

ИК-спектры исследованных мембран до и после ЭД представлены на рисунках 1-4. Мембраны после ЭД обозначены индексом *.

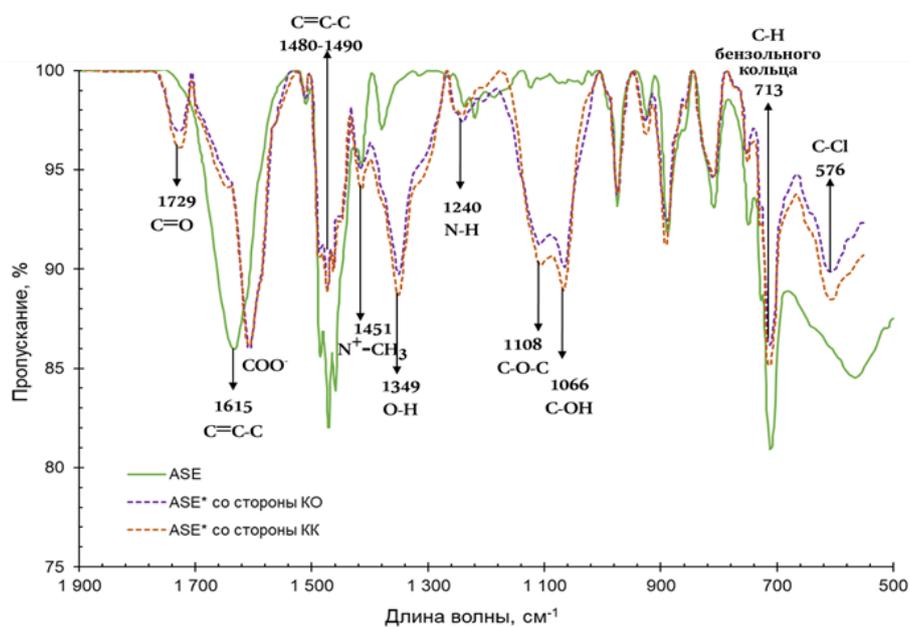


Рисунок 1 – ИК-спектры анионообменной мембраны до (ASE) и после (ASE*) электродиализа

Установлено, что мембраны CSE, ASE имеют ароматическую ионообменную матрицу (рис. 1, 2) и содержат алифатический хлорсодержащий полимер, который может выполнять роль инертного наполнителя и/или армирующей ткани. Фиксированными группами анионообменной мембраны ASE в основном являются четвертичные амины (рис.1). Катионообменная мембрана CSE содержит фиксированные сульфогруппы (рис.2).

После ЭД виноматериалов приповерхностные слои ASE* обогащаются карбонильными, карбоксильными группами слабоосновными аминами и группами С-О-С, наличие которых свидетельствует о фаулинге мембраны органическими кислотами, аминокислотами, циклическими формами сахаров и др. CSE* после ЭД обогащается ароматическими компонентами, частично экранирующими фиксированные сульфогруппы.

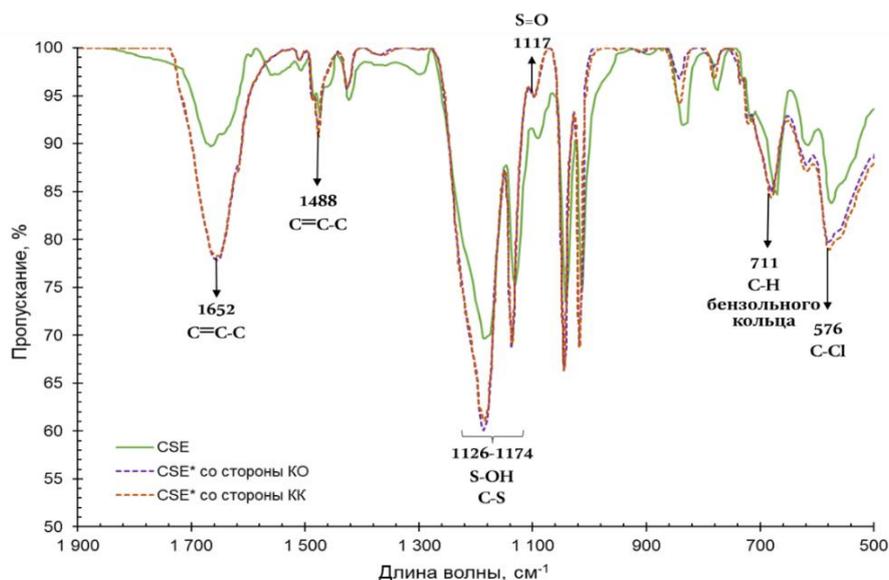


Рисунок 2 – ИК-спектры анионообменной мембраны до (CSE) и после (CSE*) электро dialиза

Модифицирование мембраны ASE приводит к появлению пиков (рис. 3), соответствующих группам, содержащимся в модификаторах (C-S, C-O, N-H). Можно отметить, что после модификации преобладающими компонентами, проникающими в мембрану, стали компоненты, обладающие сродством к модификатору, т.е., содержащие группы C-F, N-H, C-S. В то же время удалось снизить проникновение крупных окрашенных полифенолов, которые вносили сильный вклад в снижение селективности мембран.

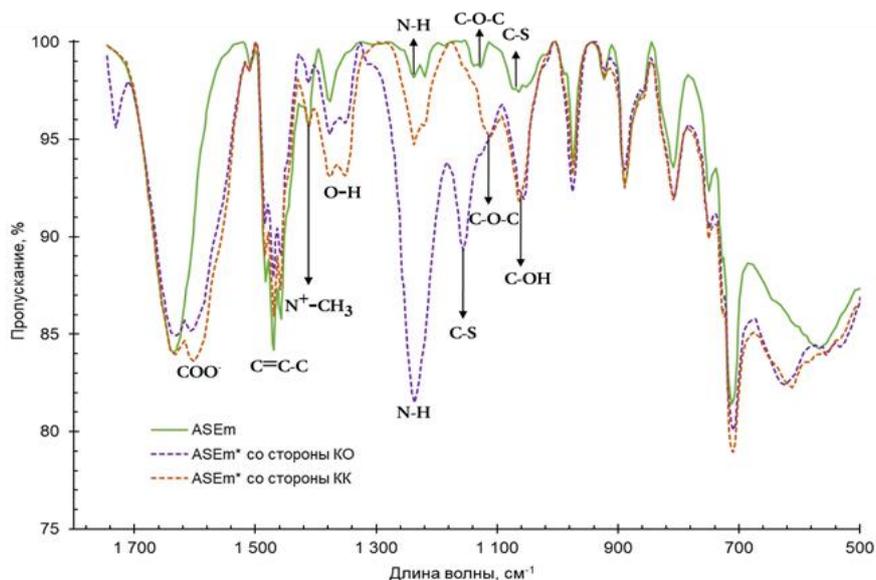


Рисунок 3 – ИК-спектры модифицированной анионообменной мембраны до (ASEm) и после (ASEm*) электро dialиза

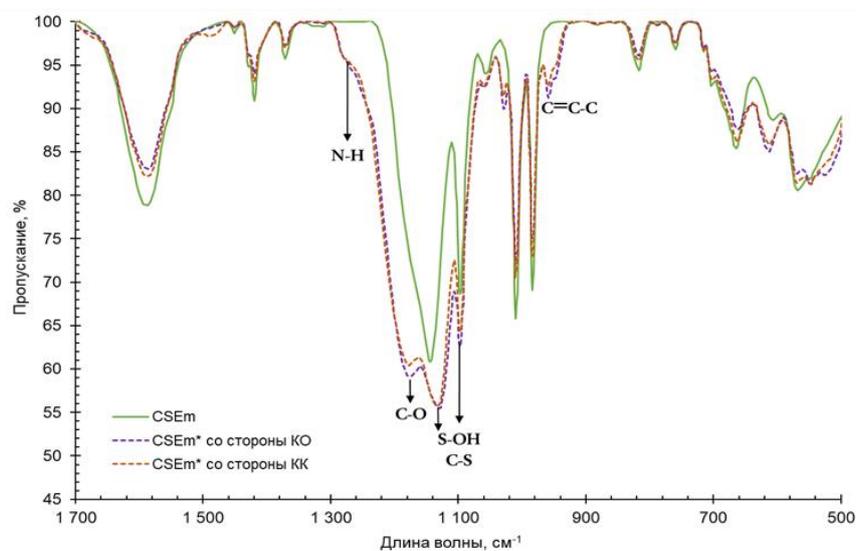


Рисунок 4 – ИК-спектры модифицированной анионообменной мембраны до (CSEm) и после (CSEm*) электродиализа

Таким образом, данные ИК-спектрофотометрии качественно подтверждают перспективность противодействия фаулингу коммерческих ионообменных мембран полифенолами путем послойного модифицирования их поверхностей алифатическими полиэлектролитами с чередующимися положительно и отрицательно заряженными фиксированными группами.

Работа выполнена на средства Кубанского научного фонда в рамках проекта № МФИ-20.1/78.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wollan, D. Membrane and other techniques for the management of wine composition // *Managing Wine Quality*. Woodhead Publishing. – 2022. – С. 183-212.
2. Ortega-Heras, M. Mannoproteins and enology: Tartrate and protein stabilization / M. Ortega-Heras, M. L. González-SanJosé // *Recent Advances in Wine Stabilization and Conservation Technologies*; Nova Science Publishers: Hauppauge, NY, USA. – 2016. – С. 95-109.
3. Pismenskaya, N. A review on ion-exchange membranes fouling during electro dialysis process in food industry, part 2: Influence on transport properties and electrochemical characteristics, cleaning and its consequences / N. Pismenskaya, M. Bdiri, V. Sarapulova, A. Kozmai et al. // *Membranes*. – 2021. – Т.11, №11. – С. 811.

Д.Ю. Гульпа, мл. науч. сотр.;
И.И. Кузьмар, канд. техн. наук;
Л.К. Кушнер, ст. науч. сотр.;
Г.А. Бразаускас, студ.
БГУИР, (г. Минск, Беларусь)

КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОЛОВА

Электрохимические покрытия сплавами на основе олова используют в современной электронной промышленности при производстве печатных плат, различных электрических контактных соединений [1]. Переход на бессвинцовые технологии повышает интерес к альтернативным сплавам на основе олова, таким как *Sn-Cu*, *Sn-Ag*, *Sn-Bi*, *Sn-Ag-Cu* и др. Исследованы кинетические характеристики процессов формирования покрытий оловом, сплавами олово-медь и олово-серебро.

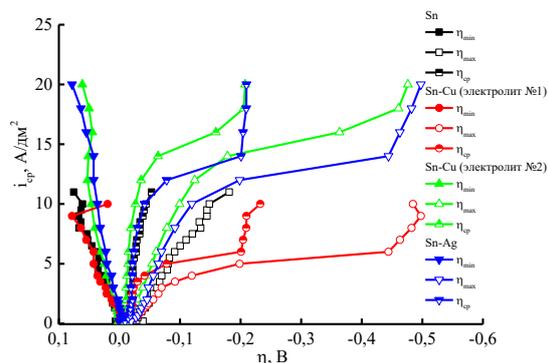
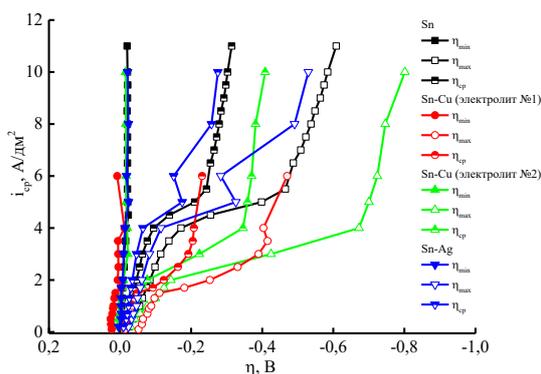
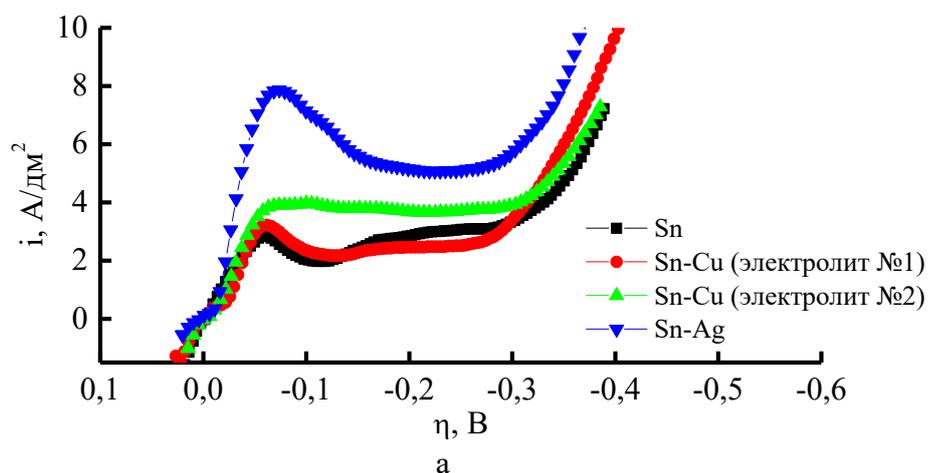
Электроосаждение проводили из электролита, содержащего 196 г/л H_2SO_4 , 43 г/л $SnSO_4$, 15,2 г/л $CS(NH_2)_2$, 8 г/л неонала АФ9-10, 1 г/л гидрохинона [2]. Для получения сплава олово-медь в электролит дополнительно вводили $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (электролит №1 – 10 г/л, электролит № 2 – 5 г/л), а сплава олово-серебро - 2,5 г/л $AgNO_3$.

Электрохимические процессы, происходящие на границе электрод-электролит, исследованы методом вольтамперометрии с использованием импульсного потенциостата-гальваностата «ElinsP-45X». Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода сравнения и пересчитывали относительно стандартной водородной шкалы. Скорость развертки потенциала 5 мВ/с.

Стационарный потенциал независимо от состава электролитов и условий электролиза составлял $0,400 \pm 0,005$ В. На рисунке 1а представлены вольт-амперные характеристики процесса электроосаждения покрытий на основе олова. Установлено, что зависимость потенциала катода от плотности тока подчиняется уравнениям смешанной кинетики. В составе электролитов присутствуют поверхностно-активные вещества, которые образуют пассивирующую пленку на поверхности катода. На поляризационных кривых есть «плато», когда происходит рост потенциала электрода при значениях тока, близких к предельному. Введение в электролит солей меди и серебра повышает значение предельного тока от $2,8 \text{ А/дм}^2$ для оловянных покрытий до $4,0 \text{ А/дм}^2$ покрытий сплавом олово-медь и $7,9 \text{ А/дм}^2$ покрытий сплавом олово-

серебро (рисунок 1а и таблица 1). Соль серебра в электролите приводит к деполяризации катодного процесса.

Для понимания природы электродных реакций в условиях нестационарного электролиза изучены особенности кривых потенциал - плотность тока и результаты исследований представлены на рисунках 1б и 1в.



б

в

Рисунок 1 – Вольт-амперные характеристики процесса формирования покрытий на основе олова, полученные при различных режимах электролиза: а – постоянный ток (ПТ), б – импульсный ток (ИТ), в – реверсированный ток (РТ)

Методика исследований отличалась от обычной. В управляющей программе ES8 к импульсному потенциостату-гальваностату «ElinsP-45X» в режиме «Импульсная произвольная развертка» задавали амплитудные значения прямого и обратного токов и их длительности.

Таблица 1 – Предельный катодный ток при формировании покрытий оловом и сплавами олово-медь и олово-серебро

Покрытие	Режим электроосаждения	Предельный ток, А/дм ²
Sn	ПТ	2,8
	ИТ	4,4
	РТ	4,5
Sn-Cu (электролит №1)	ПТ	3,25
	ИТ	1,5
	РТ	5,0
Sn-Cu (электролит №2)	ПТ	4,0
	ИТ	2,0
	РТ	14,0
Sn-Ag	ПТ	7,9
	ИТ	4,0
	РТ	12,1

Получили семейство кривых $E(I)$ для заданных токов, по которым с учетом значений стационарного потенциала рассчитали минимальное значение потенциала η_{\min} , максимальное η_{\max} и среднее $\eta_{\text{ср}}$ для каждого цикла. Полученные распределения также подчиняются уравнениям смешанной кинетики.

При осаждении на реверсированном режиме предельный ток увеличивается в 1,53-3,5 раза в зависимости от типа покрытий.

Значения тока обмена и коэффициента переноса рассчитаны с использованием графического представления уравнений Тафеля [3].

Таблица 2 – Кинетические характеристики процесса формирования покрытий на основе олова на различных режимах электролиза

Покрытие	Режим осаждения	Постоянные Тафеля		Ток обмена, $j_0 \cdot 10^{-4}$ А/см ²	Коэффициент переноса, α
		a	b		
Sn	ПТ	0,129	0,056	49,53	0,518
	ИТ	0,145	0,058	31,76	0,500
	РТ	0,163	0,060	18,43	0,487
Sn-Cu (электролит №1)	ПТ	0,134	0,056	40,95	0,519
	ИТ	0,171	0,062	17,23	0,470
	РТ	0,185	0,066	15,85	0,441
Sn-Cu (электролит №2)	ПТ	0,120	0,052	48,93	0,561
	ИТ	0,136	0,055	33,5	0,529
	РТ	0,120	0,055	67,64	0,527
Sn-Ag	ПТ	0,105	0,050	80,16	0,582
	ИТ	0,123	0,054	52,72	0,540
	РТ	0,132	0,060	60,58	0,488

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Коэффициент переноса близок к 0,5 и для всех типов покрытий снижается при переходе к нестационарному электролизу.

На импульсном токе ток обмена уменьшается по сравнению с использованием постоянного тока при формировании всех типов покрытий.

Установленные кинетические закономерности позволили установить механизм формирования покрытий на основе олова при различных условиях электроосаждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Контактно-барьерные структуры субмикронной электроники / А. П. Достанко [и др.] ; под ред. акад. НАН Беларуси А. П. Достанко и д-ра техн. наук В. Л. Ланина - Минск: Бестпринт, 2021. – 270 с.
2. Гульпа, Д. Ю. Нестационарный электролиз сплава олово-медь / Д. Ю. Гульпа, И. И. Кузьмар, Л. К. Кушнер // Доклады БГУИР. 2022. Т. 20, № 8. С. 21–27. <http://dx.doi.org/10.35596/17297648-2022-20-8-21-27>.
3. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М., Химия. 1967. - 856 с.

УДК 537.3

Д.Н. Бухаров
ВлГУ (г. Владимир, Россия)

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ МИКРОСПОНДЖЕЙ

Микроструктуры, сформированные из системы углеродных нитей (микроспонджи) с вкраплениями наночастиц металлов перспективны в задачах современной науки и техники [1].

Например, образцы углеродных микроспонджей с наночастицами золота были синтезированы нашей научной группой. Для их формирования использовался лазерный синтез с помощью иттербиевого лазера с длиной волны 1,6 мкм, мощностью 20Вт, с диаметром пучка 20 мкм, совершавший сканирование коллоидного раствора наночастиц золота и углерода со скоростью 15 мм/с в присутствии электрического поля напряженностью 4 В/см [2].

Полученные образцы имели структуру обладали случайной структурой, сформированной системой микронитей с размерами от 2 мкм до 300 мкм (рис. 1).

Для моделирования экспериментальных образцов была предложена модель случайной нанопроволоки [3], когда генерируется система случайных линий одинаковой толщины на двумерной расчётной области.

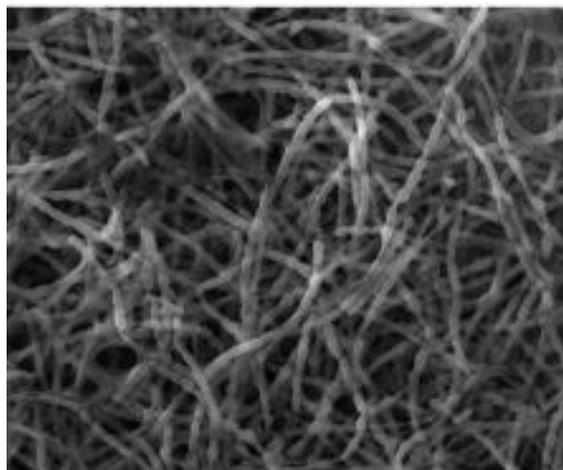


Рисунок 1 – Оптическое изображение микроспонджа [2]

Для каждой линии задавалась случайная длина L из $[L_{\min}; L_{\max}]$, ширина w . Линия определялась через две точки (x_1, y_1) и (x_2, y_2) со случайными координатами как:

$$x_c = rw; y_c = rL; \theta = 2\pi r; x_2 = x_c + L \cos(\theta)/2;$$

$$y_2 = y_c + L \sin(\theta)/2; x_1 = x_c - L \cos(\theta)/2; y_1 = y_c - L \sin(\theta)/2,$$

где r – случайное число с равномерным распределением, θ - угол поворота.

Предложенная модель была реализована в среде MATLAB. На рис. 2 приведено модельное изображение системы микроволокон, образующих микроспондж в случае ширины нити порядка 100 нм при варьировании длины и количества микронитей.

Так на рис. 2а приведена модель для коротких нитей, которые образуют округлую фигуру с ярко выраженным центром малой площади с длинными ветвями. Для формирования генерировалось 50 нитей.

На рис. 2б изображена модель спонджа из нитей средней длины. Полученная фигура из 150 нитей более однородная, с хорошей заполненностью центр, большей площади, форма приближается к прямоугольной.

На рис. 2в приведено изображение спонджа из 300 нитей. Изображение прямоугольной формы без ярко выраженного центра с короткими ответвлениями.

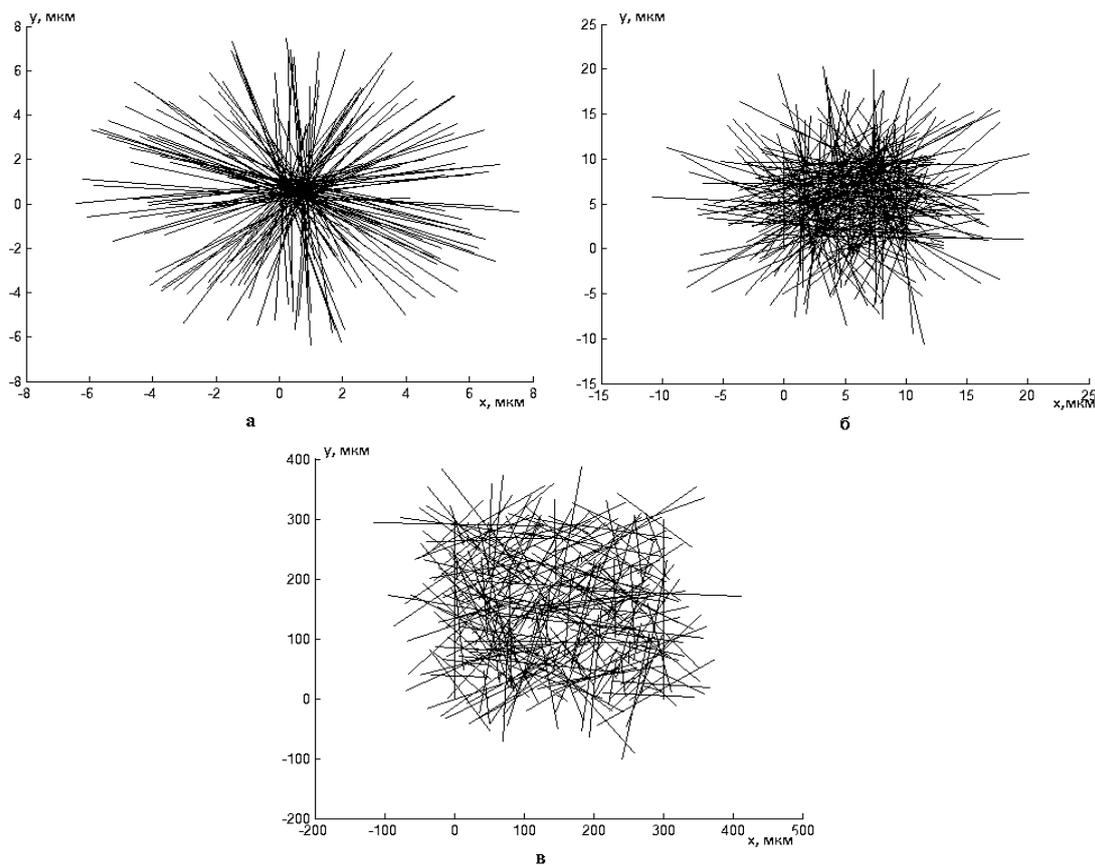


Рисунок 2 – Модель микроспонджа: длина нитей 1-20 мкм (а), 10-50 мкм (б), 50-300 мкм(в).

Результаты моделирования на качественном уровне соответствуют результатам эксперимента. Таким образом, представленная модель может быть использована как модель первого приближения для описания системы микроспонджей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bianco, A. A carbon science perspective in 2018: Current achievements and future challenges// Carbon. – 2018. – 132. –PP. 785–801.
2. Kutrovskaya S Field-Induced Assembly of sp-sp² Carbon Sponges/ S. Kutrovskaya, V. Samyshkin, A. Lelekova, A. Povolotskiy, A. Osipov, S. Arakelian, A.V. Kavokin, A. Kucherik, Nanomaterials . –2021. – 11. – 763. <https://doi.org/10.3390/nano11030763>.
3. Jagota, M. and Tansu, N. Conductivity of Nanowire Arrays under Random and Ordered Orientation Configurations. Sci. Rep. – 2015. – 5. – 10219.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕТОПРОНИЦАЕМЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ АЭРОГЕЛЕЙ

Аэрогели – это твердотельные материалы, которые обладают выдающимися физическими свойствами. Благодаря высокопористой структуре и развитой внутренней поверхности аэрогели обладают уникальными свойствами, среди которых высокая площадь удельной поверхности ($>1000 \text{ м}^2/\text{г}$), низкая плотность ($3\text{-}100 \text{ кг}/\text{м}^3$), низкие коэффициент теплопроводности ($<20 \text{ мВт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$) и индекс звукоизоляции ($28\text{-}37 \text{ дБ}$) [1].

Представленные свойства делают аэрогели перспективными для использования во многих сферах жизни, в частности, они могут быть использованы в качестве сорбентов, химических и биологических датчиков [2], носителей активных веществ [3], а также фотоактивных и люминесцентных соединений. Особенно широкое применение аэрогели нашли в области тепло- и звукоизоляции [4].

В данном контексте, под теплоизоляционными материалами могут подразумеваться не только аэрогели, армированные волокном (например, стекловолокном), но и светопроницаемые аэрогели, которые могут использоваться для остекления зданий.

Процессы получения светопроницаемых аэрогелей включают в себя 4 основных этапа: получение алкогеля на основе диоксида кремния, старение гелей, замены растворителя и процесс сверхкритической сушки. При получении гидрофобных аэрогелей перед сверхкритической сушкой дополнительно проводится этап модификации поверхности.

На первом этапе получения готовится золь с мольными соотношениями прекурсора: растворитель: кислотный катализатор: гелирующий агент = $1:7:3.5:2.5$, $1:10:3.5:2.5$ и $1:14:3.5:2.5$ соответственно. В качестве прекурсора используется тетраэтоксисилан (ТЭОС), в качестве органического растворителя – метиловый спирт. Кислотным катализатором является 0.01М водный раствора соляной кислоты HCl . Золь перемешивается в течение 24 часов. На этапе получения геля к золю добавляется гелирующий агент – водный раствор аммиака с концентрацией 0.05М . Затем смесь перемешивается в течение 5 минут и помещается в заранее подготовленные фторопластовые формы размером $10 \times 10 \times 1 \text{ см}$. В них образцы находятся в течение 24 часов для завершения процесса гелеобразования.

На втором этапе проводится старение гелей для упрочнения структуры материала. Для этого образцы помещаются в 0.5M раствор аммиака в этиловом спирте. Старение гелей длится не менее 72 часов при температуре 60°C в муфельной печи.

На стадии замены растворителя образцы помещаются в 100% изопропиловый спирт (ИПС). Замена проводится трижды для удаления из материала остаточной воды и непрореагировавших соединений. В каждом растворе гели находятся не менее 6 часов при перемешивании.

Для проведения дополнительной модификации поверхности гели помещаются в 10 масс% раствор гидрофобизирующего агента – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) в ИПС. Процесс гидрофобизации проходит в муфельной печи при температуре 60°C в течение 16 часов.

Завершающим этапом является процесс сверхкритической сушки. Процесс проводится на установке для сверхкритических процессов кафедры химического и фармацевтического инжиниринга РХТУ им. Д.И. Менделеева. В качестве сверхкритического флюида выступает диоксид углерода CO₂. Процесс ведется при температуре 40°C и давлении 120 бар.

Для всех полученных образцов были определены значения усадки L и кажущихся плотностей ρ. Методом азотной порометрии были получены изотермы адсорбции, дифференциальные кривые распределения пор по размерам, определены значения удельных поверхностей S_{уд} и пористости ε двух образцов с разбавлениями 1:7 и 1:10. В таблице 1 приведены результаты аналитических исследований полученных образцов.

Таблица 1 – Характеристики аэрогелей

Мольное соотношение ТЭОС:СН ₃ ОН	Гидрофобность	L, %	ρ, г/см ³	S _{уд} , м ² /г	ε, %
1:7	Гидрофобный	16	0.199	452.7	95
1:10	Гидрофильный	20	0.179	343.2	90
1:10	Гидрофобный	15	0.195	528.2	96
1:14	Гидрофобный	16	0.178	425.4	97

Показано, что образцы обладают высокой удельной площадью поверхности и высокой пористостью. Важно отметить, что гидрофильный образец обладает меньшим значением удельной площади поверхности и пористости, в сравнении с гидрофобными образцами. Возможно, это связано с тем, что гидрофобные материалы обладают бо-

лее прочной структурой вследствие модификации их внутренней поверхности.

Кроме того, было определено значение коэффициента теплопроводности для образца 1:10, которое составило 14 мВт/(м²·К), что указывает на высокие теплоизоляционные характеристики.

Далее были исследованы изотермы адсорбции/десорбции (рисунок 1) и дифференциальные кривые распределения пор по размерам (рисунок 2) образцов.

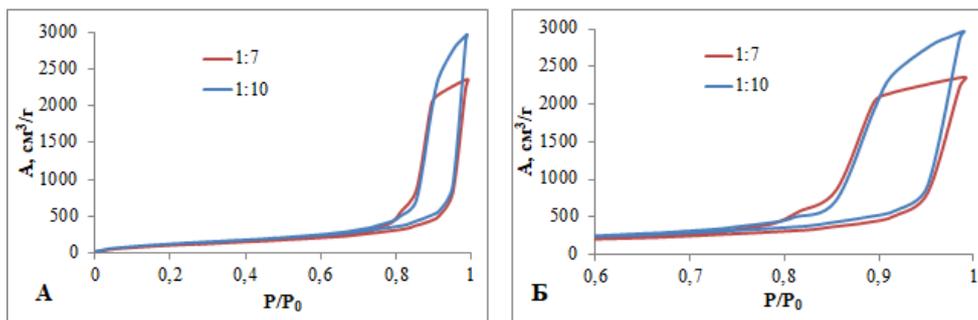


Рисунок 1 – Кривые адсорбции/десорбции полученных образцов: А – в диапазоне P/P_0 0-1.0, Б – в диапазоне 0.6-1.0

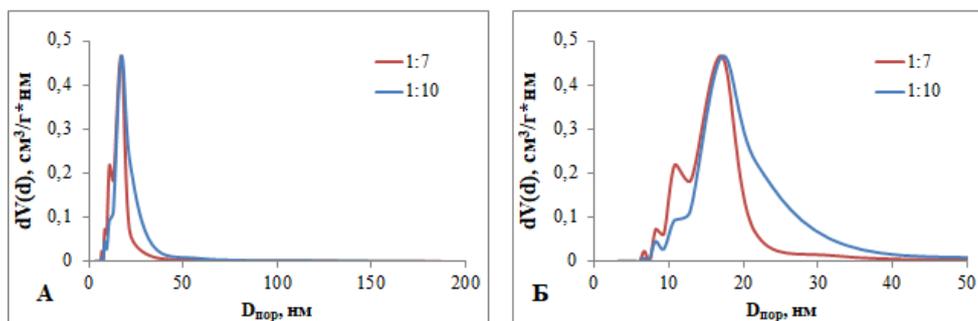
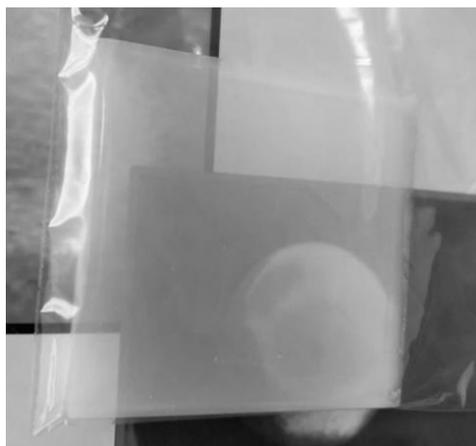


Рисунок 2 – Распределение пор по размерам: А – в диапазоне диаметра пор 0-200 нм, Б – 0-50 нм

Изотермы адсорбции/десорбции относятся к IV типу согласно классификации IUPAC. Наличие петли гистерезиса указывает на протекание капиллярной конденсации в мезопорах (2-50 нм). Данная петля гистерезиса относится к типу H1, что характерно для пористой структуры, частицы которой имеют сферическую форму близкого размера. По дифференциальным кривым распределения пор по размерам можно судить об их узком распределении и, в частности, о преобладающем диаметре пор, который составляет 18 нм. На рисунке 3 изображен пример внешнего вида одного из полученных аэрогелей с разбавлением 1:14. По фотографии видно, что образец светопрозрачен.



**Рисунок 3 – Фотография
светопрозрачного образца 1:14**

В результате работы были получены материалы с низкой плотностью, высокой площадью удельной поверхности и пористостью. По полученным результатам можно сделать вывод о том, что гидрофобизация способствует укреплению внутренней структуры материалов, вследствие чего снижается значение усадки. Кроме того, были получены светопрозрачные материалы с низким коэффициентом теплопроводности, который может быть использован при производстве высокоэффективной теплоизоляции. Такая изоляция особо важна при создании остеклений фасадов зданий на территориях с суровыми климатическими условиями.

*Исследование выполнено за счет гранта
Российского научного фонда № 22-79-00154.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Aerogels handbook: Advances in sol-gel derived materials and technologies / M. A. Aegerter, N. Leventis, M. A. Koebel. New York:Springer, 2011. 932 p.
2. Mahmoudpour M. et al. Carbon-based aerogels for biomedical sensing: Advances toward designing the ideal sensor // Advances in Colloid and Interface Science. 2021. Vol. 298. P. 102550.
3. Liu Y. et al. A self-prepared graphene oxide/sodium alginate aerogel as biological carrier to improve the performance of a heterotrophic nitrifier // Biochemical Engineering Journal. 2021. Vol. 171. P. 108027.
4. A scalable crosslinked fiberglass-aerogel thermal insulation composite / L. An, J. Wang, D. Petit et al. // Applied Materials Today. 2020. Vol. 21. P. 100843.

Ду Яфэн, студент;
Божко И.А., доц., канд. техн. наук
Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА, ИМПЛАНТИРОВАННОГО НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО АЛЮМИНИЯ

Введение

Титан и его сплавы широко используются в различных областях современной промышленности. Поверхностная модификация титана обычно используется для улучшения его механических, физических и эксплуатационных свойств. Метод модификации свойств материалов с помощью направленных пучков заряженных частиц широко используется для решения научных и технических задач [G. Brown. Advances in metal ion sources. Nucl. Instr. Meth., 37/38 (1989), p. 68-73]. Поверхностная модификация титана обычно используется для улучшения его физико-механических свойств. В частности, введение алюминия в титановые сплавы позволяет не только улучшить их механические свойства, но и повысить их стойкость к окислению [Alexander I. Ryabchikov Alexey E. Shevelev, Ultra high fluence implantation of aluminum ions into CP-Ti, Journal of Alloys and Compounds, Vol 793, 2019, Pages 604-612.]. Одним из перспективных методов модификации поверхности материалов является метод ионной имплантации, так как при радиационном воздействии на материал могут быть изменены не только его структура и фазовые свойства, но и элементный состав поверхности и приповерхностного слоя. [C.M. Preece, J.K. Hirvonen. ION IMPLANTATION METALLURGY. Metallurgical Society, Warrendale (1980), p. 197.].

Цель данной работы: проведение анализа элементного и фазового состава поверхностных слоев титана, имплантированного ионами алюминия, до и после проведения электронно-лучевой обработки.

Экспериментальная часть

В качестве мишени для ионной имплантации алюминия использовали образцы титана, близкого по химическому составу к технически чистому сплаву ВТ1-0. Имплантация ионов алюминия в титановый образец осуществлялась в течение 60 минут при температуре 900°C и ускоряющих напряжениях 0.8 и 0.6 киловольт. Затем имплантированные образцы титана были подвергнуты воздействию электронного пучка.

Элементный состав исследуемых образцов определяли методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью энергодисперсионного рентгеновского микроанализатора (EDX) INCA-Energy (Oxford Instruments), встроенного в сканирующий электронный микроскоп LEOEVO-50XVP. Анализ фазового состава исследуемых образцов выполняли методом рентгенофазового анализа (РФА) на основании анализа дифрактограмм, полученных с помощью дифрактометра ДРОН-7(Томский район, Россия).

Результаты и обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены рентгенограммы для образцов титана, имплантированного ионами алюминия при ускоряющем напряжении 0.8 киловольт при $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$ до (TiAl-1) и после электронно-лучевой обработки (TiAl-2). Анализ рентгенограмм образцов титана, имплантированных ионами алюминия при ускоряющем напряжении 0.8 киловольт до (TiAl-1) и после электронно-лучевой обработки (TiAl-2) показал, что в его поверхностных слоях формируется твердый раствор алюминия на основе -титана, концентрация которого составляет около 12 ат.% Al. При переходе от образца TiAl-1 к образцу TiAl-2 присутствующие дифракционные линии, характерные для -Ti, сдвигаются в область меньших углов, что свидетельствует об увеличении межплоскостного расстояния вследствие увеличения периодов решетки, формируемой -фазы. Следовательно, в поверхностных слоях модифицированного образца титана TiAl-2 после электронно-лучевой обработки формируемый твердый раствор на основе -титана содержит около 9 ат.% алюминия.

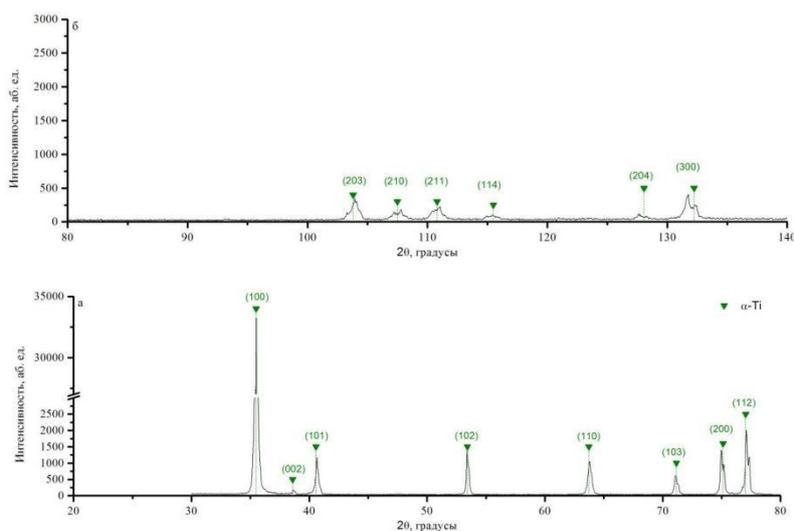


Рисунок 1 – Фрагменты рентгенограмм для образца титана (TiAl-1), имплантированного ионами алюминия при $U=0.8$ кВ, полученные по симметричной схеме съемки в медном $K\alpha$ -излучении

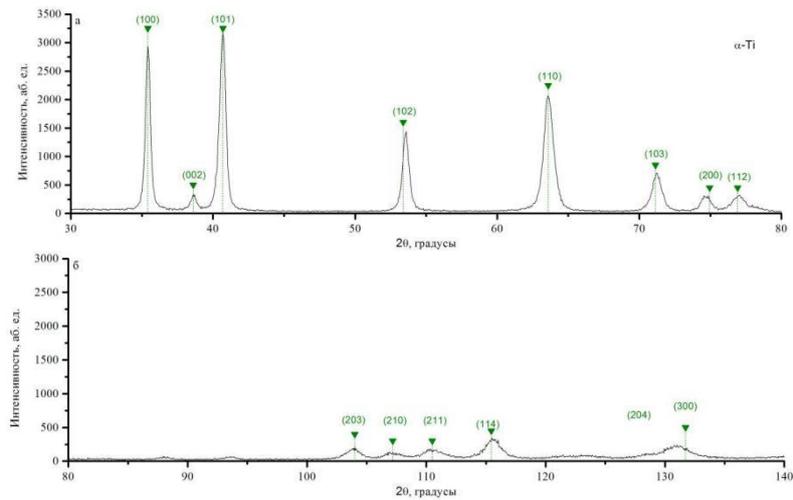


Рисунок 2 – Фрагменты рентгенограмм для образца титана (TiAl-2), имплантированного ионами алюминия при $U=0.8$ кВ, полученные по симметричной схеме съемки в медном $K\alpha$ -излучении

На рис. 3 и 4 представлены рентгенограммы для образцов титана, имплантированного ионами алюминия при ускоряющем напряжении 0.6 киловольт при $T=900$ °С до (TiAl-3) и после электронно-лучевой обработки (TiAl-4), наблюдаются линии, характерные для интерметаллидной α_2 -фазы на основе Ti_3Al . После электронно-лучевой обработки имплантированного образца TiAl-4 на рентгеновской дифрактограмме наблюдается значительное уширение дифракционных линий α_2 -фазы и смещение их в сторону меньших углов, что может быть обусловлено измельчением структуры и значительными деформацией кристаллической решетки формируемой фазы Ti_3Al в результате электронно-лучевой обработки.

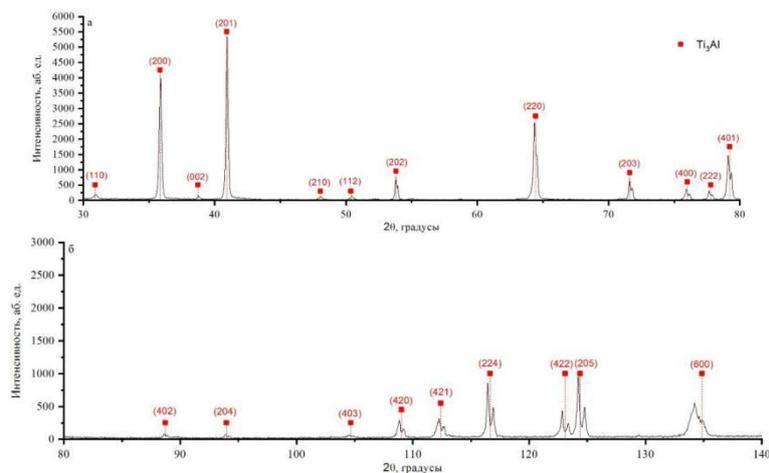


Рисунок 3 – Фрагменты рентгенограмм для образца титана (TiAl-3), имплантированного ионами алюминия при $U=0.6$ кВ, полученные по симметричной схеме съемки в медном $K\alpha$ -излучении

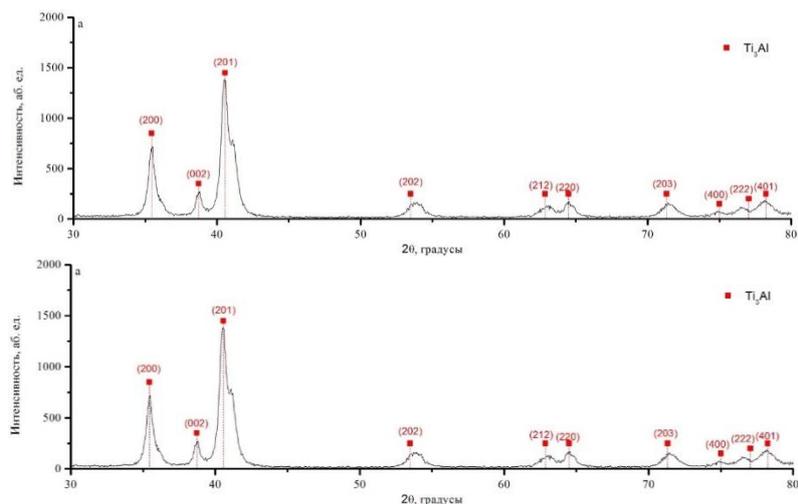


Рисунок 4 – Фрагменты рентгенограмм для образца титана (TiAl-4), имплантированного ионами алюминия при U=0.6 кВ, полученные по симметричной схеме съемки в медном Ka-излучении.

Заключение

По данным рентгенофазового анализа установлено, что после ионной имплантации алюминия в титан при ускоряющем напряжении U=0.8 кВ его поверхностные слои (образец Ti-Al₁) характеризуются кристаллической структурой и содержат твердый раствор алюминия на основе α-Ti (ГПУ) с концентрацией 12 ат. %. При электронно-лучевой обработке имплантированных образцов титана (образец Ti-Al₂) происходит перераспределение внедренного алюминия по глубине модифицированного образца, что приводит к формированию твердого раствора на основе α-Ti (ГПУ) с концентрацией алюминия до 9 ат. %.

Выявлено, что после ионной имплантации алюминия в титан при ускоряющем напряжении U=0.6 кВ, его поверхностные слои (образец Ti-Al₃) характеризуются кристаллической структурой и содержат фазу α₂-Ti₃Al (ГПУ). После электронно-лучевой обработки образца титана (образец Ti-Al₄), имплантированного ионами алюминия, поверхностные слои титана характеризуются формированием мелкокристаллической структуры, состоящей из зерен α₂-фазы на основе химического соединения Ti₃Al.

¹Э.М. Зинина, ¹А.Л. Брусенцева, ¹В.И. Савинков,
¹Н.Н. Клименко, ¹В.Н. Сигаев,
²А.А. Бузов, ²В.П. Чуев

¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева» (г. Москва, Россия);

²Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа» (г. Белгород, Россия)

НАПОЛНИТЕЛЬ КОМПОЗИЦИОННОГО ПЛОМБИРОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА С УЛУЧШЕННЫМИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Современные композиционные пломбировочные материалы состоят из органической матрицы, неорганического наполнителя и связующего вещества - аппрета. Так как содержание наполнителя в данных материалах велико (до 85 %), то очевидно, что физико-химические свойства наполнителя оказывают существенное влияние на прочностные, теплофизические и эстетические свойства пломбы. В связи с этим ведется большое количество исследования по разработке оптимального наполнителя композиционного пломбировочного материала.

Целью работы является разработка стеклонаполнителя на основе SrO-Al₂O₃-SiO₂ системы с улучшенными технологическими характеристиками синтеза.

В качестве наполнителей традиционно используются алюмосиликатные стекла, которые характеризуются повышенными температурами варки (выше 1600°C) [1]. Благодаря содержанию в составе оксидов стронция повышается рентгеноконтрастность стекла, увеличивается химическая стойкость и уменьшается их токсичность [2]. Для повышения технологических параметров стекла в его состав были совместно введены оксиды бора, титана и циркония.

Синтез стекол состава (58,0-50,1)SiO₂ – (27-21)Al₂O₃ – 15,1SrO – (0-10,8)B₂O₃ – (4- 2)TiO₂ – (0-1)ZrO₂ мол.% осуществляли в корундовых тиглях объемом 300 мл при температуре в диапазоне 1600–1480 °С в течение 60 мин. Загрузку тиглей производили при 850 °С. После выработки на металлическую плиту образцы отжигали при 550 °С в течение 4 ч с последующим инерционным охлаждением в печи [3].

Рентгенограммы полученных образцов свидетельствуют об отсутствии кристаллических фаз, исключительно аморфная природа материала. По результатам ДСК наблюдается сначала резкое снижение температуры стеклования с 820 °С до 760 °С при введении 5,8 мол.% оксида бора, а затем постепенное увеличение содержания оксида бора

с 5,8 мол.% до 10,8 мол.% дает равномерное снижение температуры стеклования до 743 °С. Так же при введении 5,8 мол.% оксида бора — резкое изменение значения светопропускания с 60 % до 80 %, а при увеличении с 5,8 мол.% до 10,8 мол.% постепенно возрастает светопропускание до 88 %.

Совместное введение оксидов стронция, титана и циркония дает требуемое значение рентгеноконтрастности (выше 500 %), а с увеличением содержания оксида бора способствует улучшению химической стойкости образцов (стекла с содержанием оксида бора $\geq 7,8$ мол.% принадлежат к I классу).

Перечисленная выше комбинация добавок способствовала улучшению технологических характеристик стекол, в результате чего образцы с содержанием оксида бора выше 7,8 мол. % могут быть рекомендованы в качестве наполнителя композиционного пломбирочного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (по договору 04/21 от 15.04.21).

ЛИТЕРАТУРА

1. Makita M., Nakatsuka A., Takaki H., et al. Effects of barium concentration on the radiopacity and biomechanics of bone cement: experimental study // Radiation Medicine. 2008 V. 26 No. 9 P. 533–538.
2. Поюрловская И.Я. Стоматологическое материаловедение: учебное пособие. – Гэотар Медицина, 2007 (2008). – 192 с.
3. Зинина Э. М., Савинков В. И., Клименко Н. Н., Иванова Е. Д., Брусенцева А. Л., Бузов А. А., Чуев В. П., Сигаев В. Н. Влияние оксида бора на технологические свойства стронциевоалюмосиликатных стекол для стоматологии // Стекло и керамика. 2022. Т. 95, № 11. С. 03–08. DOI: 10.14489/glc.2022.11. pp. 003-008.

УДК 666.11.016.2

¹Е.Д. Иванова, ¹Э.М. Зинина, ¹В.И. Савинков, ¹Н.Н. Клименко,
²А.А. Бузов, ²В.П. Чуев, ²А.А. Романенко, ¹В.Н. Сигаев
¹ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
им. Д. И. Менделеева» (г. Москва, Россия);

²Опытно-экспериментальный завод «ВладМиВа» (г. Белгород, Россия)

СТЕКЛООБРАЗНЫЙ НАПОЛНИТЕЛЬ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ФТОРА ДЛЯ СТЕКЛОИОНОМЕРНЫХ ЦЕМЕНТОВ

В последние полвека велись активные исследования в области стоматологических материалов, а именно стеклоиономерных цементов (СИЦ). Особое преимущество данных композитов заключается в том, что они обладают: высокими адгезивными свойствами, которые положительно сказываются на герметизирующей способности пломбирочного материала; высокой биосовместимостью, заключающейся в отсутствии негативного воздействия на ткани полости рта и оказывающей регенеративный эффект; антибактериальным эффектом, обусловленным выделением фтора. Однако существует ряд задач, требующих дальнейших разработок, такие как улучшение эстетических свойств и увеличение длительности выделения фтора [1, 2].

Данный композит состоит из двух компонентов: стеклопорошка и полимерной матрицы. При этом стеклонаполнитель определяет основные свойства полученного СИЦ: механическая прочность, устойчивость к истиранию, эстетические свойства, количество выделяемого фтора. Таким образом, подбирая технологические условия производства стеклонаполнителя, компоненты и их количественное соотношение в матрице стеклопорошка, возможна регулировка свойств конечного стоматологического композита. Количество фтора, которое остается после варки, влияет на длительность антибактериального эффекта пломбы. Нерегулируемые потери фтора при варке одна из ключевых проблем, которая мешает сохранению достаточного количества его в стекле [3].

В данной работе исследовалось стекло, имеющее матрицу $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2-\text{F}$. Для повышения содержания фтора модифицировался полученный ранее состав, и вводилась поправка на улет в размере 50% [4]. Осуществляли частичную замену SrO на SrF_2 с шагом в 5 и 4 мол.%, получая составы: СИЦ2, СИЦ5F, СИЦ10F, СИЦ14F, где СИЦ2 – реперный состав, с 0 мол.% содержания SrF_2 . Варка производилась в электрических и газопламенных печах, в корундовых тиглях (объемом 150 мл и 600 мл соответственно) при температурах загрузки 850 °С и температуре варки 1500 °С (выдержка при данной температуре составляла 1 час). Выработка производилась как в воду, с целью получения стеклогранул, так и на металлическую пластину.

Для определения наличия кристаллических включения проводился рентгенофазовый анализ на дифрактометре «ДРОН–3М» (излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр). Полученные рентгенограммы (рис. 1) подтверждают аморфность выработанного материала - аморфное гало лежит в интервале 20-30 градусов угла 2Θ . Исследования химического состава синтезированных образцов стекла проведены с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) Thermo Electron QUANT'X – рентгенофлуоресцентный анализатор (EDXRF). Построены кривые зависимости содержания фтора от содержания SrF_2 мол.% (рис. 2).

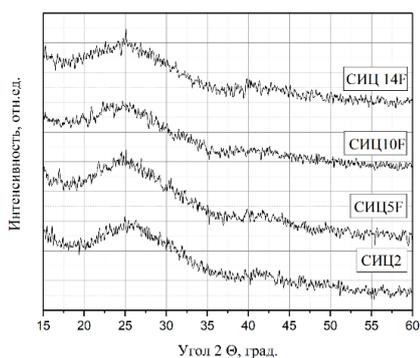


Рисунок 1 – Рентгенограммы, исследованных образцов

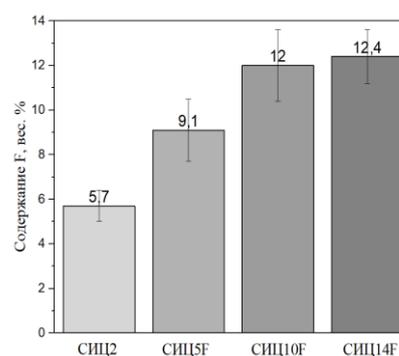


Рисунок 2 – Содержание F мол.% в образцах

Можно заметить, что с увеличением SrF_2 и учетом поправки на улет содержание фтора повышается. При этом наиболее высокие значения зафиксированы для образцов СИЦ10F и СИЦ14F. Расчеты были взяты как средние между 40 точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (по договору 04/21 от 15.04.21)

ЛИТЕРАТУРА

1. British Pat. No. 1316129. Surgical cement / A. D. Wilson, V. E. Kent; applied for 1969, published 1973.
2. Русанов Ф. С., Поюровская И. Я., Кречина Е. К., Согачев Г. В. Адгезия как критерий выбора материала для реставрации зубов с дефектами в пришеечной области // *Стоматология*. 2015. Т. 94, № 4. С. 29 – 34.
3. Griffin S. G., Hill R. G. Influence of glass composition on the properties of glass polyalkenoate cements. Pt IV. Influence of fluorine content // *Biomaterials*. 2000. V. 21. P. 693 – 698.
4. Романенко А. А., Зинина Э. М., Савинков В. И. и др. Стекла с повышенным содержанием оксида фосфора для наполнителей стеклоиономерных цементов / *Стекло и керамика*. 2022. Т. 95, № 11. С. 9–16.

**ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ
ОТ СООТНОШЕНИЯ Na₂O/K₂O В ИСХОДНОМ СОСТАВЕ**

Одним из классов nano структурированных материалов являются пористые стекла. Они находят применение в производстве катализаторов, синтезе сорбентов, мембран, матриц для нанокomпозитов, также пористые стекла пригодны для применения в биомедицине [1-3]. Микроструктура данных материалов характеризуется наличием разветвленных пор в стеклянном каркасе, при этом размер пор варьируется от нескольких ангстрем до сотен нанометров.

Параметры пористых стекол, такие как удельная поверхность, объем и диаметр пор зависят как от метода синтеза материала, так и от состава.

Различными авторами изучалось влияние добавок типа Al₂O₃, MoO₂, P₂O₅, F⁻ и PbO, V₂O₅, MoO₃, WO₃ на свойства пористых стекол [2, 4]. Согласно опубликованным работам, изменение состава в различной степени влияет на характеристики пористых стекол. Ранее были определены зависимости характеристик пористых стекол от соотношения стеклообразующих оксидов SiO₂/GeO₂ [5].

Целью данной работы было определить влияние постепенного замещения оксида натрия на оксид калия к изменению таких пористых характеристик исследуемого материала, как удельная поверхность, объем и диаметр пор. Этот вопрос достаточно актуален, поскольку информации об изменении характеристик пористых стекол при варьировании типа щелочного катиона в литературе крайне мало.

Методом выщелачивания были синтезированы пористые стекла, исходные составы по синтезу которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Состав исходных стекол

Обозначение	Содержание оксидов, мол. %					Na ₂ O/ K ₂ O
	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	GeO ₂	
1Na/0K	7,6	0,0	39,9	42,5	10,0	1/0
2Na/1K	5,1	2,5	39,9	42,5	10,0	2/1
1Na/1K	3,8	3,8	39,9	42,5	10,0	1/1
1Na/2K	2,5	5,1	39,9	42,5	10,0	1/2
0Na/1K	0,0	7,6	39,9	42,5	10,0	0/1

Полученные материалы были изучены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Изотермы адсорбции/десорбции

азота представлены на рисунке 1. В таблице 2 приведены данные по удельной поверхности и объему микро- и мезопор исследуемых стекол.

Таблица 2 – Удельная поверхность и объем пор

Название	Уд. поверхность, м ² /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г
1Na/0K	470,2	0,125	0,093
2Na/1K	460,4	0,146	0,116
1Na/1K	450,0	0,147	0,075
1Na/2K	463,7	0,150	0,027
0Na/1K	522,7	0,172	0,004

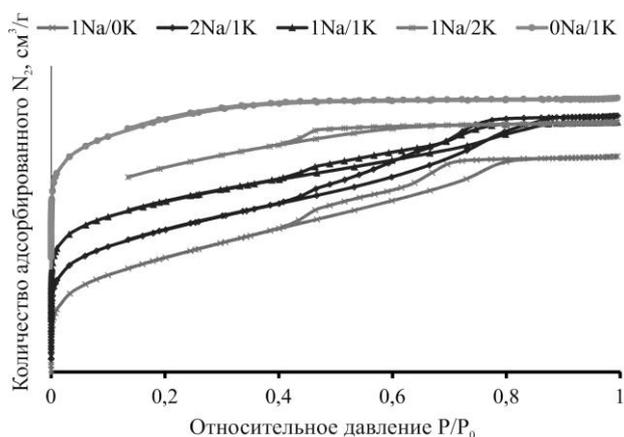


Рисунок 1 – Изотермы адсорбции-десорбции азота

Общими отличительными чертами всех изотерм являются: резкий подъем изотерм при низких давлениях, который указывает на наличие микропор (поры размерами менее 2 нм) и горизонтальная форма изотерм при высоких относительных давлениях, которая указывает на отсутствие в структуре материалов макропор (пор размерами более 50 нм).

Изотермы адсорбции для всех пористых стекол кроме 0Na/1K имеют петлю гистерезиса, что говорит о наличии мезопор (поры размерами от 2 до 50 нм). При этом формы петли гистерезиса сильно отличаются между собой. Для пористых стекол, в исходном составе которых мольная доля оксида калия равна или выше доли оксида натрия (1Na/1K, 1Na/2K) петля гистерезиса узкая, что соответствует наличию мезопор маленького диаметра при небольшом их объеме.

Для остальных стекол петля гистерезиса охватывает более широкий диапазон давлений и указывает на более широкое распределение мезопор по размерам. Изотерма пористого стекла 0Na/1K не имеет петли гистерезиса. Исходя из этого, можно сделать вывод, что при полном замещении оксида калия на оксид натрия при синтезе пористого стекла, получаемые стекла являются микропористыми.

Распределение пор по размеру представлено на рисунке 2.

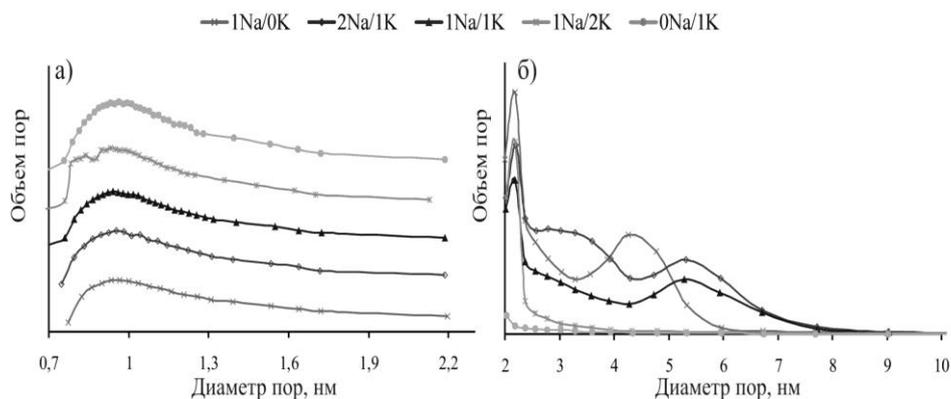


Рисунок 2 – Распределение пор по размерам: микропор (а), мезопор (б).

Все пористые стекла обладают достаточно большим объемом микропор. Поры диаметром до 2 нм имеют мономодальное распределение, максимум для всех материалов располагается на 0,95 нм (рис 2а). При возрастании содержания калия в стеклах, объем микропор также возрастает, максимальный объем микропор имеет образец 0Na/1К, минимальный объем – 1Na/0К.

Диаметр мезопор в стеклах можно оценить, как 2 - 8 нм (рис.2б). Можно отметить, что пористые стекла с большим количеством натрия имеют большой объем пор данного размера, достигающий максимума у материала 2Na/1К, при увеличении доли калия объем мезопор значительно уменьшается, и у стекла 0Na/1К поры диаметром более 2 нм практически отсутствуют.

Таким образом, было показано, что все материалы характеризуются очень развитой поверхностью, при этом удельная площадь принимает максимальное значение 522,7 м²/г для пористого стекла 0Na/1К с максимальным содержанием калия. При замещении оксида натрия на оксид калия в системе Na₂O-B₂O₃-SiO₂-GeO₂ возрастает объем микропор, а объем мезопор снижается. При этом в стеклах с соотношением оксида калия к оксиду натрия 1/1 и выше, доля микропор преобладает.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005), часть экспериментальных работ выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (ГЗ № 075-00880-22 ПР).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar, A., Influence of textural characteristics on biomineralization behavior of mesoporous SiO₂-P₂O₅-CaO bioactive glass and glass-ceramics / Kumar, A., Sudipta, Murugavel, S. // Materials Chemistry and Physics. 2020. Vol. 242. P. 122511.

2. Burunkova, J.A., Arsenic trisulfide-doped silica-based porous glass / Burunkova, J.A., Alkhalil, G., Veniaminov, A.V., Csarnovics, I., Molnar, S., Kokenyesi, S. // Optics & Laser Technology. 2022. Vol. 147. P. 107658.

3. Ibrahim, M.H., A Review of Porous Glass-Ceramic Production Process, Properties and Applications / Ibrahim, M.H., Mustaffar, M.I., Ismail, S.A., Ismail, A.N. // Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2169(1). P. 012042.

4. Janowski, F., Porous Glasses / Janowski, F., Enke D., // Handbook of Porous Solids. 2002. P. 1432-1542.

5. Korobatova N.M., Effect of the SiO₂/GeO₂ ratio in the Na₂O-B₂O₃-SiO₂-GeO₂ system on the characteristics of porous glasses / Korobatova N.M., Koroleva O.N. // Materialia. 2023. Vol. 27 P. 101669.

УДК 544.7

Я. Лю, А.Ю. Годымчук
Томский политехнический университет
(г. Томск, Россия)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА СРЕДЫ НА ОСАЖДЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ Zn

Введение

Наночастицы цинка (НЧ Zn) используются в основных отраслях промышленности, например, для улучшения механических и антикоррозионных свойств полимерных покрытий [1]. Производство, применение и утилизация НЧ могут привести к их попаданию в водоносные горизонты с последующим вредным влиянием на гидробионты [2].

Исследования показали, что на биологические свойства НЧ большое внимание оказывает их коллоидная стабильность, которая в поверхностных водах зависит от рН раствора [3] и концентрации солей [4]. Не смотря на имеющиеся публикации данных по влиянию состава среды на коллоидные свойства НЧ Zn практически отсутствуют.

Целью работы являлось показать влияние концентрации соли и рН на седиментационные свойства наночастиц цинка в водных средах.

Экспериментальная часть

В работе исследовали НЧ Zn, полученные методом электрического взрыва металлической проволоки (ООО «Передовые порошковые технологии», г.Томск, Россия). Согласно данным производителя, средний размер частиц составлял 60 нм, а содержание оксидной пленки – не более 5 мас.%.

Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду (рН=6,5±0,2, дистиллятор АЭ-25 МО (ОАО ТЗМОИ, Тюмень,

Россия), в которой создавали значение pH (6, 7 и 8) титрованием 0,1 М растворами NaOH и HNO₃ при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке BioSan MS-3000 (Heidolph, Россия, 200 об/мин, элемент 5 x 10 мм). Значения pH регистрировали с помощью универсального pH-метра ST3100-F (Ohaus, США, ±0,01 pH, Ag/AgCl электрод). Воду с заданным значением pH использовали для приготовления растворов с концентрацией (ионной силой) NaCl 0,5, 5, 50 и 500 мМ. Навески NaCl взвешивали на весах ALC-110d4 (Acculab, Россия, точность ±0,0001 г).

Чтобы приготовить суспензию, к 0,05 г навеске НЧ добавляли 50 мл раствора соли с заданным pH. Далее суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 4 л, мощность 120 Вт) в течение 15 мин. Затем контейнер вручную встряхивали в течение 5 секунд, и из него наполняли стеклянную кювету спектрофотометра для исследований.

Для изучения седиментационных свойств НЧ в работе измеряли коэффициент светопропускания (T, %) в стеклянных цилиндрических кюветах на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония, 560 нм, 25±2°C) в течение 60 минут. В качестве эталона использовали дистиллированную воду (T=100%).

Относительное изменение величины T/T₀ (где T₀ – коэффициент светопропускания в начальный момент времени) можно сопоставить с изменением коэффициента адсорбции (A/A₀, уд.ед.) или концентрации частиц в суспензии (C/C₀, уд. ед, где C – коэффициент адсорбции в момент времени t, мин; C₀ – исходный коэффициент адсорбции суспензии (t=0 мин). Кинетику седиментации уточняли с помощью полуэмпирической модели скорости осаждения первого порядка, которая может использоваться для описания, зависящего от времени удаления НЧ из водной фазы [5]:

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{C_{res}}{C_0}\right) e^{-k_{sed}t} + \frac{C_{res}}{C_0} \quad 1)$$

где t – время седиментации, мин; k_{sed} – константа скорости седиментации, мин⁻¹; C₀ – относительная начальная концентрация частиц (или адсорбция A = -lg(Tt /100), C_{res} – относительная остаточная концентрация через бесконечное время, основанная на данных, полученных через 60 минут.

Параметр (1-C_{res} /C₀) отражал степень осаждения частиц.

Результаты и обсуждение

Показано, что исследуемые НЧ осаждаются независимо от концентрации NaCl. Однако, концентрация соли и pH имеют важное значение для параметров осаждения. Результаты статистической обра-

ботки показали, что рН и концентрация соли не влияют на профиль кривой седиментации НЧ Zn (рис. 1а-1в).

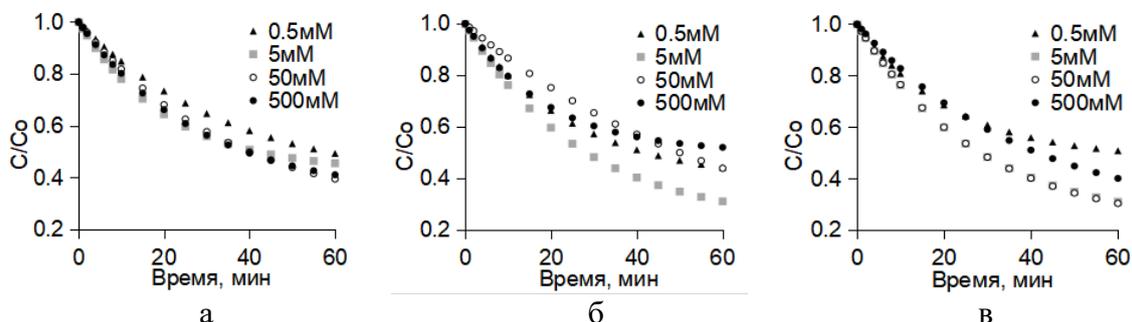


Рисунок 3 – Влияние концентрации NaCl на осаждение НЧ при рН 6 (а), 7 (б) и 8 (в)

Уравнение седиментации первого порядка хорошо описывает осаждение исследуемых частиц: коэффициент детерминации $R^2 \geq 0.9649$ ($p < 0,05$) (табл. 1).

Таблица 1 – Коэффициент аппроксимации R^2 для седиментационных кривых.

рН	Концентрация NaCl, мМ			
	0,5	5	50	500
6	0,9845	0,9963	0,9649	0,9684
7	0,9775	0,9927	0,9885	0,9692
8	0,9928	0,9892	0,9771	0,9662

В нейтральной и слабощелочной среде влияние концентрации NaCl неоднозначно. Явное влияние концентрации на скорость седиментации установлено при рН = 8: чем больше соли в растворе, тем быстрее НЧ агрегируют, образуя крупные агломераты, которые затем просто оседают. Например, в 0,5 и 500 мМ растворах константа скорости осаждения составила 0,045 и 0,025 мин⁻¹, соответственно (рис.1а), а степень осаждения составила 52 и 76%, соответственно (рис.2б). Вероятно, с увеличением концентрации соли сжимается двойной электрический слой на частицах, снижается энергетический барьер и ослабляется отталкивание между частицами, тем самым вызывая агломерацию и ускоряя седиментацию агрегатов.

В литературе указывается, что увеличение концентрации соли приводит к значительному снижению абсолютного значения заряда частиц в суспензии, что соответствует более слабому электростатическому отталкиванию. И вероятность столкновения и сцепления между частицами с образованием агрегатов больше из-за сильного притяжения между частицами. В тоже время, при избытке ОН⁻ ионов могут образовываться труднорастворимые гидроксиды, которые могут мешать застоявшейся жидкости у поверхности, способствуя агрегации и, соответственно, седиментации.

Также видно, что любое отклонение рН от нейтральной приводит к уменьшению стабильности суспензий. Например, в 50 мМ растворе ряду рН 6...7...8 скорость осаждения НЧ составила 0.022...0.016...0.035 мин⁻¹, соответственно (рис. 2а).

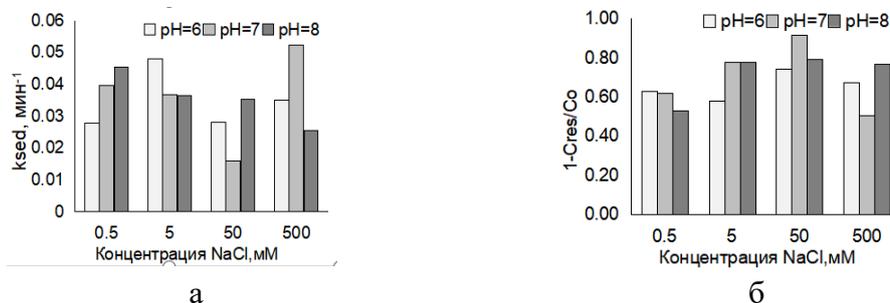


Рисунок 2 – Влияние концентрации NaCl на скорость осаждения k_{sed} , мин⁻¹ (а) и степень осаждения $1 - C_{res}/C_0$ (б) НЧ при разном рН

Заклучение

Таким образом, с применением электровзрывных наночастиц Zn со средним размером 60 нм показано, что седиментация частиц хорошо описывается уравнением седиментации первого порядка ($R^2 \geq 0.9649$). Также установлено, что в щелочной среде с увеличением концентрации NaCl от 0,5 до 500 мМ седиментация интенсифицируется – скорость седиментации и степень осаждения увеличиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shi X., Nguyen T.A., Suo Z., Liu Y., Avci R. Effect of nanoparticles on the anticorrosion and mechanical properties of epoxy coating // Surface and Coatings Technology. – 2009. – Vol.204(3). – P.237-245.
2. Abdel-Khalek A.A., Hamed A., Marie M.A. The accumulation potency of bulk and nano zinc metal and their impacts on the hematological and histological perturbations of Oreochromis niloticus. Water, Air, & Soil Pollution. – 2016. – Vol.227. – P.1-13.
3. Van Koetsem F., Verstraete S., Van der Meeren P., Du Laing G. Stability of engineered nanomaterials in complex aqueous matrices: settling behaviour of CeO₂ nanoparticles in natural surface waters // Environmental Research. – 2015. – Vol.142. – P.207-214.
4. French R.A., Jacobson A.R., Kim B., Isley S.L., Penn R.L., Baveye P.C. Influence of ionic strength, pH, and cation valence on aggregation kinetics of titanium dioxide nanoparticles // Environmental Science and Technology. – 2009. – Vol.43(5). – P.1354-1359.
5. Qiu Y., Mu Z., Wang N., Wang X., Xu M., Li H. The aggregation and sedimentation of two different sized copper oxide nanoparticles in soil solutions: Dependence on pH and dissolved organic matter // Science of the Total Environment. – 2020. – Vol.731. – P.139215.

**ВЛИЯНИЕ pH НА КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ
TiO₂ В РАСТВОРЕ ГЛИЦИНА*****Введение***

Наночастицы TiO₂ перспективны в качестве косметических добавок, катализаторов, солнечных элементов, пищевых добавок и компонентов фильтров для очистки воды [1]. В процессе получения и использования наночастицы через различные пути могут попадать в водные среды и взаимодействовать с живыми организмами [2].

Известно, что биологические свойства наночастиц зависят от их агрегационного состояния, определяемого составом окружающей воды, pH, а также свойствами и составом самих наночастиц [3]. Поэтому данные о физико-химических свойствах необходимы для прогнозирования свойств и установления механизмов взаимодействия с клетками. Однако, в силу разнообразия производимых наночастиц в литературе не хватает данных по влиянию pH на коллоидные свойства наночастиц в присутствии аминокислот. Поэтому целью работы являлось определение влияния pH на коллоидные свойства наночастиц TiO₂ в водном растворе глицина.

Экспериментальная часть

В работе использовали наночастицы TiO₂ со средним размером частиц 20 нм, приобретенные у компании PlasmaChem (type P25, Германия, <https://shop.plasmachem.com/>).

Для приготовления суспензий сначала в дистиллированной воде (pH=6.5±0.3, дистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) доводили pH до 3, 7 и 11 кислотно-основным титрованием при перемешивании на магнитной мешалке MS3000 (Biosan, Россия, 300 об/мин) 0,1 М растворами NaOH и HNO₃. Значение pH контролировали с помощью pH-метра ST3100 (Ohaus, Россия).

В воду с заданным значением pH добавляли навеску наночастиц и глицина (NH₂-CH₂-COOH, CAS 56-40-6): концентрация наночастиц в суспензии составляла 200 мг/л, а глицина – 0.001 М. Взвешивание веществ проводили с помощью аналитических весов ALC-110d4 (Acculab, Россия, ±0,0001 г). Затем суспензии гомогенизировали в ультразвуковой ванне ODA-LQ40 (ОДА Сервис, Россия, 120 Вт, 40 кГц) в течение 10 мин. Аликвоту суспензии для анализа отбирали с верхней трети объема суспензии и переносили в цилиндрическую стеклянную кювету спектрофотометра (Ø5 мм).

Для изучения седиментации наночастиц измеряли коэффициент светопропускания (T , %) на спектрофотометре PD-303 (Arel, Япония) при 440 нм каждые 10 минут в течение 180 минут, из которого T рассчитывали оптическое поглощение A (1) и остаточную концентрацию частиц в системе C/C_0 (2):

$$A = -\lg \frac{T}{100} \quad (1)$$

$$\frac{A}{A_0} = \frac{C}{C_0}, \quad (2)$$

где A – оптическое поглощение в момент времени t , A_0 – начальное оптическое поглощение, C – концентрация в момент времени t , уд.ед., C_0 – начальная концентрация ($C_0=1$ уд.ед).

Для подгонки кинетики седиментации и параметризации седиментации использовали полуэмпирическую модель [4] первого порядка:

$$\frac{C}{C_0} = \left(1 - \frac{C_{res}}{C_0}\right) e^{-k_{sed} \cdot t} + \frac{C_{res}}{C_0} \quad (3)$$

где t – время седиментации, мин; k_{sed} – константа скорости седиментации, мин⁻¹; C_{res} – концентрация неосевших частиц за бесконечное время (180 мин), мг/л; $1 - \frac{C_{res}}{C_0}$ – степень осаждения частиц.

Коллоидные свойства наночастиц (распределение частиц по размерам и ζ -потенциал) измеряли на анализаторе Zetasizer Nano (Malvern, США, He-Ne-лазер, 4 мВт, 633 нм). Измерения проводили в углу обнаружения 173°, позиции в кювете автоматически определялись программным обеспечением. Для измерений 1 мл суспензии помещали в U-образную полистирольную кювету. Измерения проводили не менее трех раз при 25°C. Из данных распределения (q_i – доля частиц (%)) с диаметром d_i) рассчитывали средний размер агрегатов d_{cp} :

$$d_{cp} = \sum d_i \frac{q_i}{100} \quad (4)$$

Результаты и обсуждение

Установлено, что при отклонении рН от нейтральной, размеры агрегатов уменьшаются: в ряду рН 3...7...11 величина d_{cp} составляет 147...507...245 нм (рис.1а). Агрегацию частиц в нейтральной среде подтверждают данные измерения заряда: при рН=7 наименьший заряд по абсолютной величине. В целом, влияние увеличения рН на ζ -потенциал в растворе глицина описывается нисходящей функцией (рис.1), что согласуется с ранее опубликованными результатами на наночастицы TiO₂ [5].

Влияние рН на осаждение наночастиц существенно. Видно, при рН=3 осаждение исследуемых наночастиц едва заметно, при увеличе-

нии pH значительно ускоряется осаждение частиц. Например, через 3 ч концентрация частиц составила 4.8 и 68.8 %, соответственно при pH 3 и 7 (рис.1б). При pH=11 исследуемые частицы имеют максимальную скорость осаждения.

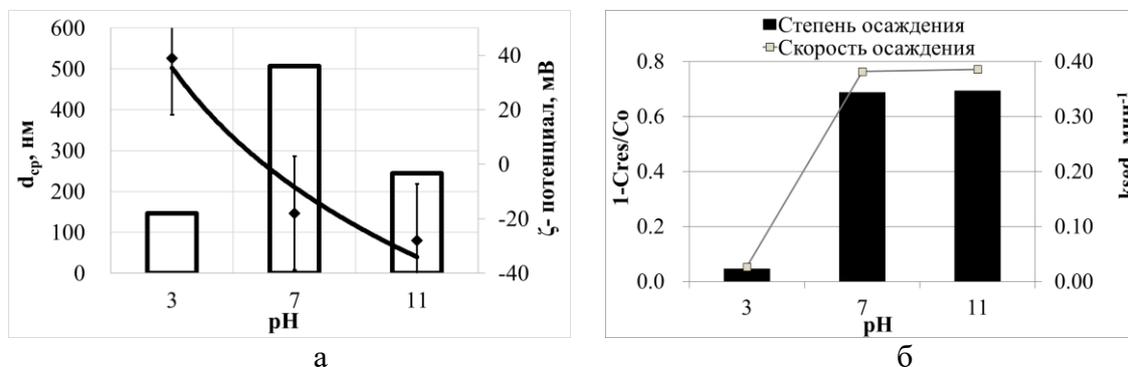


Рисунок 1 – Влияние pH на изменение ζ -потенциала (мВ) и среднего размера (d_{cp} , нм) (а) и на скорость осаждения (k_{sed} , мин⁻¹) и степень осаждения ($1-C_{res}/C_0$, уд.ед.) (б) наночастиц TiO₂ в растворе глицина.

Результаты дисперсионного, электрокинетического и седиментационного анализа согласуются между собой в кислой и нейтральной среде. Однако, при pH=11, где образуются не самые крупные агрегаты, скорость седиментации все равно сохраняется большой, как при pH=7. Вероятно, в щелочной среде, частицы с малым зарядом поверхности претерпевают дополнительную агрегацию в течение эксперимента, что, соответственно, приводит к седиментации.

Заключение

На примере наночастиц TiO₂ со средним размером ~20 нм продемонстрировано влияние pH на размер, заряд и осаждение наночастиц в суспензиях глицина.

Показано, что в нейтральной среде для суспензий характерна интенсивная агрегация, а при отклонении от pH=7 размер частиц уменьшается. При увеличении pH скорость и степень осаждения частиц в суспензиях увеличивается.

Результаты получены с применением оборудования ЦКП НОИЦ НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710

ЛИТЕРАТУРА

1. Colmenares J.C., Aramendía M.A., Marinas A., Marinas J.M., Urbano F.J. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems // Applied Catalysis A: General. – 2006. – Vol.306. – P.120-127.
2. Baker T.J., Tyler C.R., Galloway T.S. Impacts of metal and metal oxide nanoparticles on marine organisms // Environmental Pollution. – 2014. – Vol.186. – P.257-271.

3. Farre M., Gajda-Schranz K., Kantiani L., Barcelo D. Ecotoxicity and analysis of nanomaterials in the aquatic environment // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2009. – Vol.393. – P.81-95.

4. Quik J.T.K., Stuart M.C., Wouterse M., Peijnenburg W., Hendriks A.J., Meent D. Natural colloids are the dominant factor in the sedimentation of nanoparticles // Environmental Toxicology and Chemistry. – 2012. – Vol.31. – P. 1019-1022.

5. Ustunol I.B., Gonzalez-Pech N.I., Grassian V.H. pH-dependent adsorption of α -amino acids, lysine, glutamic acid, serine and glycine, on TiO₂ nanoparticle surfaces // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol.554. – P.362-33.

УДК 537.226

¹Д.С. Золотухин, ¹А.С. Леньшин, ¹П.В. Середин

¹Воронежский государственный университет
(г. Воронеж, Российская Федерация);

²А.М. Мизеров (СПбАУ РАН, Академический университет
(г. Санкт-Петербург, Российская Федерация))

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ НАНОРАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР GaN и AlGaN, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-АКТИВИРОВАННОЙ МОЛЕКУЛЯРНО-ПУЧКОВОЙ ЭПИТАКСИИ НА КРЕМНИЕВЫХ ПОДЛОЖКАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БУФЕРНОГО СЛОЯ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

В настоящее время большой интерес вызывают гетероструктуры на основе (Al,In,Ga)N системы материалов, которая используется как для изготовления радиационно-стойких, высокотемпературных транзисторов с высокой подвижностью (HEMT), так и для оптоэлектронных приборов ультрафиолетового диапазона. Объединение АІІN материалов с кремниевой схемой обработки сигнала открывает широкое поле для появления новых функциональных устройств, которые объединили бы в себе высокие оптоэлектронные свойства АІІN и развитые, более экономичные технологии на основе подложек Si.

Однако, формирование гетероструктур ІІІ-N/Si все еще значительно затруднено в силу различий в свойствах материалов: разница в коэффициентах температурного расширения (КТР) и параметрах решетки приводит к генерации высокой плотности прорастающих дислокаций и прочих дефектов и ухудшает приборные характеристики конечных устройств.

Один из перспективных технологических приемов, дающих возможность получить у сформированных гибридных гетероструктур высокие функциональные свойства, может быть основан на использовании податливой структурированной кремниевой подложки, состоящей из пористого кремния и слоя карбида кремния. Поэтому темой нашей работы стало структурно-спектроскопическое исследование эпитаксиальных слоев III–N, выращенных на гибридной подложке, содержащей слои карбида кремния и пористого кремния. Слои пористого кремния (~100 нм) были получены электрохимическим травлением пластин монокристаллического кремния КДБ и ориентацией (111) в растворе плавиковой кислоты, аналогично описанному в работах [1,2]. Эпитаксиальные слои GaN и AlGaN на подложках двух типов выращивались в едином ростовом процессе методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота (ПА МПЭ) на установке Veeco Gen 200. Морфология поверхности изучалась с помощью атомно-силовой (АСМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии.

Проведены структурно-спектроскопические исследования эпитаксиальных слоев AlGaN и GaN, выращенных методом молекулярно-пучковой эпитаксии с плазменной активацией азота на гибридных подложках SiC/*por-Si*, содержащих слои карбида кремния и пористого кремния. С использованием методов рентгеновской дифрактометрии, рамановской и фотолюминесцентной спектроскопии показано, что сформированные на гибридной подложке тонкие пленки имеют минимальные остаточные напряжения и интенсивную фотолюминесценцию.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 19-72-10007.

ЛИТЕРАТУРА

1. P.V. Seredin, A.S. Lenshin, et al. //Mat. Sci. in Sem. Proc. 39. 551 (2015).
2. I. P.V. Seredin, D.L. Goloshchapov, A.S. Lenshin et al. // Physica E 104. 101 (2018).

Е.В. Королева, Д.Г. Фукина, А.В. Корягин,
Е.В. Шилова, Е.В. Сулейманов
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СОЕДИНЕНИЯ α -Te₂MoO₇

В настоящее время поиск новых фотокаталитических материалов является одним из перспективных направлений научных исследований благодаря тому, что с одной стороны такие материалы позволяют получить дешевое экологически чистое топливо - водород, а с другой стороны использование таких соединений решает вопрос очистки сточных вод и воздуха, так как приводит к реакциям фотоокисления органических примесей и инактивации микробиологических загрязнителей [1].

В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых эффективных фотокаталитических систем, способных работать под видимым светом. В рамках данной задачи соединения в системе оксидов теллура и молибдена (α , β -Te₂MoO₇, Mo₅TeO₁₆, TeMoO₅) представляют практический интерес, так как показано, что некоторые составы обладают каталитической активностью в реакции окисления этиллактата в пируват, а другие характеризуются подходящим для фотокатализа электронным строением [2].

В ходе данной работы был получен образец α -Te₂MoO₇ твердофазным синтезом из солей (NH₄)₂TeO₄ и (NH₂)₆Mo₇O₂₄. Методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6100 (10-90°), было установлено, что образец является монофазным. Уточнение его кристаллической структуры методом Ритвельда подтвердило, что образец характеризуется моноклинной сингонией с пр.гр. P2₁/c (рис. 1). Элементный состав определен методом рентгеновского микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-IT300LV (JEOL) с системой энергодисперсионного анализа detector X-Max^N 20 (Oxford Instruments)). Содержание Te (L α), Mo (L α) и O (K α) соответствует 19.43 ат.%, 10.39 ат.% и 70.17 ат.%, что отвечает формуле Te₂MoO₇.

Для полученного Te₂MoO₇ методом дифференциально термического анализа (Shimadzu DTG-60H) было исследовано его термическое поведение. Обнаружено, что образец плавится при температуре 550°С.

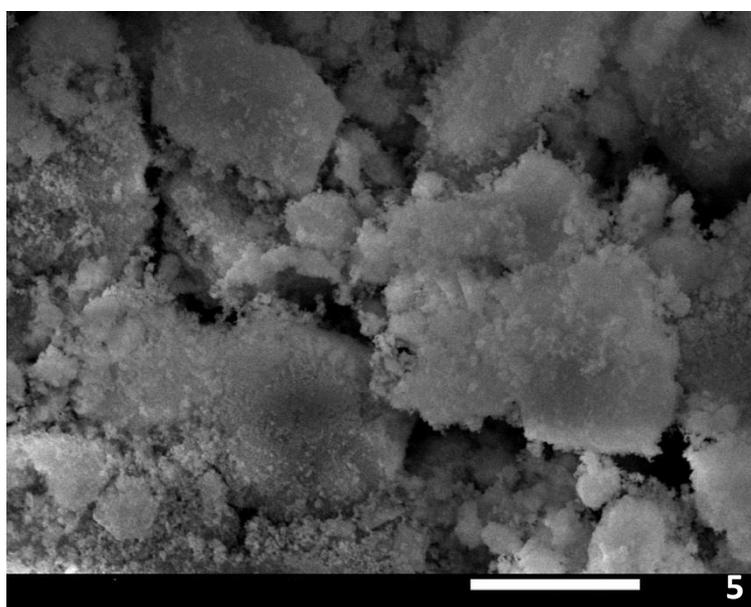
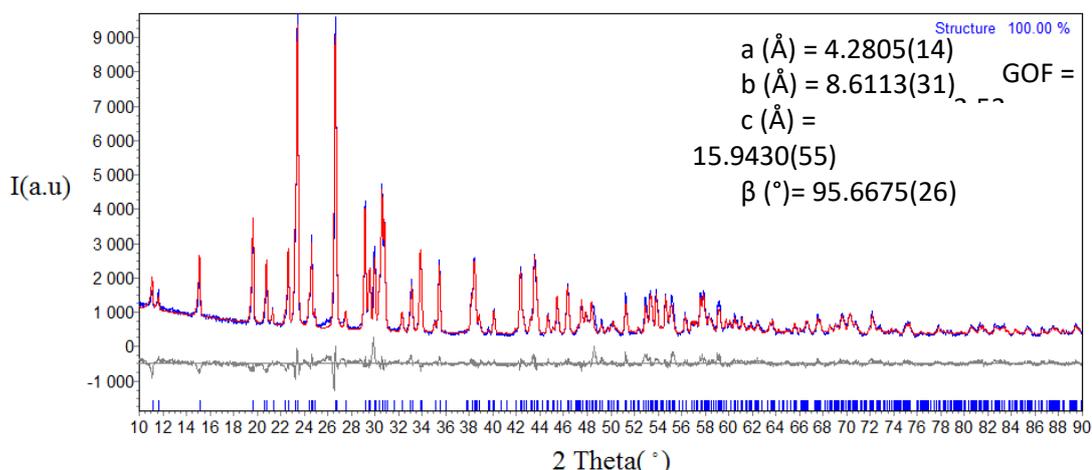


Рисунок 1 – Рентгенограмма порошкового образца (А) и СЭМ-изображения соединения Te_2MoO_7 (Б)

Методом спектроскопии отражения была определена оптическая ширина запрещенной зоны $E_g(\text{Te}_2\text{MoO}_7) = 3.11$ эВ, что соответствует УФ диапазону света. Для соединения были рассчитаны положения края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды для водной среды при помощи теоретического приближения: уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны и на поверхности соединения нет специфических квантовых состояний.

Таким образом, при облучении соединения Te_2MoO_7 УФ-светом с энергией равной или большей ширине запрещенной зоны, на его поверхности будет происходить образование электронно-дырочных пар, которые могут привести к окислению воды до кислорода и гидроксильных радикалов.

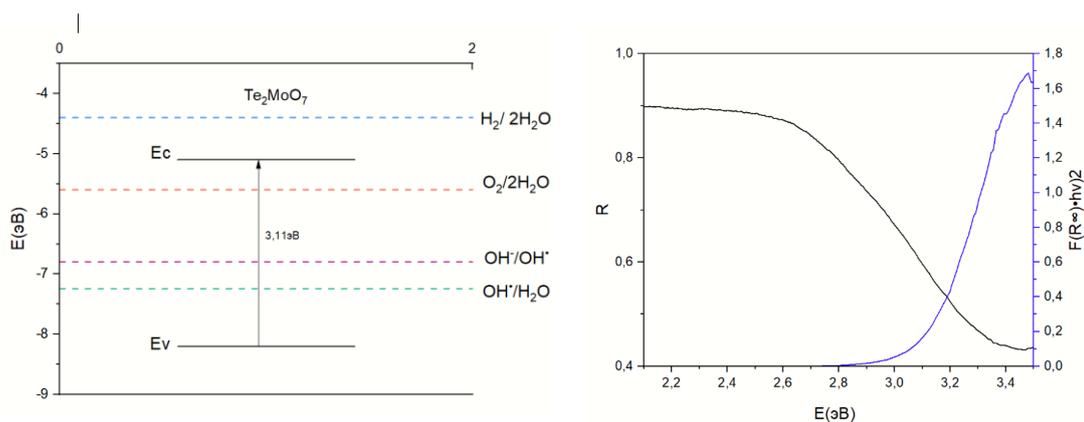


Рисунок 2 – Спектры диффузного отражения, схематичное электронное строение (А) и функция Тауца (Б) соединения Te_2MoO_7 .

Для проверки фотокаталитической активности соединения был поставлен эксперимент по окислению красителя метилового оранжевого (МО). Для этого предварительно перетертый до среднего размера частиц $\sim 300\text{-}400$ нм порошок соединения поместили в 50 мл раствора МО с концентрацией 20 мг/л в кварцевую пробирку с мешалкой и облучали систему спектром ртутной лампы сверхвысокого давления ДРШ-250 в течение 3 часов после достижения в системе адсорбционно-десорбционного равновесия. Изменение концентрации МО составило около 15%.

Для оценки глубины процесса конверсии МО методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС) были исследованы растворы до и после фотокатализа (рис. 3).

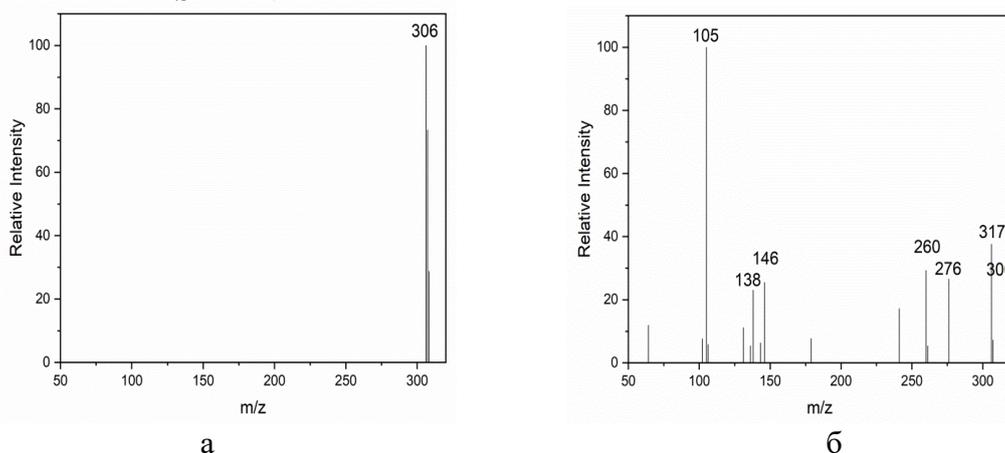


Рисунок 3 – Масс-спектры раствора МО до (А) и после (Б) фотокаталитического разложения

Исходный раствор МО характеризуется массами m/z 306-307, которые соответствуют исходной и диссоциированной молекуле МО. Однако после фотокаталитического разложения в спектре появляются массы m/z 105, 260, 276, 146, 138 которые описывают продукты деме-тилирования молекулы МО и разложения ее до простых ароматиче-ских соединений.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hiromu Hayashi Additive telluromolybdates. Structure and cataly- sis in oxidation Catalysis Surveys from Japan 3 (1999) 43–52
2. Harry L.Tuller, Peter K.Moon Materials Science and Engineering: В Volume 1, Issue 2, November 1988, Pages 171-197.

УДК 544.032.14

С.В. Телегин, Д.В. Утманцева, Е.В. Сулейманов
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ НА ФАЗОВУЮ СТАБИЛЬНОСТЬ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $Ba_2In_{2-x}Fe_xO_5$ ($x=0-1.0$)

Сложные оксиды на основе индата бария в настоящее время яв- ляются перспективными протонными проводниками. В зависимости от типа и степени легирования они характеризуются структурой с вы- сокой анионной подвижностью: браунмиллерита или перовскита. Та- кие материалы находят широкое применение в твердооксидных топ- ливных элементах в качестве протонных проводников, риформерах углеводородов или датчиков кислорода/водорода [1].

Протонная проводимость в сложных оксидах на основе индата бария обусловлена возможностью диссоциативного поглощения в их структуру молекул воды из газовой фазы, что приводит к образова- нию протонных дефектов. Молекулы воды индуцируют протонную проводимость, превращая исходный $Ba_2In_2O_5$ в $Ba_2In_2O_4(OH)_2$ [2]. Так как в определенных условиях возможно разложение исходного соеди- нения, устойчивость материала к парам воды будет являться ключе- вой характеристикой.

Синтез образцов проводили по методу Печини. В качестве пре- курсоров использовали карбонат бария, оксид индия, порошок метал- лического железа лимонную кислоту и этиленгликоль. Железо было

получено восстановлением оксида железа Fe_3O_4 в токе водорода при $600\text{ }^\circ\text{C}$. Для синтеза применялись исходные реактивы с квалификацией чистоты «ХЧ» и выше.

Однофазность полученных образцов контролировали методом рентгенофазовым анализом (РФА) на дифрактометре LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония) с применением программного обеспечения Match. Для расчёта параметров кристаллической решётки фазы использовали программное обеспечение Fullprof [3]. Параметры элементарной ячейки приведены на рисунке 1. Вследствие разупорядочения тетраэдров InO_4 при $x = 0.6-1.0$ удвоение параметров элементарных ячеек вдоль a , c и учетверение вдоль b пропадает.

Для определения влияния паров воды на исследуемые образцы были собраны термостатированные камеры, в которых в течение 24 суток поддерживались следующие условия:

- (А) температура $21\text{ }^\circ\text{C}$, влажность $\sim 0.02\text{ мг/м}^3$;
- (В) температура $-22\text{ }^\circ\text{C}$, влажность 0.3 г/м^3 ;
- (С) температура $21\text{ }^\circ\text{C}$, влажность 16 г/м^3 ;

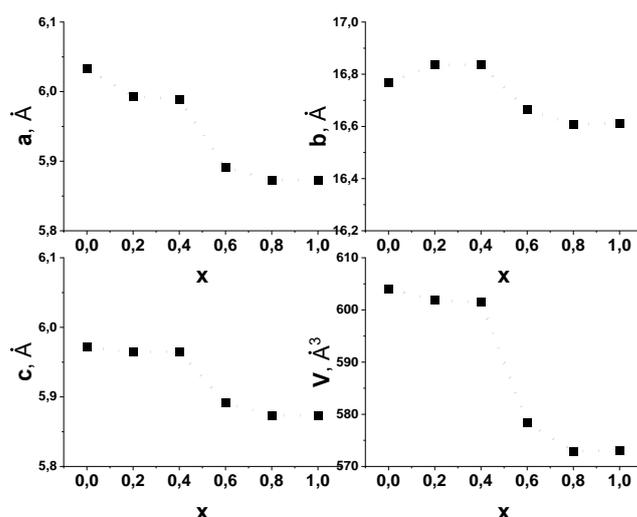


Рисунок 1 – Изменение параметров элементарной ячейки в зависимости от содержания железа в $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0 - 1.0^*$)
 (*для $x = 0.6, 0.8, 1.0$ параметры $a=a \cdot 2$, $b=b \cdot 4$, $c=c \cdot 2$, $V=V \cdot 16$)

Таким образом, впервые синтезирован ряд твердых растворов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ ($x = 0 - 1.0$). С увеличением содержания железа элементарная ячейка уменьшается, а кристаллическая структура претерпевает скачкообразное изменение симметрии с орторомбической в тетрагональную.

Существование однофазных соединений в интервале $0.4-0.6$ остается объектом последующих исследований. Экспериментально

определена деградация кристаллической структуры при высоком содержании паров воды в атмосфере (16 г/м^3). Определено, что в области невысоких концентраций паров воды и/или низких температур кристаллическая структура сложных оксидов устойчива (следов деградации не наблюдается). Рассчитано содержание гидроксильных групп: $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_{4.65}(\text{OH})_{0.7}$ и $\text{Ba}_2\text{In}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_{4.8}(\text{OH})_{0.4}$.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024).

ЛИТЕРАТУРА

1. Choi S. Exceptional power density and stability at intermediate temperatures in protonic ceramic fuel cells / S. Choi, C. J. Kucharczyk, Y. Liang, X. Zhang, I. Takeuchi, H.I. Ji, S.M. Haile // *Nature Energy*. – 2018. – Т. 3, № 3. – P. 202-210.

2. Fisher C. A. J. Defect, protons and conductivity in brownmillerite-structured $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ / C.A.J. Fisher, M.S. Islam // *Solid State Ionics*. – 1999. – Т. 118, № 3. – P. 355-363.

3. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // *Physica B: Condensed Matter*. – 1993. – Т. 192, № 1. – P. 55-69.

УДК 66.017

В.Е. Супрунчук, Л.В. Тарала, Е.А. Бражко,
В.П. Тищенко, В.А. Тарала
Северо-Кавказский федеральный университет
(г. Ставрополь, Россия)

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ АКТИВАТОРА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ КЕРАМИКИ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$

Прозрачные керамические материалы в настоящее время все чаще рассматриваются для применения в светодиодах или лазерных средах. Среди оптической керамики можно выделить иттрий - алюминиевый гранат ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) благодаря его структурным особенностям, позволяющим замещать катионы Y^{3+} и Al^{3+} легирующими примесями – катионами металлов с близкими ионными радиусами (например, Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} и др.), что приводит к изменению характеристик YAG [1].

В ходе работы было осуществлено введение Ce^{3+} в матрицу $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ с целью формирования керамики состава $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Al}_5\text{O}_{12}$

($x=0.01$; 0.0125, 0.015, 0.0175; 0.02, 0.0225 и 0.025) с последующим изучением структуры, морфологии керамического порошка, а также оптических и люминесцентных свойств люминесцентной керамики.

Синтез керамических порошков составов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ при варьировании содержания Ce^{3+} был осуществлен методом распыления раствора солей церия, алюминия и иттрия, в качестве осадителя был использован 25% раствор аммиака, содержащий сульфат аммония в концентрации 0,45 М.

Для получения керамики был использован метод вакуумного спекания. Спекание образцов осуществляли при температуре 1800 °С, с изотермической выдержкой 10 часов. Отжиг керамических образцов осуществляли в высокотемпературной печи Nabertherm 08/18 при температуре 1450 °С в течении 10 ч.

Исследование фазового состава керамических порошков выполнялось при помощи рентгеновского дифрактометра (XRD, Empyrean, Panalytical, Netherlands). На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$.

На дифрактограммах присутствуют характеристические пики $Y_3Al_5O_{12}$, что свидетельствует об образовании граната, иных фаз не было обнаружено.

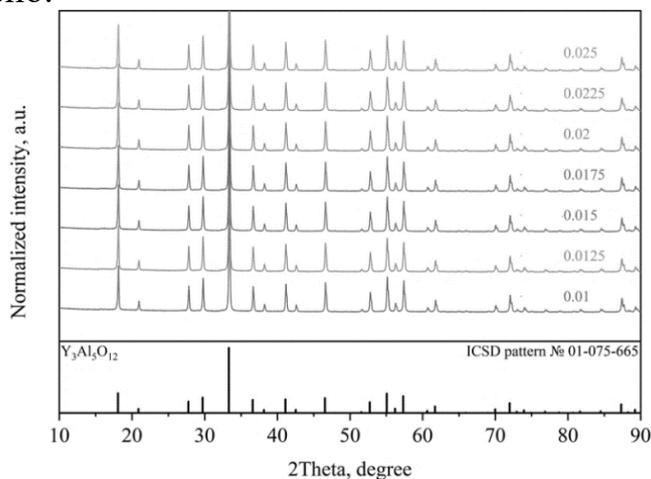


Рисунок 1 – Дифрактограммы керамических порошков $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$

Оценка светопропускания образцов осуществлялось на длине волны $\lambda=540$ нм с применением спектрофотометра СФ-56. С повышением содержания Ce^{3+} при спекании образцов при 1800 °С прозрачность керамики снижалась. Это связано с тем, что внедрение церия создает дефекты кристаллической решетки YAG, присутствие которых ухудшает оптические свойства керамики.

Исследования люминесцентных свойств образцов $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ при возбуждении светом с длиной волны 450 нм, показали (рис 3), что максимумы люминесценции находятся в области 535-545 нм. При

этом с повышением содержания Ce^{3+} наблюдалось смещение максимумов люминесценции за счет увеличения искажения кристаллического поля материала и смещения энергетических уровней [2].

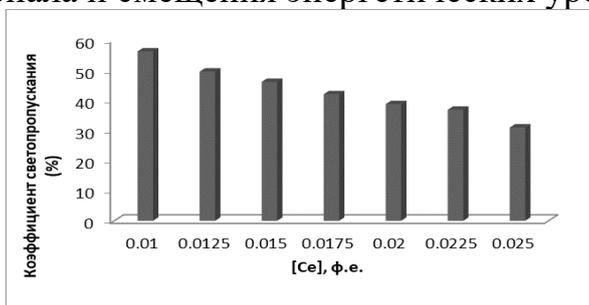


Рисунок 2 – Зависимость светопропускания образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$ от содержания церия Ce^{3+}

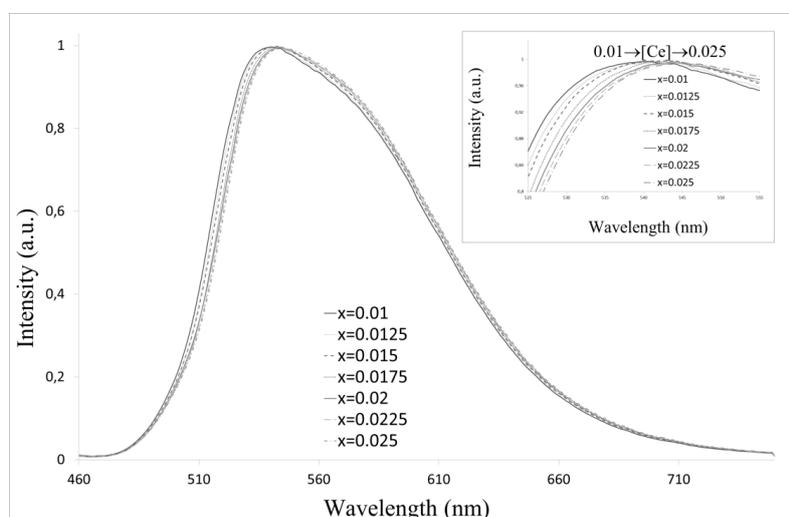


Рисунок 3 – Спектры люминесценции образцов керамики $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$

На основании проведённого исследования можно сделать вывод, что светопропускание, интенсивность люминесценции, а также положение максимума спектров люминесценции находятся в зависимости от концентрации церия в $Y_{3-x}Ce_xAl_5O_{12}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FSRN-2022-0015).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen, C. A new thermal insulation ceramic pigment: Ce-doped $Y_3Al_5O_{12}$ compounds combined with high near-infrared reflectance and low thermal conductivity/ C. Chen, A. Han, M. Ye, J. Wang, X. Chen //Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Т. 886. – С. 161257.
2. Nakamura, H. Massive red shift of Ce^{3+} in $Y_3Al_5O_{12}$ incorporating super-high content of Ce/ H. Nakamura, K. Shinozaki, T. Okumura, K. Nomura, & Akai, T. //RSC advances. – 2020. – Т. 10. – №. 21. – С. 12535-12546.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ХРОМА

Металлоорганические координационные полимеры (МОКП) представляют собой развивающийся класс высокопористых материалов, состоящих из неорганических ионов металлов или кластеров, координированных с органическими лигандами. Такой трехмерный каркас имеет очень большую площадь поверхности, до тысяч квадратных метров на грамм материала [1]. Путем выбора соответствующего металла, лигандов размер пор может конструироваться. Основное применение МОКП основано на абсорбции и разделении газообразных веществ; кроме того, эти ультрапористые материалы в настоящее время перспективны и для микроэлектроники, оптики, удаления загрязняющих веществ, доставки лекарств, контраст-агентов, биореакторов [2].

Одними из самых важных представителей данного класса соединений являются MIL-101 (Cr), MIL-100 (Cr). Эти материалы обладают не только большой удельной поверхностью ($2200\div 3500$ м²/г), но и высокой стабильностью. [3].

В настоящее время самым распространенным методом синтеза данных соединений является гидротермальный синтез с использованием HF [3]. Процесс характеризуется хорошим выходом, а продукт имеет высокую степень кристалличности и характеризуется большой удельной поверхностью. Однако длительность процесса кристаллизации достигает 48 ч, а использование HF и некоторых органических растворителей сопряжено с опасностью для здоровья и загрязнением окружающей среды. Таким образом, актуальным является поиск быстрых и экологически чистых методов синтеза.

Целью данной работы является исследование различных экологически безопасных методик синтеза МОКП на основе хрома. Для исследования взяты три типа образцов МОКП.

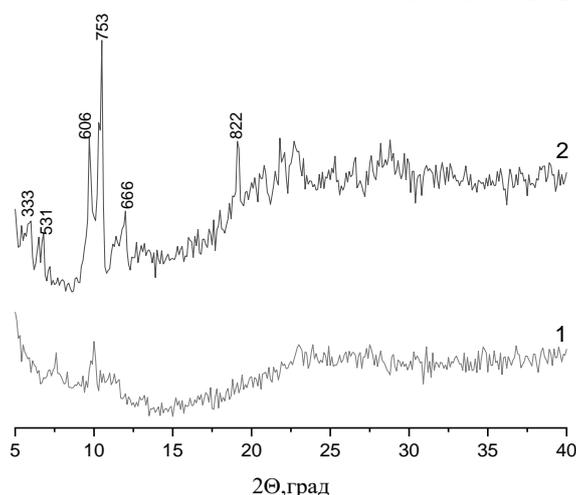
MIL-100(Cr) получали по методике [4]. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (3,2 г, 8 ммоль) и 1,3,5-бензолтрикарбоновую кислоту (0,84 г, 4 ммоль) смешали и перетирали в ступке на протяжении 40 минут при комнатной температуре. После чего полученную смесь перенесли в автоклав с тефлоновым покрытием на 50 мл и выдержали в печи при 210 °С 15 ч. После чего продукт зеленого цвета промывали дистиллированной во-

дой при 70 °С 3 часа и EtOH при 60 °С 3 часа, сушили в вакууме при 150 °С 12 часов.

Для синтеза MIL-101(Cr) выбрали методику [3]. Cr(NO₃)₃·9H₂O (4,14 г) и 1,4-бензолдикарбоновую кислоту (1,249 г) смешали и перетирали в ступке на протяжении 30 минут при комнатной температуре. После чего полученную смесь перенесли в автоклав с тефлоновым покрытием на 50 мл и выдержали в печи при 210 °С 16 ч. Затем продукт зеленого цвета промывали дистиллированной водой при 70 °С 3 часа и EtOH при 60 °С 3 часа, сушили в вакууме при 120 °С 12 часов.

Для синтеза MIL-101(Cr)-H₂O суспензию из 1,4-бензолдикарбоновой кислоты (0,83 г) и Cr(NO₃)₃·9H₂O (2 г) в 20 мл H₂O нагревали в автоклаве (50 мл) при 210 °С 18 ч. Осадок промывали водой, этанолом, ацетоном и N,N-диметилформамидом и сушили 12 ч при 80 °С, а затем в вакууме 48 ч при 30 °С [3].

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с излучением Co Kα1 (α = 1,79021°Å). Спектры рентгеновской дифракции образцов MIL101(Cr) представлены на рис. 1.1. Для порошка MIL-101(Cr)-H₂O дифракционные рефлекссы, соответствующие плоскостям отражения индексированы и соответствуют положениям рефлексам, указанным для стандартной структуры MIL-101(Cr). Таким образом синтезированный образец представляет собой фазу MIL-101(Cr), обладающую достаточно хорошей кристалличностью. Интенсивные пики, появляющиеся под малыми углами (2θ) на рентгенограмме, свидетельствуют о том, что этот материал имеет большое количество пор в своей структуре [4].



**Рисунок 1 – Рентгенографические спектры MIL-101(Cr):
1 – MIL-101(Cr), 2 – MIL-101(Cr)-H₂O**

В отличие от образцов MIL-101(Cr)-H₂O для материала, полученного без растворителя MIL-101(Cr) отдельные характерные дифракционные рефлекссы фазы МОКП очень слабы, что указывает на

малое содержание кристаллической фазы. Возвышение базовой линии спектров в спектре в области углов $20-40^\circ$ может указывать на присутствие в образце остатков 1,4-бензолдикарбоновой кислоты, используемой в этом случае в качестве линкера [4].

Рентгеновский дифракционный спектр образца MIL-100(Cr), синтезированного без растворителя, представлен на рис. 1б. В этом случае явно проявляющиеся рентгеновские рефлексии в области малых углов совпадают с рефлексиями, относящимися к фазе MIL-100(Cr). Они частично проиндексированы и соответствует данному соединению. Широкое возвышение в спектре в области диапазона углов от 20 до 40° , с заметным рефлексом при 28° , скорее всего принадлежит непрореагировавшим остатком 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты [5].

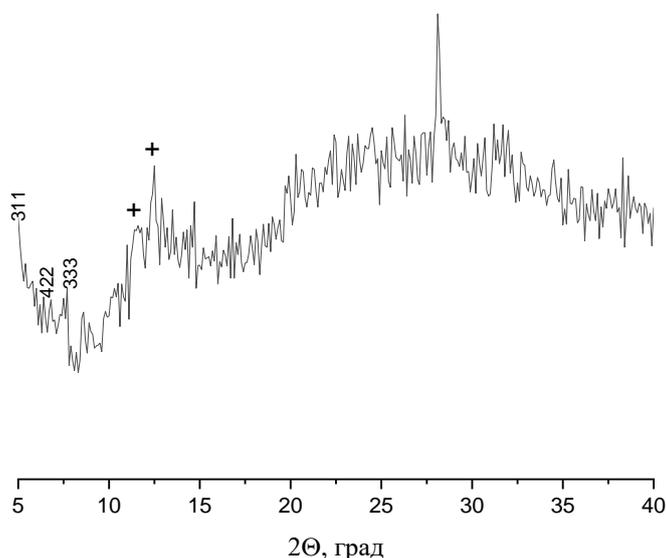


Рисунок 2 – Рентгенографический спектр MIL-100(Cr), где + - характерные рефлексии

Поглощение воды измеряли с помощью анализатора влажности MAX 50 Radwag после 24 ч пребывания в атмосфере с влажностью 90 % при $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Адсорбционные свойства образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (77 К) физической адсорбции-десорбции азота, полученных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics). Образцы MIL-101(Cr) и MIL-100(Cr), полученные без использования растворителя, проявили малую способность к адсорбции водных паров, что хорошо согласуется с данными о площади их поверхности (Таблица 1) и не совпадает с характерными значениями для данных соединений. MIL-101(Cr)-H₂O большое значение площади поверхности и водопоглощения, что указывает на хорошую адсорбционную способность данного образца.

Таблица 1 – Параметры порошков Mil-100(Cr) и Mil-101(Cr)

Название образца	Водопоглощение, мг/г при 90% р/р ₀	Площадь поверхности методом ВЕТ, м ² /г	Площадь поверхности методом Ленгмюра, м ² /г
Mil-101(Cr)-H ₂ O	1064,15	2291,51	3179,85
Mil-100(Cr)	209,52	20,62	31,48
Mil-101(Cr)	304,17	112,92	159,84

Таким образом для исследования экологически чистых способов получения МОКП были проанализированы два метода. Образцы, синтезированные без использования растворителя, обладали недостаточной кристалличностью и небольшими величинами площади поверхности, что свидетельствует о низкой эффективности метода синтеза без растворителя. В отличие от этого Mil-101(Cr)-H₂O, полученный в водной среде, имеет характеристики близкие к литературным данным. Эти характеристики незначительно уступают Mil-101(Cr) полученному по методике с HF.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rowsell, J. L. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials/ J. L. Rowsell, O. M. Yaghi //Microporous and Mesoporous Materials. – 2004. – Vol. 73, №3. –P 14 .
2. Farha, O. K. Metal–organic framework materials with “ultrahigh surface areas: is the sky the limit?/ O. K. Farha [et.al]// J. Am. Chem. Soc. – 2012. – №134. – P.15016–15021.
3. Bromberg, L. Chromium(III) Terephthalate Metal Organic Framework (MIL-101): HF-Free Synthesis, Structure, Polyoxometalate Composites, and Catalytic Properties. / L. Bromberg, Y. Diao, H. Wu, S.A. Speakman, T. A. Hatton // Chemistry of Materials. – 2012. – Vol. 24, №9. – P. 1664–1675.
4. Shih Y.-H. Metal–organic frameworks: new matrices for surface-assisted laser desorption–ionization mass spectrometry. / Y.-H. Shih, C.-H. Chien, B. Singco, C.- L. Hsu, C.-H. Lin, H.-Y. Huang // Chemical Communications. 2013. - Vol. 49(43). – P. 4929.
5. Simon, M.A. Hydrothermal Synthesize of HF-Free MIL-100(Fe) for Isoniazid-Drug Delivery/ M. A Simon [et.al]// Sci Rep. – 2019. – №9. – P.16907.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ МЕДИ В ХОДЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ПОСЛЕДУЮЩЕГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ ЕЕ НА СТАНЕ РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКИ

За последние десятилетия в современном материаловедении все чаще используются методы интенсивной пластической деформации, как одни из наиболее эффективных способов измельчения микроструктуры и изменения механических свойств материалов. Одной из разновидностей интенсивной пластической деформации (ИПД) является радиально-сдвиговая прокатка (РСП) [1].

Также известно, что правильный подбор предварительной термической обработки некоторых черных и цветных металлов и сплавов перед операцией его деформирования зачастую позволяет дополнительно измельчить исходный размер зерна [2, 3]. Если говорить о медном сплаве М1, то ранее авторами данной работы уже были проведены исследования влияния процесса радиально-сдвиговой прокатки на эволюцию микроструктуры данного сплава [4]. Но исходные заготовки из медного сплава М1 перед деформированием никакой предварительной термической обработке не подвергались.

Поэтому целью данной работы является исследование влияния предварительной термической обработки на эволюцию микроструктуры медного сплава М1 при деформировании его на стане радиально-сдвиговой прокатки.

Для достижения поставленной цели было проведено компьютерное моделирование совмещенного режима обработки меди марки М1, включающего в себя предварительную термическую обработку (отжиг, закалка) и последующую радиально-сдвиговую прокатку, что позволит определить влияние данного термомеханического воздействия на эволюцию микроструктуры данного сплава. Для этого были построены 2 модели в программном комплексе Deform. В первой модели заготовка диаметром 38 мм и длиной 80 мм подвергалась нагреву до 700°С при скорости нагрева 80°С/час, затем выдерживалась при заданной температуре 50 минут для равномерного прогрева по сечению, после чего резко охлаждалась со скоростью 500°С/сек до комнатной температуры, т.е. моделировался процесс закалки. Во второй модели режим нагрева и выдержки были аналогичными, скорость охлаждения

до комнатной температуры составляла $80^{\circ}\text{C}/\text{час}$, т.е. моделировался процесс отжига. После чего обе заготовки подвергались трем циклам радиально-сдвиговой прокатки с обжатиями по 3 мм в каждом проходе.

В качестве исходного размера зерна было принято значение в 100 мкм. Поскольку из ряда работ [1, 3] известно, что основное измельчение структуры при радиально-сдвиговой прокатке происходит преимущественно в поверхностных слоях заготовки, то для анализа была выбрана зона на глубине 1 мм от поверхности.

На рисунке 1 представлены результаты моделирования структуры.

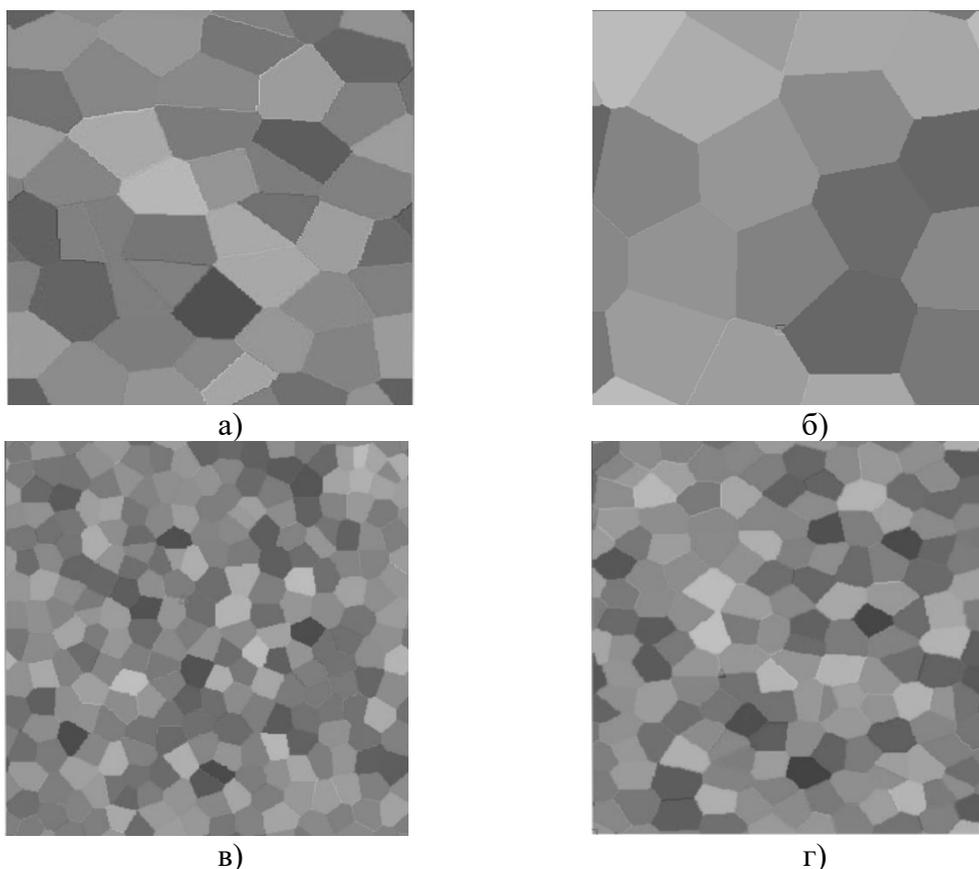


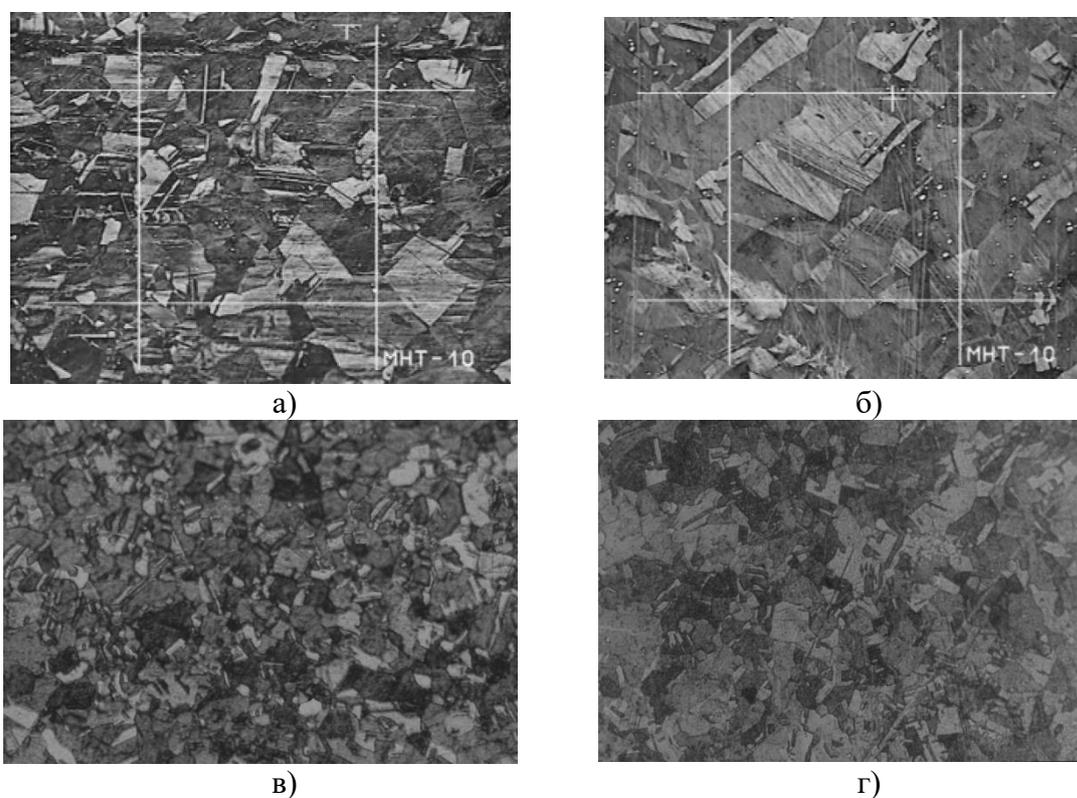
Рисунок 1 – Результаты моделирования микроструктуры:
а) после закалки; б) после отжига; в) после закалки+3 цикла РСП;
г) после отжига+3 цикла РСП

После проведения закалки исходное зерно измельчается со 100 мкм в исходном состоянии до 60 мкм. При отжиге размер зерен практически не изменяется и остается на уровне 100 мкм. Реализация интенсивной пластической деформации в виде трех циклов радиально-сдвиговой прокатки приводит к существенному измельчению зерен в обеих моделях. Однако за счет различной предварительной термической обработки конечные размеры зерен отличаются. После закалки и

трех циклов РСП средний размер зерен равен 13-15 мкм, тогда как после отжига и трех циклов РСП средний размер зерен равен 20-22 мкм.

При лабораторном эксперименте материалом исследования являлась техническая медь марки М1 (Cu 99,99%) в состоянии поставки. До радиально-сдвиговой прокатки медные прутки диаметром 38 мм подвергали отжигу и закалке при температуре 700°C в течение 50 минут и охлаждении соответственно на воздухе или в воде. Деформацию осуществляли на стане радиально-сдвиговой прокатки «СПВ-08» с исходного диаметра прутка 38 мм до диаметра 29 мм за 3 перехода при комнатной температуре.

На рисунке 2 показаны оптические фотографии микроструктуры меди после предварительной термической обработки: отжиг и закалка.



**Рисунок 2 – Микроструктура меди, x100: а) после закалки;
б) после отжига; в) после закалки+3 цикла РСП;
г) после отжига+3 цикла РСП**

Микроструктура отожженной меди имеет равноосные полиэдрические зерна с наличием двойников, средний размер зерен составляет 100мкм (рисунок 2б). После закалки медь теряет свою полиэдрическую структуру и становится более дисперсной, зерна становятся более вытянутыми в направлении градиента охлаждения, средний размер зерен 65 мкм (рисунок 2а).

Фотографии микроструктуры, полученные при изучении меди марки М1 после РСР представлены на рисунках 2в-г. В результате 3 циклов деформирования методом радиально-сдвиговой прокатки в медном прутке произошло измельчение структуры в независимости от вида предварительной термической обработки. Но как видно из анализа микроструктуры средний размер зерен после деформирования закаленной структуры более диспергирован. Так с применением предварительной термической обработки закалка микроструктура измельчилась с 65 до 18 мкм за 3 цикла деформирования. А с применением отжига зерно измельчилось со 100 до 25 мкм. Суммарное снижение размера зерна при применении закалки составляет 73%, а при применении отжига – 75%.

Заключение

Применение предварительной термической обработки влияет на конечный размер зерна после деформирования методом радиально-сдвиговой прокатки. А принимая во внимание, что охлаждение меди в воде позволяет делать этот металл более пластичным, можно судить о снижении усилия в процессе деформирования.

*Данное исследование финансировалось Комитетом науки
Министерства образования и науки Республики Казахстан
(Грант № AP14869128).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Galkin, S.P. Radial shear rolling as an optimal technology for lean production // Steel in Translation. - 2014. - №44 (1). - P. 61-64.
2. Богатов, А.А. Винтовая прокатка непрерывно-литых заготовок из конструкционных марок стали: учеб. пособие / А.А. Богатов, Д.А. Павлов, Д.Ш. Нухов. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2017. – 164 с.
3. Лопатин, Н.В. Математическое моделирование радиально-сдвиговой прокатки титанового сплава ВТ6 в условиях формирования глобулярной структуры / Н.В. Лопатин, Г.А. Салищев, С.П. Галкин // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2011 – №5. – С. 44-49.
4. Naizabekov, A. Combined process "helical rolling-pressing" and its effect on the microstructure of ferrous and non-ferrous materials / A. Naizabekov, S. Lezhnev, A. Arbutov, E. Panin // Metallurgical Research and Technology. – 2018. - Vol. 115. 213.

ИЗУЧЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ НОВОГО СОВМЕЩЕННОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ УПРОЧНЕННОЙ ВИНТОВОЙ АРМАТУРЫ

Если говорить об арматуре, используемой в строительстве, то это прутки, имеющие рифленую поверхность или же гладкую поверхность. При этом к особой группе строительной арматуры можно отнести винтовую арматуру, которая отличается от обычной рифлёной арматуры тем, что ребра ее профиля служат не только для лучшего сцепления с бетоном, но и благодаря особому расположению образуют по всей длине стержня, так называемую винтовую резьбу.

Уже давно во всем мире альтернативным вариантом решения многих проблем повышения качества металлопродукции, получаемой обработкой давлением, в том числе и упрочнения различного арматурного профиля, является использование при его производстве способов обработки давлением, реализующих в ходе деформирования интенсивной пластической деформации. Одной из таких разработок является совмещенный процесс, предложенный в работе [1], и позволяющий получать упрочненный арматурный профиль с градиентной ультрамелкозернистой структурой. Но хоть данная установка для получения упрочненного винтового арматурного профиля и имеет очень простую конструкцию и при этом она обеспечивает эффективную проработку исходной заготовки для получения ультрамелкозернистой структуры, но она все равно имеет существенный недостаток. И этот недостаток связан с ее не очень высокой технологичностью.

Для решения этой задачи, нами предложена совершенно новая энергоэффективная технология получения упрочненной винтовой арматуры, которая совмещает в единый процесс радиально-сдвиговую прокатку и деформацию скручивания в матрице, обеспечивающей формирование винтового профиля арматуры (за аналог матрицы была взята матрица, представленная в работе [1]).

Целью данной работы является компьютерное моделирование предложенного совмещенного способа получения арматурного профиля и изучение напряженно-деформированного состояния металла при его реализации. Для решения поставленной задачи использовали программный комплекс Deform.

При создании модели в программе Deform были приняты следующие допущения: материал заготовки является изотропным, в нем отсутствуют начальные деформации, несплошности, включения и т.д.; тип заготовки – пластичный, тип инструментов – жесткий; материал заготовки – сталь AISI 1015, соответствующая стали марки 15; начальная температура нагрева заготовки – 1100 °С; коэффициент теплопередачи между заготовкой и инструментом был принят равным 5 кВт/(м²·°С); теплопередача между заготовкой и окружающей средой была активирована; скорость вращения валков была принята равной 100 об/мин; на контакте заготовки и инструмента был установлен тип трения по Зибелю с коэффициентом трения 0,7 на валках и 0,1 в матрице.

После расчета была получена модель совмещенного процесса, в котором заготовка сперва прокатывается на стане радиально-сдвиговой прокатки, при этом на выходе из очага деформации на поверхности заготовки образуется винтовая реборда (Рисунок 1а). При попадании в матрицу заготовка подвергается скручиванию вокруг продольной оси на угол, соответствующий конфигурации винтового канала (Рисунок 1б).

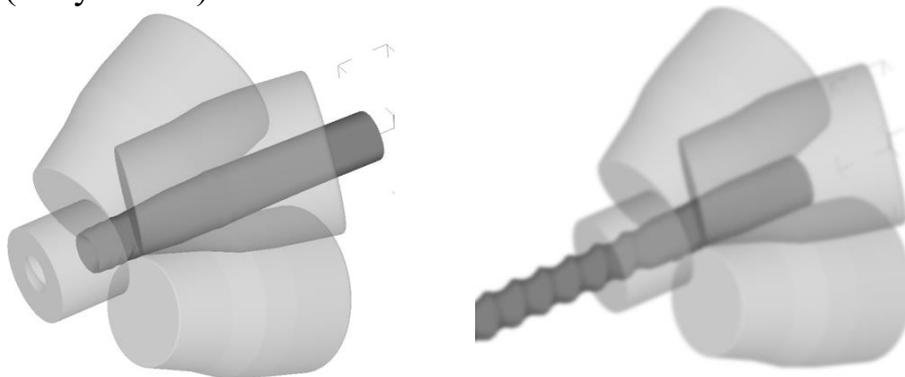


Рисунок 1 – Этапы деформирования

По результатам компьютерного моделирования был выполнен анализ параметров напряженно-деформированного состояния в зонах радиально-сдвиговой прокатки и формирования винтового профиля в матрице на поверхности и осевой частях заготовки. В качестве параметров НДС были выбраны эквивалентная деформация, эквивалентное напряжение и среднее нормальное напряжение. Максимальное значение эквивалентной деформации достигается при формировании винтового профиля на заготовке в матрице, что свидетельствует об интенсивной проработке начальной структуры заготовки. Также за счет сжимающих напряжений в матрице снижается неравномерность распределения эквивалентной деформации по диаметру заготовки в сравнении с зоной радиально-сдвиговой прокатки.

При рассмотрении параметра «эквивалентная деформация» было установлено, что на стадии радиально-сдвиговой прокатки накопление данного параметра происходит преимущественно в поверхностных слоях заготовки (Рисунок 2а). После выхода из валков на поверхности уровень деформации достигает $6,75 \div 8,5$, постепенно снижаясь до 5 в периферийной зоне.

При попадании в винтовой канал матрицы заготовка подвергается интенсивной деформации за счет скручивания. В результате происходит значительный прирост деформации по всему сечению заготовки. Так, в поверхностных слоях заготовки, которые приобретают объемную винтовую форму, величина деформации достигает 11,0, плавно снижаясь до 9,0 в периферийной зоне. Центральная зона на данной стадии деформирования прорабатывается максимально интенсивно – здесь величина деформации колеблется в диапазоне $8 \div 9$. Причем, после прохождения винтового канала можно отметить существенное снижение разброса значений деформации.

Для дальнейшего анализа напряженного состояния были рассмотрены следующие параметры: эквивалентное напряжение (или интенсивность напряжений) и среднее гидростатическое давление. При радиально-сдвиговой прокатке максимальные значения эквивалентного напряжения возникают в зонах контакта металла с валками, достигая величины 200 МПа. На свободных от контакта зонах значение эквивалентного напряжения колеблется в пределах $80 \div 100$ МПа. При попадании в матрицу максимальный уровень напряжений развивается лишь на первом витке, где формируется винтовой профиль. Здесь значение эквивалентного напряжения находится в диапазоне $140 \div 150$ МПа в поверхностных слоях, подвергающихся формовке, и $90 \div 100$ МПа в центральной части заготовки. В последующих витках величина напряжения сравнительно невелика (около 30 МПа), поскольку в них металл движется уже с готовой винтовой формой.

При рассмотрении эквивалентного напряжения необходимо понимать, что, являясь подкоренным выражением, его величина всегда положительна. Для оценки величины напряжения с учетом знака целесообразно рассматривать среднее гидростатическое давление или среднее напряжение.

При радиально-сдвиговой прокатке (Рисунок 2б) в зонах контакта металла с валками развиваются преимущественно сжимающие напряжения достигая величины -200 МПа на поверхности и снижаясь до -12,5 ближе к центральной части заготовки. На свободных от контакта зонах величина данного параметра достигает -50 МПа. При формовке в матрице (Рисунок 2в) в первом витке развиваются сжи-

мающие напряжения около -80 МПа в поверхностных слоях, подверженных формовке, и -60÷-40 МПа в центральной части заготовки.

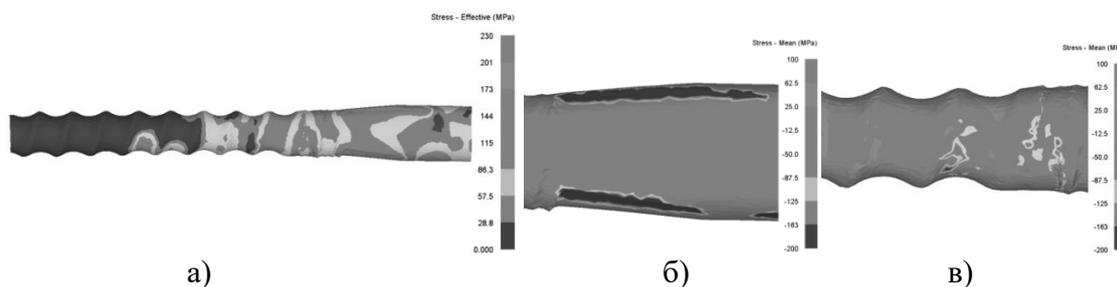


Рисунок 2 – Распределение эквивалентной деформации на поверхности (а) и среднее гидростатическое давление также на поверхности при РСП (б), в матрице (в)

Выводы: В работе была поставлена задача моделирования совмещенного процесса радиально-сдвиговой прокатки – прессования для получения арматурного профиля из круглой заготовки.

По результатам компьютерного моделирования был выполнен анализ параметров напряженно-деформированного состояния в зонах радиально-сдвиговой прокатки и формирования винтового профиля в матрице на поверхности и осевой частях заготовки.

Максимальное значение эквивалентной деформации достигается при формировании винтового профиля на заготовке в матрице, что свидетельствует об интенсивной проработке начальной структуры заготовки. Также за счет сжимающих напряжений в матрице снижается неравномерность распределения эквивалентной деформации по диаметру заготовки в сравнении с зоной радиально-сдвиговой прокатки.

Данное исследование финансировалось Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (Грант № AP14869135)

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.И. Рааб, А.Г. Рааб, Способ упрочнения и формирования винтового арматурного стержня, Патент РФ 2640705.

УДК 544.654.2

Т.С. Трофимова, Е. Мазурина, А. Гордеева, Т.Н. Останина
Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина
(г. Екатеринбург, Российская Федерация)

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕН НИКЕЛЯ

Использование электродов, обладающих высокоразвитой поверхностью, позволяет существенно снизить катодное перенапряжение при получении водорода щелочным электролизом и тем самым уменьшить энергозатраты процесса в целом. Особый интерес с этой точки зрения представляют электролитические пены никеля, которые получают электроосаждением из хлоридных электролитов. Электролиз проводят при высоких токах, когда восстановление никеля сопровождается интенсивным выделением пузырьков водорода. При этом электроосаждение никеля происходит в пространстве между пузырьками водорода (электрохимический метод динамической матрицы из пузырьков водорода ДНВТ), что приводит к формированию пористых структур, имеющих большое количество крупных пор. Достоинством электрохимического метода является возможность влиять на пористую структуру и каталитические свойства пен с помощью таких параметров как величина плотности тока, состав раствора, толщина осадка, наличие в растворе поверхностно-активных веществ и других. Проведенные ранее исследования показали [1], что повышение плотности тока до 0,9 и 1,2 А/см² позволяет получать пены, которые характеризуются стабильной структурой вплоть до толщины 150-200 мкм.

Целью настоящей работы была оценка стабильности каталитических свойств электролитических никелевых пен с помощью гальваностатического метода и метода циклической вольтамперометрии.

Пены никеля получали из раствора, содержащего 0,2 моль/л NiCl₂ и 2 моль/л NH₄Cl (рН 3,2) при плотностях тока 0,9 и 1,2 А/см² в течение 5, 10 и 15 минут. Для оценки стабильности каталитических свойств никелевых пен по отношению к реакции получения водорода проводили поляризационные измерения в растворе 1 моль/л NaOH. В качестве рабочего электрода использовали электроды с предварительно нанесенными пенами никеля. Потенциал измеряли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения с последующим пересчетом на шкалу нормального водородного электрода. Вспомогательным электродом служил графитовый стержень. Толщину пен оценивали по микрофотографии скола пористого осадка (рис. 1) с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 4 (TESCAN, Чехия). Результаты измерений толщины осадков представлены в таблице 1.

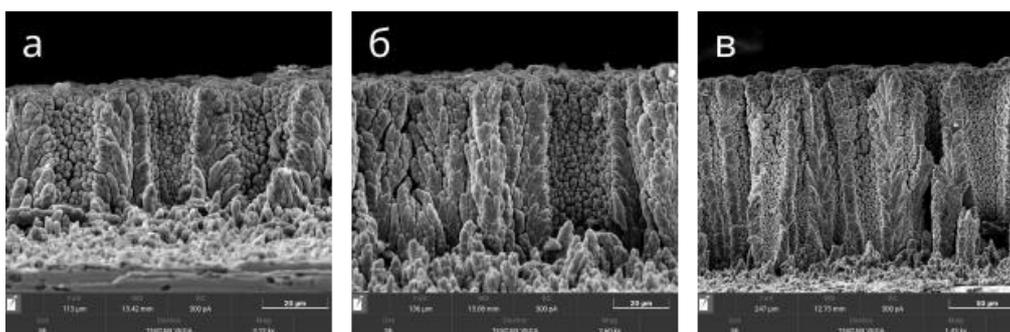


Рисунок 1 – Микрофотографии никелевых пен, полученных при плотности тока $0,9 \text{ A/cm}^2$ в течение 5 (а), 10 (б) и 15 (в) минут электролиза

Таблица 1 – Толщина электролитических пен никеля

Время получения пен, мин	Толщина пен, мкм, полученных при плотностях тока:	
	$0,9 \text{ A/cm}^2$	$1,2 \text{ A/cm}^2$
5	62	110
10	114	135
15	123	218

Гальваностатический метод исследования стабильности электрокаталитических свойств пен состоял в том, что в растворе NaOH пены катодно поляризовали постоянным током, величина которого соответствовала плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ в расчете на габаритную поверхность электрода. В ходе эксперимента фиксировали изменение потенциала электрода. Аналогичные кривые были сняты на гладком никелевом электроде. В качестве критерия каталитических свойств рассчитывали величину деполяризации – разницу потенциалов пены и гладкого никеля: $\Delta E = E_{i, \text{пены}} - E_{i, \text{глад}}$.

Все синтезированные пены никеля благодаря пористой структуре и высокоразвитой поверхности обеспечивают существенное смещение потенциала в область положительных значений, что соответствует деполяризации от 200 до 400 мВ в первые минуты электролиза (рис. 2). Наибольшими электрокаталитическими свойствами по отношению к реакции получения водорода обладала пена никеля толщиной 135 мкм, полученная при плотности тока $1,2 \text{ A/cm}^2$.

Снижение деполяризации на пенах, полученных в течение 15 минут по сравнению с пенами, синтезированными за 5 минут, связано с тем, что пористый осадок большой толщины не работает на всю глубину, поскольку часть поверхности оказывается заблокирована пузырьками водорода.

Как видно из рис. 2, в течение 40 минут значения деполяризации у всех образцов увеличивались до $250 \div 460 \text{ мВ}$, а затем существенно не изменялись.

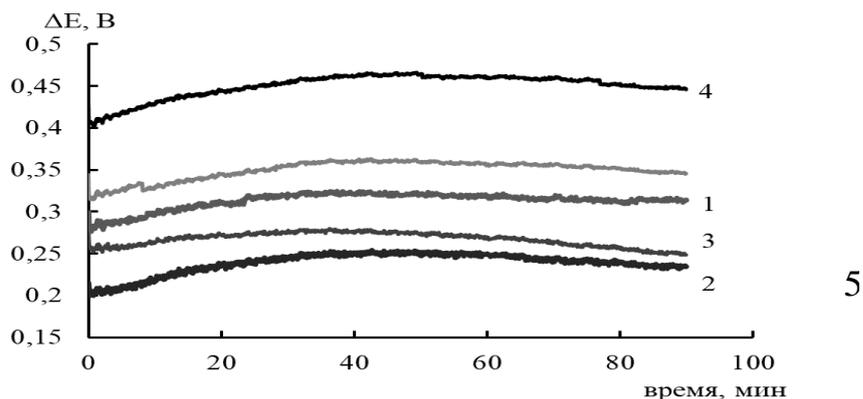


Рисунок 2 – Изменение депполяризации в процессе электролиза в растворе 1 моль/л NaOH. Условия получения пен никеля: 1 и 2 – 5 и 15 минут при плотности тока 0,9 А/см²; 3, 4 и 5 – 5, 10 и 15 минут при плотности тока 1,2 А/см²

В качестве второго метода для оценки стабильности электролитических пен никеля использовали метод циклической вольтамперометрии. Электроды с никелевыми пенами поляризовали в растворе 1 моль/л NaOH от бестокового потенциала в катодную область до потенциала $-1,7$ В, затем потенциала изменяли в обратном направлении и поляризовали в анодную область до $-0,6$ В.

Были сняты кривые (рис. 3) при скоростях развертки потенциала 5, 10, 20, 50, 100, 200, 500 мВ/с. При каждой плотности тока по 3 цикла. Для сравнения на рис. 3 приведена поляризационная кривая на гладком никеле.

ЦВА кривые, полученные на пенах никеля, смещены в область положительных значений потенциалов по сравнению с гладким никелем (рис. 3).

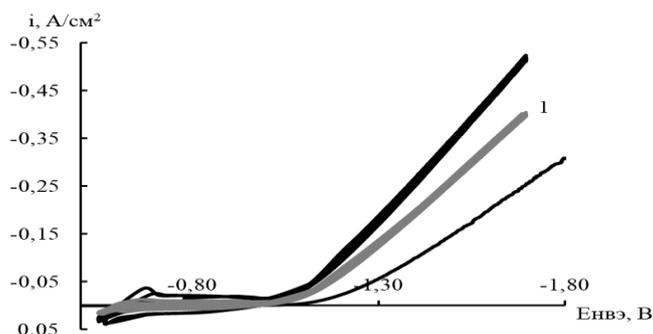


Рисунок 3 – ЦВА кривые (1 и 2) на пенах никеля и катодная поляризационная кривая на гладком никеле (3). Условия синтеза пен никеля: плотность тока 1,2 А/см², время 5 (1) и 10 (2) минут.

С ростом плотности тока величина депполяризации возрастает. При этом циклические вольтамперограммы хорошо воспроизводятся в области интенсивного выделения водорода, как в разных циклах, так и при разных скоростях развертки потенциала.

Данные, полученные с помощью гальваностатического метода и метода циклической вольтамперометрии, свидетельствуют о стабильности каталитических свойствах электролитических пен никеля по отношению к реакции выделения водорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trofimova, T.S. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction / T.S. Trofimova, T.N.Ostanina, V.M. Rudoi, E.A.Mazurina. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2023.

УДК 66.091

В.С. Федосенко, Г.Г. Горох
БГУИР (г. Минск, Беларусь);
О.О. Остапук
РУП ЦСМС (г. Брест, Беларусь)

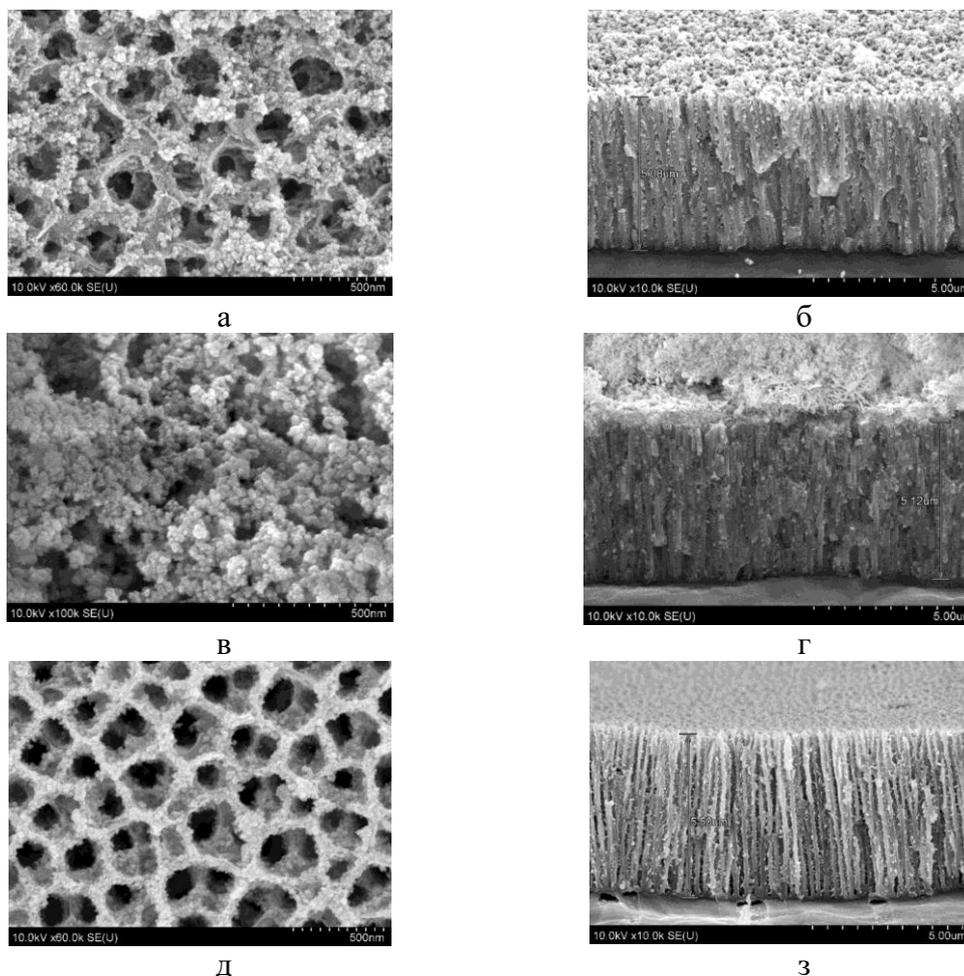
СИНТЕЗ Vi–Te-СОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ В ПОРАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ МЕТОДАМИ ЖИДКОЙ ХИМИИ

Ежегодно растет количество хеморезистивных [1] и оптоэлектронных [2] устройств построенных на основе многокомпонентных композитов, которые позволяют повысить их эффективность. Использование пористых мембран в качестве темплейтов дает возможность контролируемо изменять параметры композитов, путем изменения диаметров пор и толщин мембран. Целью данной работы является синтез наноструктурированных композитов на основе соединений висмута, теллура и олова в пористых матрицах анодного оксида алюминия (АОА) методом ионного наслаивания [3] и исследование их микроструктуры.

Мембраны АОА формировали методом двухстадийного анодирования [3] алюминиевой фольги в 0,4 М растворе ортофосфорной кислоты при напряжении 125 В. Перед осаждением приготовленные матрицы обрабатывали в дистиллированной воде в течение 5 минут при температуре 100°C. В качестве катионных растворов использовали следующие составы: для осаждения оксида висмута использовали водный раствор 0.1 М $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$, для осаждения оксида олова – водный раствор 0.1 М $\text{SnCl}_2 \times 5\text{H}_2\text{O}$, а для осаждения оксида теллура – водный раствор 0.1 М Na_2TeO_3 . В качестве анионного раствора во всех случаях использовали подогретую до 70°C дистиллированную воду. Композиционные пленки получали путем последовательной обработки исходных образцов в катионных и анионных растворах в те-

чение 15 с при комнатной температуре. Один цикл осаждения включал обработку в катионных и анионных растворах с промежуточными промывками в дистиллированной воде в течение 5 с для удаления слабо связанных с поверхностью ионов. Всего было выполнено по 50 циклов для каждой композиции оксидов. В заключение образцы сушили на воздухе и в термостате при температуре 70°C в течение 20 минут и 150°C в течение 30 минут. Морфологию матриц АОА с осажденными композитными пленками изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) «Hitachi S-806» при ускоряющем напряжении 10–15 кВ, а элементный состав – методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью приставки «Bruker» к СЭМ.

Для исследований было подготовлено три образца: $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z/\text{AOA}$ (рис. 1 (а), (б)); $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{AOA}$ с нанесенной пленкой $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z$ (рис. 1 (в), (г)); $\text{Bi}_x\text{Te}_y/\text{AOA}$ (рис. 1 (д), (з)).



**Рисунок 1 – СЭМ микрофотографии: поверхность $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z/\text{AOA}$ (а),
 скол $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z/\text{AOA}$ (б); поверхность $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z/\text{AOA-Bi}_2\text{O}_3$ (в);
 скол $\text{AOA-Bi}_2\text{O}_3$ с нанесенной пленкой $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z$
 (г); поверхность $\text{Bi}_x\text{Te}_y/\text{AOA}$ (д), $\text{Bi}_x\text{Te}_y/\text{AOA}$ (з)**

Композиты $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z$ и Bi_2O_3 полностью заполнили поры. Размеры зерен $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z$ составили 18 ± 5 нм. Композит Bi_xTe_y осаждался только на стенках пористого оксида алюминия (рис. 2).

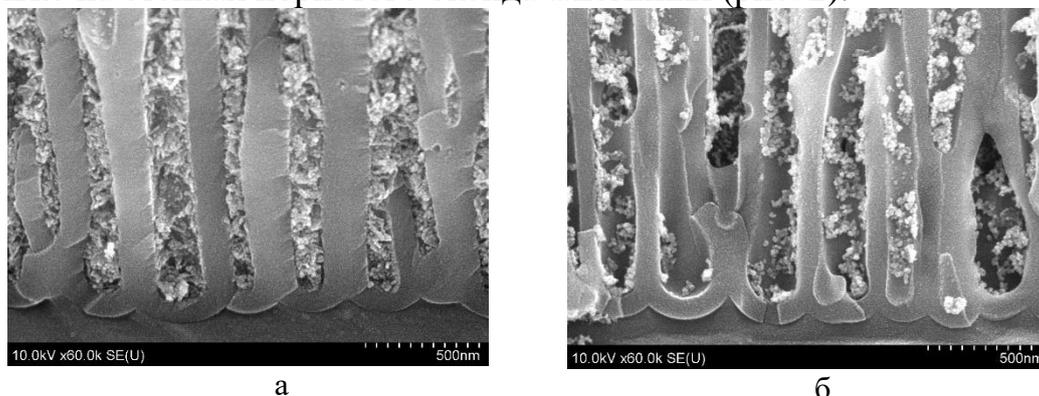


Рисунок 2 – СЭМ Микрофотографии скола: поверхность $\text{Sn}_x\text{Te}_y\text{O}_z/\text{ПАОА}$ (а), $\text{Bi}_x\text{Te}_y/\text{ПАОА}$ (б)

Результаты энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии композита $\text{Bi}_x\text{Te}_y/\text{ПАОА}$ показали, что атомное соотношение Al, O, Bi и Te с учетом всех элементов, входящих в состав пленок, составило Al - 38,49 ат.%, O - 57,30 ат.%, Bi - 3,13 ат.%, Te - 1,08 ат.%. Низкое содержание теллура и висмута объясняется неполным заполнением пор при осаждении именно этого композита, о чем было сказано выше.

Полученные результаты показали, что метод ионного наслаивания позволяет контролируемо формировать многокомпонентные наноструктурированные композиты на основе соединений олова, висмута и теллура в матрицах пористого оксида алюминия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gorokh, G. Micropowered Chemoresistive Sensor Based on a Thin Alumina Nanoporous Membrane and $\text{Sn}_x\text{Bi}_k\text{Mo}_y\text{O}_z$ Nanocomposite / G.C. Gorokh [et al] // *Sensors* – 2022. – 22, 10. – P. 3640.
2. Olorunfemi, T. R. Composites as candidate materials for photovoltaic cells / T. R. Olorunfemi, N.I. Nwulu, S. O. Ismail // *Advances in Materials and Processing Technologies* – 2022. – P. 1–20.
3. Захлебаева А.И. Наноструктурированные композитные пленки на основе оксидов олова, молибдена, никеля в пористых матрицах анодного оксида алюминия / А.И. Захлебаева, Г.Г. Горох, А.А. Лозовенко // Сборник статей по материалам пятой международной школы-семинара “Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия”, под ред. Н.М. Яковлевой, Петрозаводск, Россия, изд-во ПетрГУ, 2021. – С. 189-200.

Д.Г. Фукина, А.А. Железнова, А.В. Корягин,
Д.Н. Титаев; Е.В. Сулейманов
Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ NaVMoO_6 И KVMoO_6

В течение последних нескольких лет фотокаталитические процессы начинают привлекать все больше внимания как альтернативные методы очистки воды. Самым широко применяемым на данный момент фотокатализатором является TiO_2 , однако использоваться он может только в диапазоне длин волн ниже 400-380 нм, что сужает область его применения, так как УФ-излучения из видимого солнечного света недостаточно для полноценной активации фотокатализа [1].

В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых эффективных фотокаталитических систем, способных работать под видимым светом. В данном контексте большое внимание привлекают соединения на основе сложных оксидов стабильных структурных типов, которые нередко позволяют при помощи вариации элементного состава влиять на физические свойства соединения, например, на ширину запрещенной зоны [2, 3]. Так, привлекают внимание соединения ванадия NaVMoO_6 и KVMoO_6 . Ранее было показано, что калийсодержащая фаза способна к эффективному фотокаталитическому окислению метиленового синего [4]. Однако исследование электронного строения, а также пределы термической стабильности соединения позволяют провести более глубокий анализ фотокаталитических способностей соединений и оценить их перспективы применения.

В результате работы методом золь-гель синтеза были получены индивидуальные фазы NaVMoO_6 и KVMoO_6 . Фазовая индивидуальность порошков была подтверждена методом рентгенофазового анализа с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6100 (10-90°), а элементный состав определен методом рентгеновского микроанализа с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-IT300LV (JEOL) с системой энергодисперсионного анализа detector X-Max^N 20 (Oxford Instruments)) (рис. 1).

Для полученных NaVMoO_6 и KVMoO_6 было исследовано термическое поведение. Обнаружено, что соединения NaVMoO_6 и KVMoO_6 плавятся при температурах 633 и 480°C, соответственно, причем калийсодержащая фаза плавится с разложением.

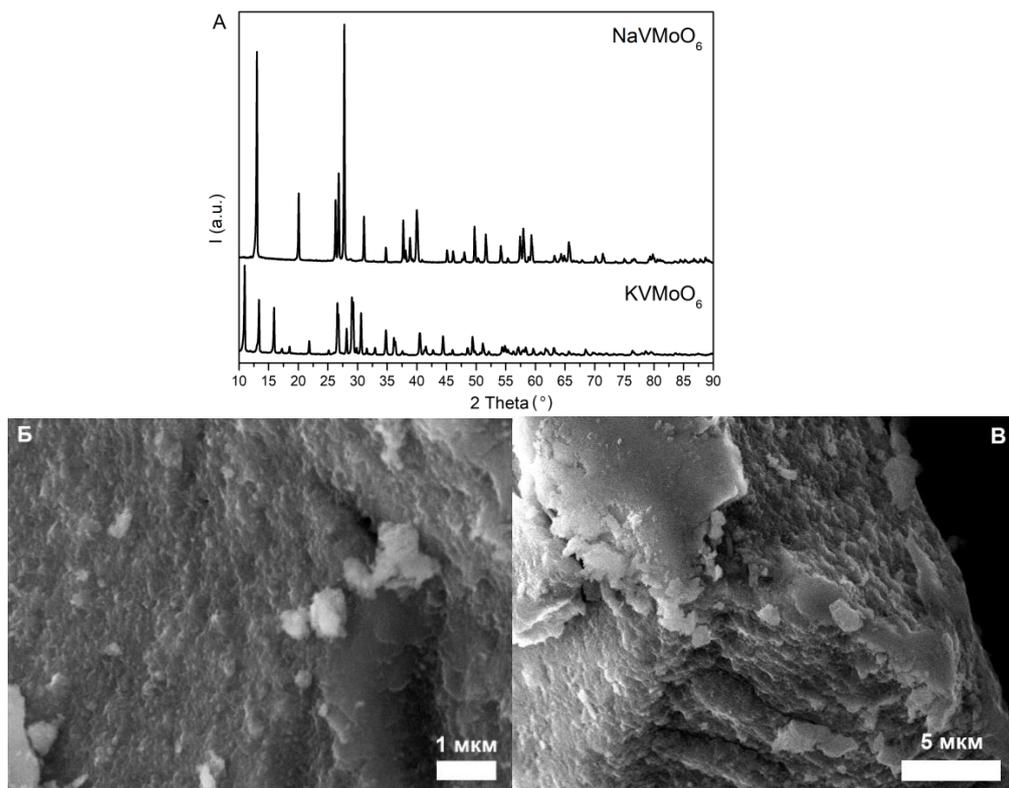


Рисунок 1 – Рентгенограммы порошковых образцов (а) и СЭМ-изображения соединений NaVMoO₆ (б) и KVMoO₆ (в)

Методом спектроскопии отражения была определена оптическая ширина запрещенной зоны $E_g(\text{NaVMoO}_6) = 1.87$ эВ и $E_g(\text{KVMoO}_6) = 2.15$ эВ, что соответствует видимому диапазону света (рис. 2 а). Для соединений были рассчитаны положения края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно окислительно-восстановительных потенциалов воды для водной среды при помощи теоретического приближения: уровень Ферми лежит посередине запрещенной зоны и на поверхности соединения нет специфических квантовых состояний (рис. 2 б).

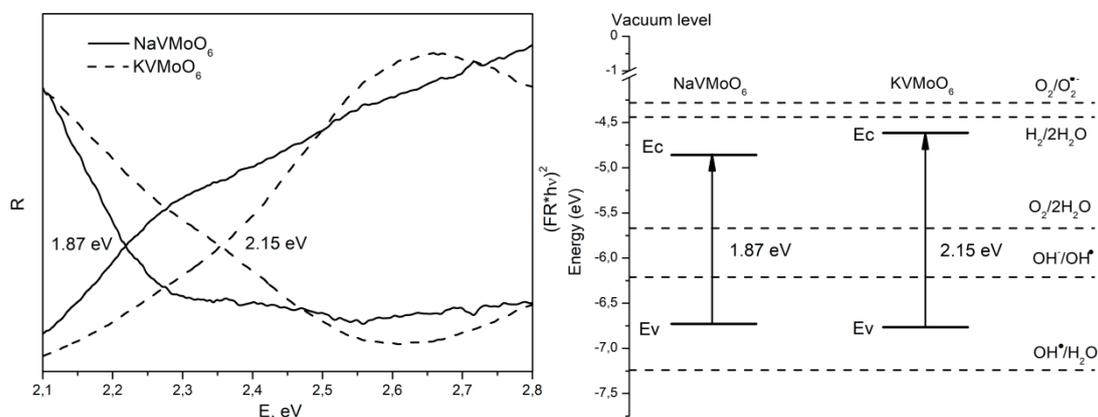


Рисунок 2 – Спектры диффузного отражения, функция Тауца (а) и схематичное электронное строение (б) соединений NaVMoO₆ и KVMoO₆

Таким образом, соединения NaVMoO_6 и KVMoO_6 могут проявлять фотокаталитическую активность и использоваться в качестве фотокатализаторов под действием видимого света только для разложения органических соединений в водной фазе преимущественно за счет превращения OH^- до гидроксильных радикалов OH^\bullet .

Для усиления эффекта фотокаталитического окисления органических соединений в такой системе можно дополнительно создавать слабощелочную среду.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nguyen, C.H. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways / C.H. Nguyen, C.-C. Fu, R.-S. Juang // Journal of Cleaner Production. – 2018. – 202. – С. 413-427.
2. Fukina, D.G. The role of surface and electronic structure features of the CsTeMoO_6 β -pyrochlore compound during the photooxidation dyes process / D.G. Fukina, A.V. Koryagin, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, E.V. Suleimanov, N.S. Volkova, N.I. Kirillova // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – 308. – С. 122939.
3. Fukina, D.G. The Photocatalytic Oxidation Ability of $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ with Classic β -Pyrochlore Structure / D.G. Fukina, A.V. Koryagin, D.N. Titaev, E.V. Suleimanov, N.I. Kirillova, A.V. Boryakov, A.V. Mitin // Eur. J. Inorg. Chem. – 2022. – С. e202200371.
4. Jitta, R.R. Preparation of Visible Light Active Ag- and N-Doped KVMoO_6 : Photodegradation of Methylene Blue / R.R. Jitta, K. Sreenu, N.K. // Clean-Soli, Air, Water. – 2015. – 43. – С. 9999.

ВЛИЯНИЕ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ НА БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ Ni

Введение

Наночастицы никеля (Ni) обладают уникальными физическими и химическими свойствами, благодаря чему применяются для изготовления катализаторов [1] и проводящих покрытий [2]. Производство наночастиц продолжает расти и является активным источником выделения наночастиц в окружающую среду [3]. Накапливаясь в почве, наночастицы в зависимости от условий (концентрация и размер частиц, pH и состав среды) могут быть токсичны для растений [4]. Поэтому исследование влияния наночастиц на растения является важной задачей нанозкотоксикологии.

Гуминовые кислоты – сложная смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их последующей гумификации. Гуминовые кислоты играют важную роль в питании растений. В связи с этим становится интересным факт синергетического влияния гуминовых кислот и наночастиц на растения.

Целью данного исследования являлось показать влияние гуминовых кислот на биологические свойства наночастиц Ni на ранних стадиях развития пшеницы.

Экспериментальная часть

Наночастицы для исследования были получены методом электрического взрыва проволоки в ООО «Передовые порошковые технологии» (г. Томск, Россия). Согласно данным производителя, частицы содержат металлический Ni >95 мас. %, форма частиц – близка к сферической, среднеарифметический размер составил ~70 нм. Семена пшеницы сорта «Ирень» (*Triticum aestivum* L.) урожая 2019 года были предоставлены агрофирмой ИП Орищенко (Томский район, Россия).

В качестве источника гуминовых кислот использовали торфяной гуминовый препарат «Гумостим», полученный перекисно-аммиачным гидролизом низинного осокового торфа месторождения «Темное» Томской области в Сибирском НИИ сельского хозяйства и торфа [5]. Он характеризуется следующими показателями: pH – 6,3, содержание гуминовых кислот – $40,8 \pm 4,1$ мг/л, фульвокислот – $4,14 \pm 0,41$ мг/л, фенольных соединений – 0,09 мг/л.

Растворы с концентрацией кислот (10^{-6} , 10^{-4} , 10^{-2} мг/л) готовили последовательным разбавлением в дистиллированной воде (рН=6,5±0,6, проводимость 0,2 мкС, аквадистиллятор ДЭ-4 ТЗМОИ, Тюмень Медико, Россия) и использовали для эксперимента в течение 24 ч.

Далее к навеске наночастиц (весы ALC-110d4 Acculab, Германия, ±0,0001 г) добавляли 50 мл свежеприготовленного раствора гуминовых кислот. Концентрация частиц в среде прорастания составляла 100 мг/л. Затем емкость с суспензией обрабатывали в ультразвуковой ванне ОДА-LQ40 (ОДА-Сервис, Россия, мощность 120 Вт) в течение 15 мин. Готовые суспензии использовали в течение 30 минут для эксперимента.

В эксперименте на дно чашки Петри (диаметр 9 см) размещали фильтровальную бумагу, на которую равноудаленно помещали 15 семян. В каждую чашку добавляли 7 мл свежеприготовленной среды прорастания. Дистиллированную воду использовали в качестве контроля. Закрытые чашки выдерживали в термостате ТС-1/80 (СПУ, Россия) при $25 \pm 2^\circ\text{C}$.

Через 48 ч из чашек стерильным пинцетом вынимали проростки и выкладывали на черную бумагу для фотографирования на черном фоне с масштабной меткой для морфометрии проростков. Длину проросшего корня (L, см) измеряли с помощью программы ImageJ. Проросшим семенем считали проросток, для которого проросло три корня, длина которых больше длины семени.

Энергию прорастания семян (G, %) определяли по формуле:

$$G = \frac{\text{Количество проросших семян}}{\text{Общее количество семян}} * 100, \%$$

После анализа проросшие семена возвращали в двухдонные пластиковые цилиндры, в которых дно верхнего стакана было перфорировано (для растущих корней), а нижний стакан заливали дистиллированной водой. Культивацию побегов проводили при световом режиме «день:ночь = 12:12 ч» в течение 7 дней при комнатной температуре. После этого измеряли суммарную длину проросших корней и побегов для вычисления корневого индекса (RI, уд.ед.):

$$RI = \frac{\text{Сумма длин корня}}{\text{Сумма длин побега}}$$

Результаты и обсуждение

Проведенный эксперимент показал, что добавление гуминовых кислот в концентрации 10^{-6} мг/л в суспензию, содержащую наноча-

стицы, привело к подавлению корнеобразования, о чем свидетельствует уменьшение средней длины 2-суточного корня на 22% (рис.1а). После замачивания семян в среде с содержанием кислот 10^{-4} г/л длина корня увеличилась на 42% и оставалась на этом уровне при больше концентрации гуматов (рис.1а).

Вероятно, небольшие добавки гуминовых кислот могут приводить к дезагрегации наночастиц в водной среде, а частицы с меньшим размером обладают большим токсичным действием [4].

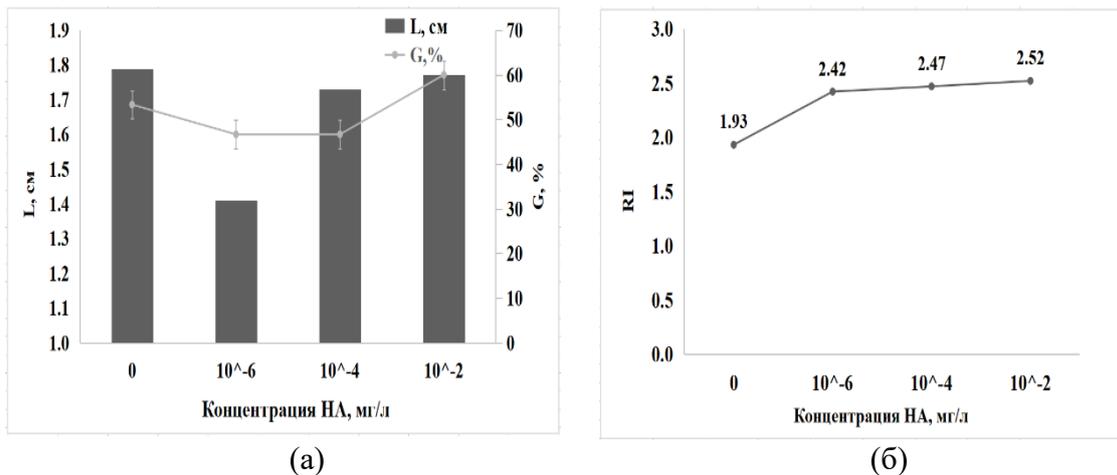


Рисунок 1 – Влияние концентрации гуминовых кислот (НА) на длину корня (L, см) и всхожесть (G, %) 2-суточных проростков (а) и корневой индекс (RI, уд.ед.) 7-суточных побегов пшеницы (б).

Корневой индекс – это показатель стрессоустойчивости растения. Чем больше величина RI, тем больше образуется корня. При $RI < 1$ у проростка превалирует наземная часть. Согласно полученным данным, добавление гуминовых кислот в среду прорастания на стадии замачивания привело к увеличению стрессоустойчивости растения: корневой индекс увеличился на 20% в среде с содержанием гуматов 10^{-6} мг/л. Чем больше кислот в среде, тем выше величина RI (рис.1б).

В целом видно, что с увеличением концентрации гуминовых кислот определяемые показатели увеличиваются. Например, в ряду концентрации 10^{-6} ... 10^{-4} ... 10^{-2} мг/л средняя длина корня составила 1,41...1,73...1,77 см (рис.1а), а корневой индекс 2,42...2,47...2,52 уд. ед. (рис.1б).

Не смотря на стимулирующее действие гуминовых кислот, в присутствии небольших добавок гуминовых кислот наночастицы могут обладать более токсичным действием.

Заключение

Проведенный в работе эксперимент позволил показать, что электровзрывные наночастицы Ni с размером < 100 нм могут подав-

лять корнеобразование пшеницы на стадии замачивания в присутствии небольших добавок гуминовых кислот (10^{-6} мг/л). Однако, действие наночастиц ослабляется с увеличением концентрации гуминовых кислот до 10^{-4} ... 10^{-2} мг/л. В результате, чем выше содержание гуминовых кислот в среде прорастания, тем больше длина корня, всхожесть и корневой индекс проростков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li H., Gao H., Zhao X., Xia Z., Yu B., Sun D. Experimental study on viscosity reduction of heavy oil with water content by synergistic effect of microwave and nano-catalyst // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2022. – Vol.208. – P.109271.
2. Rezaga F.Y.B., Balela M.D.L. Synthesis and characterization of nickel-coated copper nanowires for flexible conductive thin film applications // *Materials Today: Proceedings*. – 2020. – Vol.22. – P.241-247.
3. Shrivastava M., Srivastav A., Gandhi S., S Rao., Roychoudhury A., Kumar A., Singhal R.K., Jha S. K., Singh S.D. Monitoring of engineered nanoparticles in soil-plant system: a review // *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. – 2019. – Vol.11. – P.100218.
4. Oliveira J. B., Marques J. P. R., Rodak B. W., Galindo F. S., Carr N. F., Almeida E., Araki K., Gonçalves J. M., Reis A. R. , Entf A., Carvalho H. W. P., Lavres J., Fate of nickel in soybean seeds dressed with different forms of nickel // *Rhizosphere*. – 2022. – Vol.21. – P.100464.
5. Касимова Л.В. Способ получения стимулятора роста растений. Патент РФ 2213452, приоритет от 06.06.2001 г.

Е.В. Шилова, Д.Г. Фукина, А.В. Корягин,
В.В. Кузьмичев, Е.В. Сулейманов
Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

РАЗЛОЖЕНИЕ МЕТИЛЕНОВОГО СИНЕГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕТЕРОСТРУКТУРНОГО ФОТОКАТАЛИЗАТОРА $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды от загрязнений. Одной из технологий очистки воды от токсичных органических примесей является фотокаталитическое окисление. Процесс фотокатализа является эффективным, экологичным и экономичным методом разложения органических загрязнений [1]. Тем не менее, основным недостатком многих известных в настоящее время фотокатализаторов (TiO_2 , ZnO и т.д.) является адсорбция в ультрафиолетовой области света, что усложняет их использование. Поэтому актуальной задачей является поиск новых фотокаталитических систем, которые эффективно разлагают органические примеси до воды и углекислого газа под действием видимого света.

Ранее в нашей научной группе был получен и изучен фотокатализатор со структурой β -пирохлора $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ ($E_g = 3.25$ эВ), который показал довольно высокую эффективность работы в УФ диапазоне (до 40% конверсии метиленового синего (МС) за 8 часов, с учетом адсорбции - 85%) [2]. С целью повышения эффективности фотокатализатора и смещения его поглощения в видимую область света гидротермальным методом синтеза была получена гетероструктурная фотокаталитическая система $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$. Исследование спектров поглощения индивидуальных соединений и гетероструктуры показало, что система способна поглощать свет в видимой области света (~ 2.5 эВ). Исследование фотокаталитической активности $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$ под действием видимого света показало около 31% конверсии МС за 3 часа, с учетом адсорбции - 47%. Таким образом, модификация структуры $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ привела одновременно к смещению рабочего диапазона фотокатализатора и повышению его эффективности.

Для оценки глубины процесса конверсии МС методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ВЭЖХ-МС) были исследованы продукты его разложения. Метод ВЭЖХ-МС позволяет определить молекулярные мас-

сы, по которым можно оценивать строение продуктов и их токсичность.

Исследование методом ВЭЖХ-МС проводилось с использованием высокопроизводительного жидкостного хромато-масс-спектрометра LCMS-8050. Жидкостный тройной квадрупольный хромато-масс-спектрометр LCMS-8050 позволяет проводить количественный и качественный анализ в режимах быстрой и сверхбыстрой хромато-масс-спектрометрии на уровне единиц аттограмм вещества. Обладает диапазоном определяемых масс от 2 до 2000 m/z и скоростью сканирования 30'000 а.е.м./с.

В эксперименте №1 были проанализированы продукты разложения МС, полученные на исходном фотокатализаторе $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ под действием УФ света (ртутная лампа ДРШ-250). В результате в растворе обнаружено образование соединений с m/z 270, 285, 284, 126, 256 (Рис.1б) [2], где молекулярные массы 270, 285, 284 и 256 характеризуют исходную молекулу МС и продукты ее деметилирования, которые также могут наблюдаться в исходном растворе в незначительных концентрациях (Рис.1а). Основным низкомолекулярным продуктом является соединение с m/z 126 (Рис.2.). Такая молекулярная масса может описывать как простые ароматические соединения, гидрокситиофенол, так и неароматические соединения.

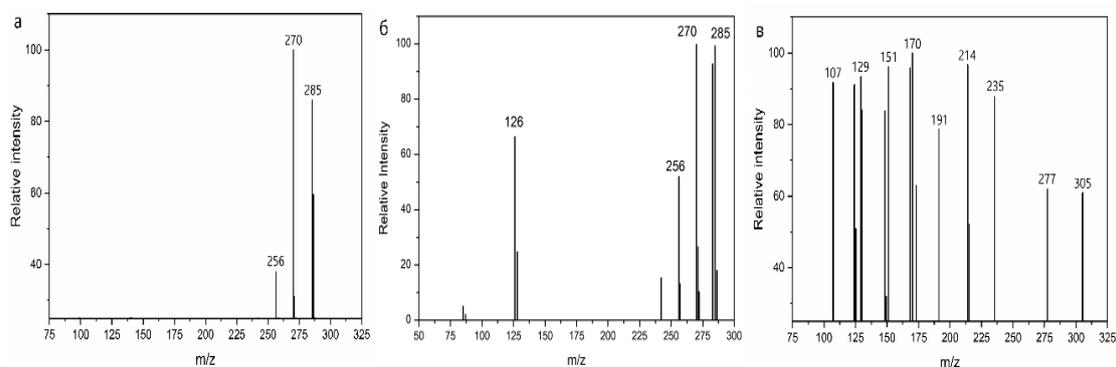


Рисунок 1 – Масс-спектры исходного раствора МС (а), раствора МС после фотокатализа с $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}$ (б) и раствора МС после фотокатализа с $Rb_{0.9}Nb_{1.625}Mo_{0.375}O_{5.62}/SnO_2$

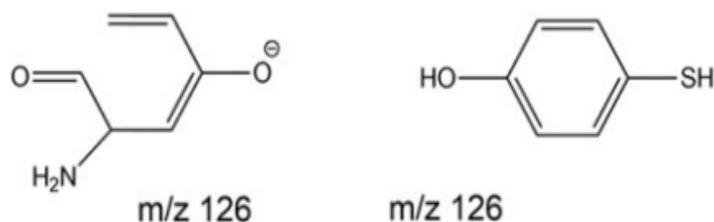


Рисунок 2 – Возможное строение самого низкомолекулярного продукта в эксперименте № 1

В эксперименте № 2 были исследованы продукты разложения МС, полученные на гетероструктурном фотокатализаторе $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ в видимом свете (светодиодная лампа, 30 Вт, 6500 К, $\lambda = 420\text{--}600$ нм). После разложения красителя m/z 284 не была обнаружена, тем не менее появилась m/z 305 (Рис.1в.), которая соответствует деметилированию исходной недиссоциированной молекулы красителя (m/z 320). Содержание промежуточных молекулярных масс m/z 270 и 256 также ниже предела обнаружения. Обнаружены молекулы с m/z 277, которые представляет собой продукт неполного деметилирования с раскрытием центрального кольца, а также с m/z 235, 214, 191, 173, 170, 125, 107 (Рис. 3б), которые представляют собой разные конфигурации заместителей (-ОН, -SO(O)ОН, -NHCH₃, -CH₃, =O) в бензольном кольце [3, 4] и соединения с m/z 151, 149, 148, 130, 129 (Рис. 3а) [3, 4]. Самым низкомолекулярным продуктом является m/z 107, который также является ароматическим соединением.

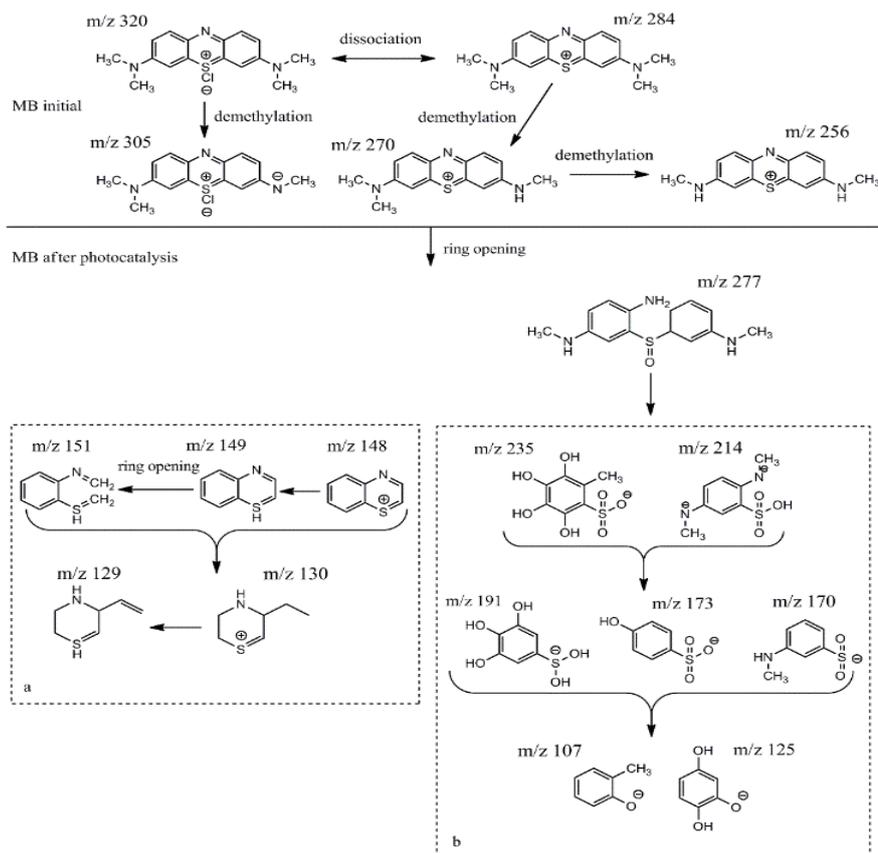


Рисунок 3 – Возможная схема фотокаталитического разложения МС в эксперименте № 2

Видно, что гетероструктурный фотокатализатор $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SnO}_2$ разлагает МС на более широкий ряд соединений с меньшей молекулярной массой, чем исходный $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$. Однако промежуточные крупные соединения

распадаются в видимом свете меньше, чем в УФ. Таким образом, несмотря на рост конверсии МС в случае модифицированного катализатора, процесс разложения усложняется.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024).

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Sudhaik, P. Raizada, P. Shanilya, D.-Y. Jeong, J.-H. Lim, P. Singh, Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants, *J. Ind. Eng. Chem.* 67 (2018) 28–51.
2. D. G. Fukina, A. V. Koryagin, D. N. Titaev, E. V. Suleimanov, N. I. Kirillova, A. V. Boryakov, A. V. Mitin, The Photocatalytic Oxidation Ability of $\text{Rb}_{0.9}\text{Nb}_{1.625}\text{Mo}_{0.375}\text{O}_{5.62}$ with Classic β -Pyrochlore Structure, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2022) e202200371.
3. C. Yang, W. Dong, G. Cui, Y. Zhao, X. Shi, X. Xia, B. Tang, W. Wang, Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO_2 nanocomposite due to the photosensitization synergistic effect of TiO_2 and P2ABSA, *RSC Adv.* 7 (2017) 23699.
4. D. G. Fukina, A. V. Koryagin, A. V. Koroleva, E. V. Zhizhin, E. V. Suleimanov, N. S. Volkova, N. I. Kirillova, The role of surface and electronic structure features of the CsTeMoO_6 β -pyrochlore compound during the photooxidation dyes process, *Journal of Solid State Chemistry*, 308 (2022) 122939.

В.А. Шотина, Д.Г. Фукина,
А.В. Боряков, Е.В. Сулейманов
Национальный исследовательский Нижегородский государственный
университет имени Н. И. Лобачевского
(г. Нижний Новгород, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ СО СТРУКТУРОЙ β -ПИРОХЛОРА

Соединения со структурой типа β -пирохлора уже несколько десятилетий представляют исследовательский интерес благодаря различным практически важным физическим свойствам. В настоящее время наибольший интерес среди них вызвали фотокаталитическая активность и термоэлектрические свойства.

Замечено, что β -пирохлоры с поливалентными элементами в октаэдрическом каркасе, вероятно, поглощают видимый свет [1]. Поэтому система оксидов ванадия и теллура $((\text{Rb}/\text{Cs})_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-2\text{TeO}_3)$ привлекает внимание, поскольку оба элемента способны принимать более одной степени окисления с октаэдрической координацией ($\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Te}^{4+}/\text{Te}^{6+}$). Ранее нами были получены β -пирохлоры с составом $\text{Rb}^+\text{V}^{3+}_{0.125}\text{V}^{5+}_{0.625}\text{Te}^{6+}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{Cs}^+\text{V}^{3+}_{0.125}\text{V}^{5+}_{0.625}\text{Te}^{6+}_{1.25}\text{O}_6$, который был подтвержден методами рентгеновского микроанализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Чтобы оценить возможность использования полученных соединений $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ в качестве фотокаталитических материалов, необходимо исследовать их электронную структуру. Таким образом, оптическая ширина запрещенной зоны E_g была определена методом Тауца $((F(R_\infty) \cdot h\nu)^2 \sim \alpha^2)$ с использованием спектров диффузного отражения для случая прямозонного полупроводника (рис. 1) [2,3].

Полученное сильное поглощение обнаружено в ближнем ИК-диапазоне при $\sim 0,55$ эВ для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\sim 0,6$ эВ для $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$, тогда как в видимом свете и УФ-диапазоне нет наблюдаемых полос поглощения.

Такая узкая оптическая ширина запрещенной зоны коррелирует с цветом порошков $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$, темно-зеленым и близким к черному для обоих образцов.

Из-за узкой запрещенной зоны ожидается появление электронной проводимости $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ при температурах близких к комнатной, поэтому она была измерена методом импедансной спектроскопии.

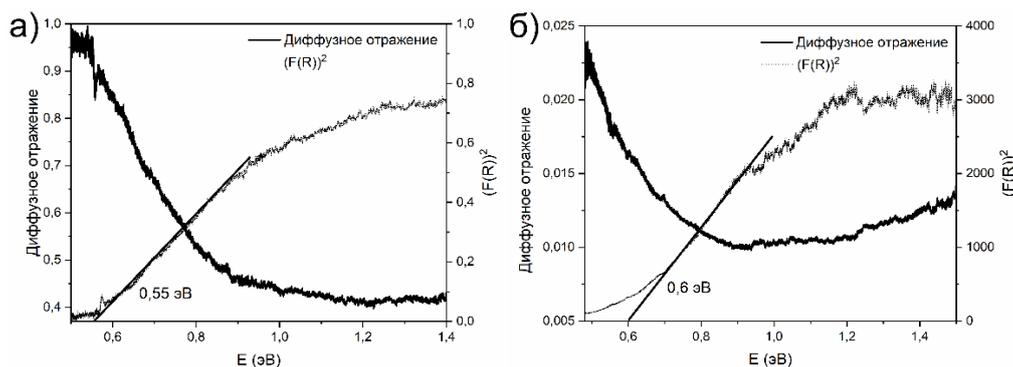


Рисунок 1 – Спектры диффузного отражения и функция Тауца для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ (а) и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ (б)

Энергия активации была определена из уравнения Аррениуса по зависимости $\ln(\sigma) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ и равна 0,45 эВ и 0,37 эВ для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ соответственно. Энергия активации $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ близка к энергии его запрещенной зоны, что характерно для собственных полупроводников. Однако соединение $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ обладает заметно более низким значением E_a , чем E_g , что может быть связано со сложной структурой запрещенной зоны. Различие между оптической шириной запрещенной зоны и энергией активации могут быть объяснены дефектной кристаллической структурой, а также присутствием ванадия в нескольких степенях окисления одновременно (+3 и +5).

Узкая запрещенная зона, энергия активации (<1 эВ) и однозначное увеличение проводимости с температурой позволяют рассматривать соединения как новые термоэлектрические материалы, которые могли бы преобразовывать отработанное тепло в электричество.

Используя спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (УФС), были определены положения края валентной зоны и дна зоны проводимости относительно уровня вакуума. Спектр УФС позволяет определить сродство к электрону (EA) соединения, которое совпадает с положением E_c и зависит от энергии возбуждения, ширины запрещенной зоны и ширины спектра испускаемых электронов [4] (таблица 1).

Положение края валентной зоны (E_v) материалов определялось путем линейной аппроксимации края спектра валентной зоны, полученной методом РФЭС, с учетом работы выхода электронов из Au (4.96 эВ) (таблица 1).

Значения E_v и E_c , рассчитанные с использованием экспериментальных E_c и E_v по данным УФС и РФЭС, соответственно, составляют -7.55 эВ и -6.98 эВ для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и -7.36 эВ и -6.79 эВ для

$\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и близки к экспериментально определённым, что подтверждает правильность экстраполяции.

Таблица 1 – Значения ширины запрещенной зоны (E_g), энергии активации (E_a), электроотрицательности атома (χ), рассчитанные края валентной зоны на поверхности «полупроводник/вода» (E_v (H_2O)), нижней границы зоны проводимости (E_c (вак, УФС), полученные по данным УФС, верхнего валентного края (E_v (вак, РФЭС)), полученного из данных РФЭС

Соединение	E_g , эВ	E_a , эВ	χ	E_v (H_2O), эВ	E_c (вак, УФС), эВ	E_v (вак, РФЭС), эВ
$\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$	0.55	0.45	5.96	-6.23	-7.00	-7.53
$\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$	0.60	0.37	5.91	-6.21	-6.76	-7.39

Расположение края валентной зоны и дна зоны проводимости, определенное по результатам УФС и РФЭС, характеризует электронную структуру соединений в вакууме, которая близка к состоянию на воздухе. Однако полупроводники в водном растворе изменяют положения E_v и E_c относительно уровня вакуума из-за образования границы раздела «полупроводник/электролит». Поэтому положения E_v и E_c были рассчитаны, используя теоретическое приближение для оксидных соединений [5], которое учитывает, что уровень Ферми лежит в середине запрещенной зоны соединения, и есть никаких специфических квантовых состояний на поверхности (таблица 1).

Принципиальная схема зонной структуры полученных соединений показана на рисунке 2.

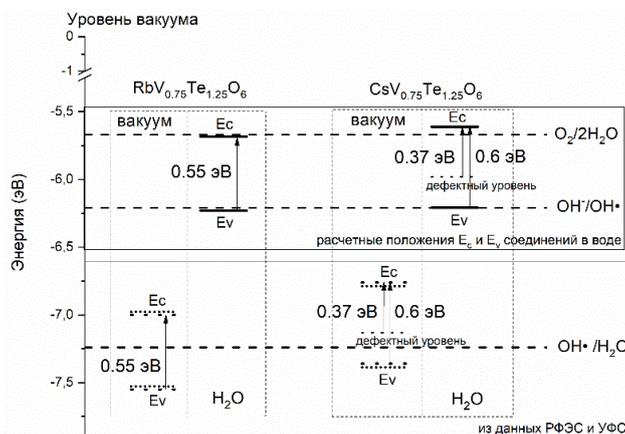


Рисунок 2 – Схематическая диаграмма электронного строения для $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ относительно уровня вакуума

Согласно рисунку 2, соединения $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ могут действовать как фотокатализаторы при облучении видимым светом в условиях воздуха и воды. Они способны генерировать электронно-дырочные пары, которые приводят к образованию гидроксильных радикалов и разложению органических соединений.

Образование гидроксильных радикалов было подтверждено экспериментально реакцией с терефталевой кислотой (ТА). Эксперимент показал слабую фотолуминесценцию раствора после облучения в случае $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$, т.о. в системе образуются радикалы $\text{OH}\cdot$, но их количество невелико. Эксперимент с $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ показал, что $\text{OH}\cdot$ радикалы в системе практически не образуются, что может быть связано с наличием дефектного уровня в запрещенной зоне $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$.

Таким образом, согласно исследованиям электронной структуры, только соединение $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ является перспективным для процесса фотокаталитического окисления или для генератора гидроксильных радикалов в процессе полимеризации.

Тем не менее, узкая запрещенная зона позволяет эффективно поглощать весь видимый диапазон света, поэтому эти соединения могут быть использованы для создания гетероструктурных фотокатализаторов с широкополосными полупроводниками (например, TiO_2 , ZnO), чтобы перенести их рабочий диапазон в область видимого света.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, проект FSWR-2023-0024)

ЛИТЕРАТУРА

1. D.G. Fukina, A.V. Koryagin, A.V. Koroleva, E.V. Zhizhin, E.V. Suleimanov, N.S. Volkova and N.I. Kirillova, J. Solid State Chem. 2022, 308, 122939.
2. a) J. Tauc, R. Grigorovici and A. Vancu, Phys. Stat. Solid. (B) 1966, 15, 627 – 637.
3. P. Kubelka and F. Munk, Z. Techn. Phys. 1931, 12, 593 – 601.
4. a) G. Shao, Energy Environ. Mater. 2021, 4, 273 – 276.
5. a) M.A. Butler and D.S. Ginley, J. Electrochem. Soc 1978, 125, 228-232.

И.Ю. Полын, В.В. Паньков

¹Белорусский государственный университет
(г. Минск, Республика Беларусь);

А.В. Труханов

ГО "НПЦ НАН Беларуси по материаловедению"
(г. Минск, Республика Беларусь)

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ И РАЗМЕР ЧАСТИЦ КОБАЛЬТ ЦИНКОВЫХ ФЕРРИТОВ

Кобальт цинковые ферриты находят широкое применение в устройствах электроники, ферромагнитных жидкостях, магнитном транспорте лекарственных субстанций, покрытиях, поглощающих микроволновое излучение, а также высокоемкостных запоминающих устройствах. Магнитные свойства данного материала позволяют применять его в аудио- и видеозаписи, а также в жестких дисках запоминающих устройств [1]. Вместе с тем свойства порошков кобальт цинкового феррита, как и других классов ферритов, существенным образом зависят от размера частиц материала. При этом свойства могут меняться в зависимости от этого параметра от суперпарамагнитных до ферромагнитных. Регулировать размер частиц для магнитных порошков можно, применяя различные методы их синтеза [2].

Золь-гель синтез является методом, позволяющим синтезировать наноразмерные частицы оксидов металлов. Метод основан на образовании геля и последующим переводом его в золь. Этот синтез относится к мало затратным методам, так как для его протекания не требуется высокие температуры и давления, а также довольно просто контролировать сам процесс [3].

Образец феррита состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был синтезирован золь-гель методом путем смешивания нитратов соответствующих металлов в стехиометрическом соотношении и добавлении лимонной кислоты в смесь в мольном соотношении 1:2. pH раствора доводился до 7 добавлением NH_3 . Смесь выпаривали до образования геля, а после ставили в печь при 200°C до самовозгорания. Конечный продукт обжигали при разных температурах ($900, 1200^\circ\text{C}$).

Твердофазный или керамический синтез – метод, основанный на химической реакции между твердыми материалами с целью формирования нового вещества заданной структуры. Конечный продукт в этом случае может представлять из себя поликристаллические соединения в виде отдельных кристаллов, стекол, покрытий. При проведении синтеза исходные материалы в виде порошков смешиваются между собой, формуются и спекаются при высокой температуре на протяжении

долгого времени. Важно следить за полнотой протекания реакции, так как очистка конечных продуктов в этом сопряжена с трудностями [4].

В работе образец феррита состава $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ был синтезирован керамическим методом путем смешивания порошков CoO , ZnO и Fe_2O_3 в стехиометрическом соотношении, прессования, обжига при 1000°C в течение 6 часов, измельчения, повторном прессовании и обжиге в тех же условиях для повышения однородности конечного продукта. Данный метод несколько отличался от условий на производстве, где первый обжиг проводится при температуре 800°C , а второй - 1200°C .

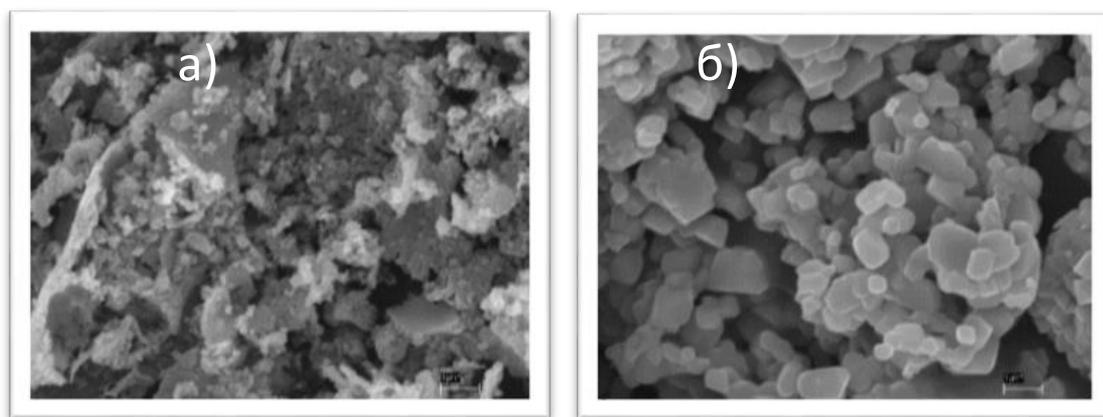


Рисунок 4 – Снимки ферритов, полученных золь-гель методом, при 900°C (а) и 1200°C (б)

Микроструктура и морфология наночастиц синтезированных золь-гель методом была изучена методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа LEO 1455 VP. Для этого суспензию порошков в виде тонкого слоя наносили на ситалловые пластины. На основании полученных результатов, показанных на рисунке 1, полученные ферриты представляют собой ограниченные частицы, слипшиеся между собой.

Сравнение снимков частиц, для образцов, обожженных при 900°C и при 1200°C , свидетельствует об увеличении размеров кристаллитов порошков с ростом температуры. Сами частицы имеют размеры $0.03\ \mu\text{m}$ при 900°C и $0.5\ \mu\text{m}$ при 1200°C . Снимок порошка кобальт цинкового феррита, синтезированного керамическим методом при 1000°C , представленный на рисунке 2, демонстрирует округлую форму частиц со средним размером $0.5\ \mu\text{m}$. Замечено, что частицы агломерированы между собой.

Исходя из полученных данных, можно сравнить два изученных метода между собой и заметить, что частицы, синтезированные золь-гель методом при температуре обжига 900°C , получаются намного меньшего размера ($0.03\ \mu\text{m}$), чем при обжиге 1200°C ($0.5\ \mu\text{m}$) или

частицы, синтезированные керамическим способом при 1000°C (размер около 0.5 мкм).

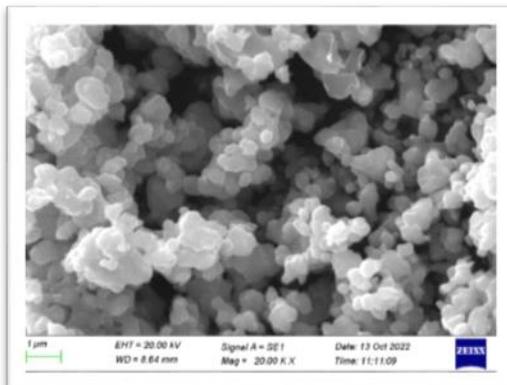


Рисунок 5 – Снимок образца феррита, полученного керамическим методом при 1000°C

В результате изменение условий синтеза в рамках одного и того же метода, существенно влияет на размер частиц, как это замечено в золь-гель синтезе. Установлено, что размер частиц, полученных керамическим методом, в опыте меньше, чем частиц, получаемых промышленным методом (1 мкм). Это может быть связано как влиянием температуры на кристаллообразование, так и интенсивностью помола частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Enhancement of the crystal size and magnetic properties of Mg-substituted Co ferrite / M. Ahmed, A. EL-Khawlani // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – V. 321. – P. 1959-1963
2. Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Functionalization, Characterization and Applications / M. Faraji, Y. Yamini Magnetic, // *J. Iran. Chem. Soc.* - March 2010, - Vol. 7, No. 1. - P. 1-37.
3. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application / D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I. H. Shewael, G. H. Valiev, E. Kianfar // *Advances in Materials Science and Engineering* – 2021. - vol. 2021. P – 21.
4. Прогрессивные методы синтеза нанокристаллических порошков: монография / Г.М. Волкогон, Ж.В. Еремеева, Д.А. Ледовской. – Москва, Инфра-Инженерия, 2022, 124 с.

**SYNTHESIS, PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
COMPLEXES OF RUTHENIUM**

Ruthenium forms many complex compounds with various ligands. The degree of oxidation of the central atom, which determines the physico-chemical properties of such compounds, varies widely (from -2 to +8). A special place in the chemistry of ruthenium is occupied by the degree of oxidation + 2, stabilized in nitroso complexes of various compositions. In aqueous solutions, octahedral complexes containing a stable linear Ru-N-O fragment with a total charge of +3 are the main state of nitrosoruthenium compounds. It is the high stability of the grouping $(\text{RuNO})^{3+}$ determines the increased interest of researchers in these complexes. Among the proposed applications of ruthenium nitroso complexes, two areas are distinguished in which the applicability of this type of complexes is due to transformations of the nitrosogroup with the formation of metastable states or the release of a nitric oxide molecule. The participation of a free and coordinated NO particle in many physiological processes causes interest in the biological activity of ruthenium nitroso complexes.

Studies have shown that drugs based on them are less toxic and more effective than those currently used in medical practice [1].

Another actively developing application is the study of metastable states of ruthenium nitroso complexes, which are formed during a reversible photoinduced transition at low temperatures. This phenomenon provides new opportunities in the field of information storage, in the field of synthesis of hybrid materials whose physicochemical properties combine photoactivity with other physical properties, such as magnetism, special optical properties or conductivity. The synergism of such combinations in one crystal lattice can lead to the emergence of new physical properties and new directions in molecular electronics. The high stability and low toxicity of nitrosoruthenium complexes allows us to consider them as the most attractive precursors of new drugs and materials. These properties are especially characteristic of nitrozoamine complexes, which are already used to create nanopowders of metal alloys [2, 3], multifunctional photosensitive materials [4] and biologically active preparations [5]. The development of methods for obtaining new precursor complexes and fundamental information about their reactivity, structure and physico-chemical properties will allow us to successfully develop all these areas in the future.

With a large variety of ruthenium nitrosocomplexes available, the presence of metastable states for these complex compounds is determined only for a small number of substances. The most reliable method is X-ray diffraction analysis, but this method has some limitations. The geometrical parameters of the atoms and their nature are determined with good accuracy for substances with a high proportion of metastable state in the crystal: in the single crystal $[\text{RuNO}_{(\text{py})_4}\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 91% occupancy of MS1 is recorded, in the case of $[\text{RuNO}_{(\text{py})_2}(\text{NO}_2)_2\text{OH}] \cdot \text{H}_2\text{O}$, the proportion of Ru-ON it reaches 65% in the crystal, which is an irrefutable proof of the presence of metastable states in these samples. In addition to X-ray diffraction analysis, these compounds were studied using infrared spectroscopy. A more reliable evidence of the presence of a metastable state is the valence oscillation of the isonitrosogroup in the IR spectrum.

We synthesized 10 previously known ruthenium nitroso compounds and irradiated tablets with the substance with radiation with a wavelength of 443 nm. New absorption bands in the range from 1700 to 1800 cm^{-1} were recorded by us in the IR spectra of all 10 compounds studied. Absorption bands are a key signal for detecting metastable states in nitrosocomplexes. Earlier in the literature it was noticed that the frequency of the valence oscillation of the nitrosogroup is determined by the nature of the complex compound. Quantitative determination of kinetic parameters characterizing the stability of metastable states is possible when using the method of differential scanning calorimetry to determine the heat flow from the sample in which the metastable state is transformed into a stable one. Such a transformation is accompanied by the release of energy, which is recorded by the device according to the difference in temperatures of the sample and the reference sample.

REFERENCES

1. Mbemba N. Kiele, C. Herrero, A. Ranjbari, A. Aukauloo, S.A. Grigoriev, A. Villagra, P. Millet. 2013. Acid media: Ruthenium-based molecular compounds. *Int. Jour. Hydrogen Energy* 38 8590-8596 View full aims & scope.
2. Panzner M.J., Fronczek F.R., Wesdemiotis, Newkome G.R. 2012 Share persistent, Ruthenium(II) and iron(II)-bisterpyridinemetallo dendrimers: synthesis, traveling-wave ion-mobility mass spectrometry and photophysical properties. *New J.Chem.* 36 484-491 h-index, SJR.
3. Liu Y.-J., Zenga C.-H., Huang H.-L., He L.-X., Wu F.-H 2010 Synthesis, DNA-binding, photocleavage, cytotoxicity, and antioxidant ac-

tivity of ruthenium (II) polypyridyl complexes. *Eur. J. Med. Chem.* 45 564–571 View full aims & scope.

4. Pandrala M., Li F., Feterl M., Mulyana Y., Warner J.M., Wallace L., Keene F.R., Grant J. Collins. 2013 Chloride-containing ruthenium(II) and iridium(III) complexes as antimicrobial agents. *Dalton Trans.* 42 4686–4694 Web of Science, Scopus.

5. Suss-Fink, Arene G. 2010 Ruthenium complexes as anticancer agents. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 39 1673–1688.

УДК 544.227

А.В. Поспелов, А.А. Касач, И.И. Курило
БГТУ (г. Минск, Республика Беларусь)

СТРУКТУРА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СПЛАВАХ МАГНИЯ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

В последние годы магниевые сплавы привлекают значительное внимание в связи с возможностью использования их в качестве ортопедических имплантатов [1]. Это связано с их уникальным сочетанием механических свойств и биосовместимости. Магниевые сплавы имеют оптимальное соотношение прочности и веса, что делает их альтернативой традиционным материалам для имплантатов, таким как титан и нержавеющая сталь. Необходимо отметить, что магний и его сплавы используются для изготовления биорезорбируемых имплантатов, т. е. происходит разрушение имплантата посредством клеточных и ферментативных реакций. Кроме того, было доказано, что магний способствует формированию новой костной ткани [2].

Однако существуют проблемы, препятствующие широкому использованию магниевых сплавов в качестве ортопедических имплантатов. Одной из основных проблем является высокая скорость коррозии магниевых сплавов в средах организма человека, что приводит к образованию гидроксида магния и газообразного водорода. В физиологической среде из-за присутствия высоких концентраций хлорид-ионов наряду с гидроксидом образуется хлорид магния, гидролиз которого приводит к локальному повышению рН в приповерхностной области и способствует увеличению скорости коррозии магниевых имплантатов [3].

Для решения проблемы быстрой коррозии магниевых сплавов в физиологической среде используют либо различные методы модифи-

кации поверхности, либо изменение микроструктуры сплава путем добавления легирующих элементов. Добавление в магний легирующих редкоземельных элементов (РЗЭ), например, иттрия и неодима (сплав WE43), улучшает его механические свойства и повышает коррозионную устойчивость [4].

Эффективным способом модификации поверхности сплавов магния является плазменное электролитическое оксидирование (ПЭО) [5]. Покрытия, полученные с помощью ПЭО, обычно состоят из плотного и однородного оксидного слоя с наноструктурированной поверхностью, который обеспечивает защиту от коррозии. Химический состав, толщина покрытий, а также их функциональные свойства могут быть изменены варьированием параметров процесса ПЭО, таких как плотность электрического тока и концентрация электролита.

Цель работы – исследование структуры и элементного состава защитного покрытия, сформированного на поверхности сплава магния WE43 методом ПЭО.

В качестве объекта исследования использовали магниевый сплав WE43. Перед проведением плазменно-электролитического оксидирования образцы шлифовали наждачной бумагой в среде этилового спирта, после чего подвергали ультразвуковой очистке в течение 5 мин.

ПЭО предварительно подготовленных образцов сплава WE43 проводили в электролите, содержащем, г/дм³: Na₄P₂O₇ – 10; NaOH – 1. ПЭО проводили в импульсном режиме при скважности импульсов 2 и частоте 2 Гц. Анодная плотность тока импульса составляла 30 А/дм², длительность обработки – 450 с. Материалом катода служила нержавеющая сталь.

Структуру и элементный состав поверхности исследуемых образцов сплава WE43 изучали с помощью электронного микроскопа JEOL JSM-5610 LV (Jeol Ltd. Япония), оснащенного системой энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа JED-2201 (EDX).

На рисунке 1 представлены СЭМ изображения поверхности образца сплава магния WE43 до (рисунок 1а) и после ПЭО (рисунок 1б), а также изображение поперечного шлифа образца с ПЭО покрытием (рисунок 1в).

Как видно из рисунка 1а сплав WE43 характеризуется сетчатой микроструктурой, выраженной несколькими фазами. Основной фазой (α -фазой) является магний с низким процентным содержанием легирующих элементов (рисунок 1а, область 1). β -фаза представляет собой менее однородную фазу с более высокой концентрацией РЗЭ.

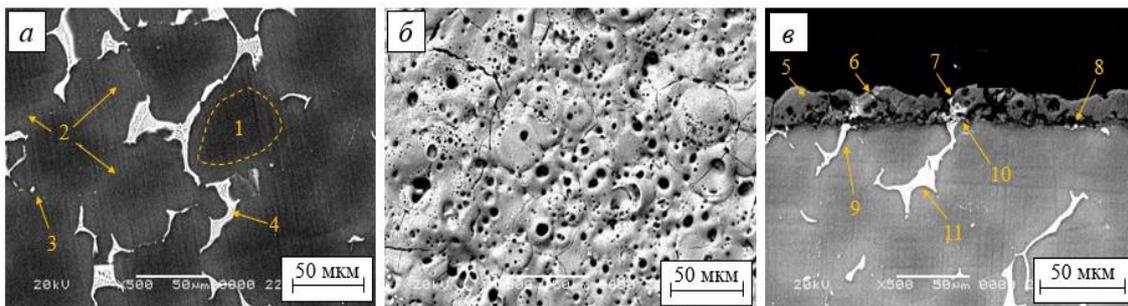


Рисунок 1 – СЭМ изображение поверхности образца сплава WE43 до ПЭО (а), после ПЭО (б), поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО покрытием (в).

Кроме того, на рисунке 1а и 1в наблюдаются контрастные области, которые относятся к интерметаллическим частицам (ИМЧ). Состав ИМЧ представлен соединениями магния с редкоземельными элементами (Mg-РЗЭ), а также фазой циркония. Данные точечного EDX анализа указанных на рисунке 1 областей приведены в таблице 1.

На рисунке 1б представлено СЭМ изображение поверхности сплава WE43 после ПЭО. Как видно из полученной микрофотографии, при анодной плотности тока 30 А/дм^2 в течение 450 с на поверхности магниевое сплава формируется покрытие, характеризующееся пористой структурой с взаимосвязанными порами различных размеров и форм, что, вероятно, обусловлено повышенным газообразованием в процессе ПЭО.

Как видно из представленного СЭМ изображения поперечного шлифа образца WE43 с ПЭО (рисунок 1в), толщина сформированного покрытия составляет 15-20 мкм.

Таблица 1 – Данные EDX анализа поверхности образца сплава WE43

Образец и область	Элементный состав, мас.%							
	Mg	Y	Zr	Nd	Gd	Dy	O	P
WE43	91.0	4.8	0.7	3.0	0.3	0.2	–	–
WE43-ПЭО	44.4	3.6	–	1.2	0.1	0.1	37.2	13.4
1	100.0	–	–	–	–	–	–	–
2	94.2	3.2	–	2.6	–	–	–	–
3	35.4	–	64.6	–	–	–	–	–
4	78.2	2.3	–	16.9	0.4	2.2	–	–
5	48.7	–	–	–	–	–	42.6	8.7
6	48.9	2.8	–	7.7	0.6	0.8	35.2	4.0
7	84.6	–	–	13.2	2.2	–	–	–
8	46.6	5.0	31.7	14.4	1.9	0.4	–	–
9	78.7	3.6	–	16.2	1.5	–	–	–
10	96.7	–	–	3.3	–	–	–	–
11	84.0	3.6	–	11.1	1.3	–	–	–

Результаты энергодисперсионного рентгеновского спектрального анализа показали, что полученное ПЭО покрытие преимущественно состоит из Mg, O и P, что свидетельствует о формировании анодно-

оксидного покрытия, включающего оксиды и фосфаты магния, улучшающих его биосовместимость. Кроме того, в состав ПЭО покрытия входит незначительное количество легирующих элементов: Y (до 3.6 мас.%), Nd (до 1.2 мас.%), Gd (до 0.1 мас.%), Dy (до 0.1 мас.%).

Наличие в покрытии легирующих элементов, вероятно, обусловлено тем, что ИМЧ входящие в структуру сплава WE43 участвуют в формировании ПЭО покрытия, образуя обогащенные РЗЭ области.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ПЭО в импульсном режиме в пирофосфатном электролите позволяет сформировать на поверхности сплавов магния биосовместимые фосфатно-оксидные покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Junxiu, C. Mechanical properties of magnesium alloys for medical application: A review / C. Junxiu, T. Lili, Y. Xiaoming, P.E. Iniobong, I. Muhammad, Y. Ke // *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. – 2018. – Vol. 87. – P. 68–79.

2. Yoshizawa, S. Magnesium ion stimulation of bone marrow stromal cells enhances osteogenic activity, simulating the effect of magnesium alloy degradation / S. Yoshizawa, A. Brown, A. Barchowsky, C. Sfeir // *Acta Biomater*. – 2014. – Vol. 10 (6). – P. 2834–2842.

3. Gonzalez, J. Magnesium degradation under physiological conditions - Best practice / J. Gonzalez, R.Q. Hou, E.P.S. Nidadavolu, R. Willumeit-Römer, F. Feyerabend // *Bioact Mater*. – 2018. – Vol. 3 (2). – P. 174–185.

4. Dvorsky, D. The effect of powder size on the mechanical and corrosion properties and the ignition temperature of WE43 alloy prepared by spark plasma sintering / D. Dvorsky, J. Kubasek, M. Roudnicka, F. Prusa, D. Necas, P. Minarik, J. Straska, D. Vojtech // *Journal of Magnesium and Alloys*. – 2021. – Vol. 9 (9). – P. 1349–1362.

5. Blawert, C. Plasma Electrolytic Oxidation/micro-Arc Oxidation of Magnesium and its Alloys / C. Blawert, S.P. Sah, N. Scharnagl, M.B. Kannan // *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications* (Woodhead Publishing). – 2015. – P. 193–234.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Цель. Работа посвящена исследованию модификации оптических свойств многослойных пленок с «памятью формы» для использования в качестве декоративных, дизайнерских или защитных элементов в современном полиграфическом и упаковочном производстве [1].

Методы. Исследование оптических свойств многослойных пакетов полимерных пленок проводилось путем спектрофотометрии, фотографирования под различными углами в проходящем потоке линейно-поляризованного света. Модификация надмолекулярной структуры полимеров проводилась обработкой поверхности пленок тетрагидрофураном и его водными растворами в изометрических условиях [2].

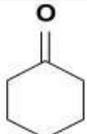
Механическое удаление части слоев многослойных пленок осуществлялась высечкой штанцевым штампом или ручным перфорационным ножом.

Известно, что скорость процессов релаксации механических напряжений, протекающих в полимерах и, в частности, в материалах с «памятью формы», зависит от состава материала, температуры, и химического состава окружающей среды [2]. Выдвинута гипотеза, что существует возможность ускорения процессов релаксации механических напряжений в локальных областях материалов с «памятью формы» путем предварительной, кратковременной обработки жидкостью с высоким термодинамическим сродством к полимеру (летучим растворителем или пластификатором) [3].

По разности параметров растворимости органических веществ: $\delta_{\text{ж}}$ и $\delta_{\text{п}}$, приведенных в таблице 1, установлено, что материал на основе поливинилхлорида, являющийся слабо полярным полимером линейного строения, может растворяться в тетрагидрофуране и циклогексаноне.

Этот выбор жидкостей обусловлен использованием данных веществ в качестве составляющих печатных красок, лаков и возможностью использования полиграфического оборудования для их дозированного нанесения на многослойные пленки с сушкой и фиксацией габаритных размеров необходимых для получения и сохранения оптических эффектов.

Таблица 1 - Параметры растворимости, рассчитанные по методике Смолла [2]

Вещество	Графическая формула вещества	Параметр растворимости, (кал/см ³) ^{0,5}
Циклогексанон		8.23
Тetraгидрофуран		8.73
Поливинилхлорид (ПВХ)	$\{-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\}_n$	9.31

Воздействие активных растворителей, вызывающих пластификацию и снижение внутренних напряжений в термоусадочных материалах с «памятью формы», оказывает влияние на палитру цвета многослойных пленок из аморфных стеклообразных полимеров, в частности поливинилхлорида, - в проходящем линейно-поляризованном свете в системе «поляризатор-полимер-поляризатор».

Причиной изменения цвета многослойных пленок в поляризованном свете является смена физического состояния полимера вследствие пластификации [1].

Кратковременное воздействие растворителя (тетрагидрофурана) от нескольких секунд до нескольких минут на поверхность пленки приводило к визуально заметному локальному изменению цвета многослойного образца в линейно-поляризованном свете при неизменной структуре полимера в естественном дневном свете.

Изменения произошли на участках контакта пленки ПВХ с жидкостью – проявились цвета смежных внутренних слоев, которые находятся под внешним слоем, абсорбирующим некоторое количество растворителя.

Такой оптический эффект можно назвать «псевдоисчезновением» внешнего слоя многослойной пленки.

Воздействие растворителя (тетрагидрофурана) на многослойный образец из поливинилхлорида можно использовать для новых дизайнерских решений в упаковочной промышленности и защищенной полиграфии [4].

Аналогичный эффект может быть получен на пленке ПВХ и биаксиально ориентированного полипропилена (BOPP) путем высечки

информационных символов и изображений во внутренних слоях многослойных пленок.

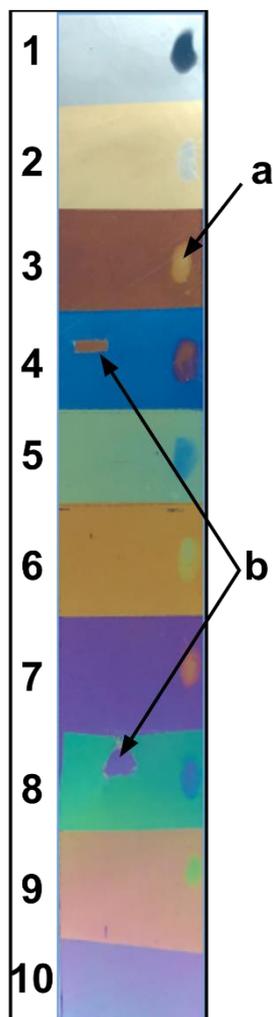


Рисунок 1 – Локальное воздействие на пленку ПВХ растворителя (a) и высечка одного слоя пленки (b)

Контраст символов, получаемых на 10 слойных пленках ПВХ и полипропилена приведен в таблице 2. Это результат воздействия 20% водного раствора тетрагидрофурана на внешний слой ПВХ и высечки одного слоя пленки полипропилена. Контраст смежных участков достаточен для скрытого штрихового кодирования прозрачной упаковки [5].

Таблица 2 –Максимальный контраст

Материал полимерной пленки	Контраст	Расположение модифицированного (перфорированного) слоя пленки
ПВХ	57	внешний
ПП	63	Между 1 и 3 слоем

На примере многослойных полимерных материалов показано, что изменение уровня внутренних напряжений в пленках без изменения их габаритных размеров может быть произведено с помощью обработки внешних слоев полимерных пленок жидкими летучими растворителями или пластификаторами.

Сочетание технологических приемов перфорирования и пластификации пленок из прозрачных термопластичных полимеров может быть использовано в различных сферах деятельности человека, в том числе и для штрихового кодирования информации и защиты товарной упаковки от подделки.

ЛИТЕРАТУРА

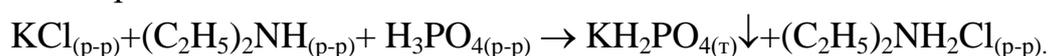
1. Кондратов, А.П. Градиентные и интервальные термоусаживающиеся материалы // Известия высших учебных заведений. Проблемы полиграфии и издательского дела, МГУП, 2010. – №4. – С. 57-65.
2. Cherkasov E.P., Kondratov A.P., Nazarov V.G. The process of tactile (relief) marking of thermo shrinkable membranes and labels Journal of Physics: Conference Series 1399 (2019) P. 044036.
3. Nazarov V.G., Kondratov A.P., Stolyarov V.P., Evlampieva L.A., Baranov V.A., Gagari M.V. Morphology of the surface layer of polymers modified by gaseous fluorine // Polymer Science Series A, November 2006, Volume 48, Issue 11, pp 1164–1170
4. Маресин В.М. Защищённая полиграфия: справочник. Москва: Флинта. 2019. С. 640
5. Кондратов А.П., Назаров В.Г., Николаев А.А. Способ записи и считывания информации на бесцветных прозрачных полимерных пленках. Патент РФ № 2776598.

М.А. Ахмадова, А.Н. Бобокулов, А.У. Эркаев
Ташкентский химико-технологический институт
(г. Ташкент, Узбекистан);
О.Б. Дормешкин
БГТУ (г. Минск, Беларусь)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ДИГИДРОФОСФАТА КАЛИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДИЭТИЛАМИНА

Крупнотоннажные производства неорганических веществ: минеральных удобрений, соды, а также ряда других продуктов неорганической химии являются важнейшими составляющими химической промышленности. Технологии получения удобрений, с высокой концентрацией полезных минеральных веществ представляют интерес в плане сокращения их энергоёмкости и упрощения аппаратурно-технологической схемы. Дигидрофосфат и метафосфат калия являются высококонцентрированными комплексными удобрениями – суммарная концентрация полезных компонентов $P_2O_5 + K_2O$ в безводных солях составляет: KH_2PO_4 – 86,8%; K_2HPO_4 – 94,8%; K_3PO_4 – 100%; KPO_3 – 91%. Метафосфат калия (KPO_3) является высокоэффективным, практически негигроскопичным и несслеживающимся удобрением, нетоксичным для семян [1-3].

Дигидрофосфат калия получается в результате следующей гетерогенной реакции:



Исследование получения дигидрофосфата калия на основе хлорида калия с экстракционной фосфорной кислотой (ЭФК) полученной из фосфоритов Центральны Кизылкумов в присутствии диэтиламина в колбе с тремя горлышками. При проведении исследования Было изучено влияние норм ЭФК на образования дигидрофосфата, диэтиламина, продолжительности процесса на процесс конверсии и выход продукта.

Экспериментальные данные показывают, что с увеличением нормы ЭФК от 80 до 100% выход продукта возрастает и достигает максимального значения 67,97%. Дальнейшее увеличение нормы ЭФК до 140% резко уменьшает выход до 24,91%. Такой характер зависимости выхода продукта от нормы ЭФК объясняется тем, что при норме 100% образуется монофосфат калия и выход составляет 100%, а дальнейшее увеличение нормы ЭФК приводит к увеличению растворимости KH_2PO_4 в фосфорной кислоте уменьшается.

В опыте 9, выход продукта при норме 120% на 11,74% меньше, чем при норме 100% а в опыте 10 на 35,58% меньше чем при 140% ной норме. На процесс оказывало влияние (рис.1) мольное соотношение хлорида калия к диэтиламину.

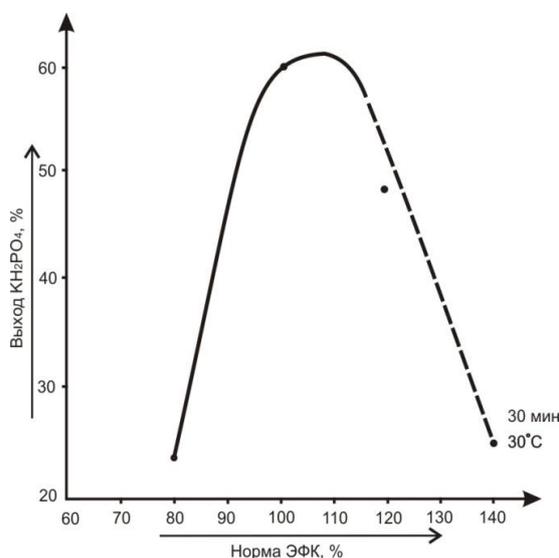


Рисунок 1 – Влияние нормы (мольного соотношения) ЭФК на выход дигидрофосфата калия

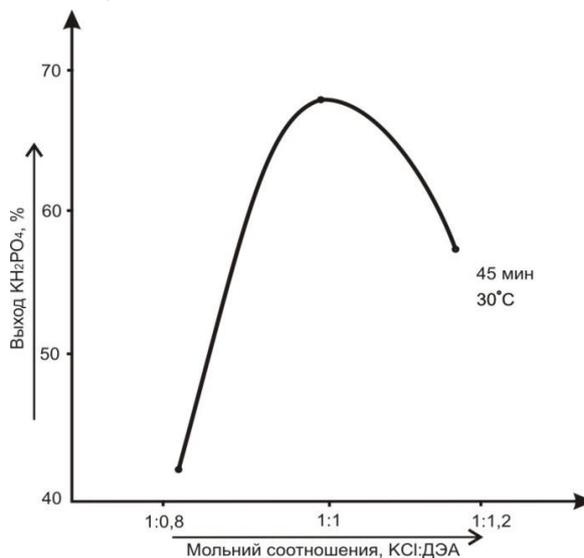


Рисунок 2 – Зависимость выхода продукта от мольного соотношения KCl:ДЭА

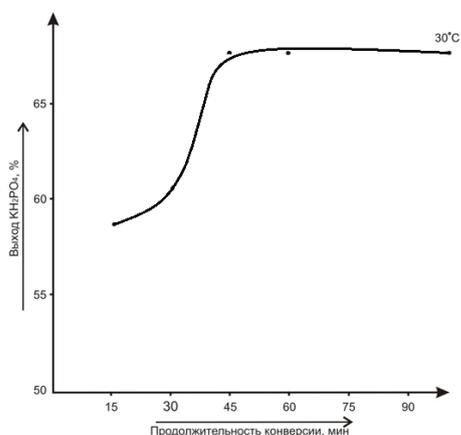


Рисунок 3 – Влияние продолжительности конверсии на выход продукта

При мольном соотношении 1:0,80 выход продукта составил 41,99%, а при 1:1,20 выход был меньше на 10,32% по сравнению с мольным соотношением 1:1,00. При соотношении 1:1 выход продукта был самым высоким-67,97% в проведенных опытах. При изучении кинетики процесса превращения были выбраны следующие временные интервалы: 15, 30, 45, 60, 90 минут (рис.3). График (рис.1) зависимости выхода продукта от нормы ЭФК имеет параболический характер.

После окончания процесса конверсии твердая и жидкая фаза подвергались химическому и физико-химическому анализу.

На рис.3 графически представлены экспериментальные данные о влиянии продолжительности на выход продукта. Характер кривых имеет z образный показывает, что в интервале 15-30 минут наблюдается относительно плавный рост выхода продукта с 58,71 до

60,49%. В дальнейшем с увеличением продолжительности конверсии до 60 минут происходит почти скачкообразное увеличение выхода продукта до 67,97% за который период времени 7; 8 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности конверсии практически не влияет на выход продукта.

Кинетические данные показывают, что при температуре 30⁰С с увеличением времени конверсии от 15 до 90 минут при остальных одинаковых условиях выход продукта возрастает. Максимальный выход продукта 67,61% достигается при 100% ной норме экстракционной фосфорной кислоты и практически одинаковых значениях соотношения жидкой и твердой фаз (Ж:Т). В этих же условиях зафиксирована максимальная скорость фильтрации по твердой и жидкой фазе, составляющей 747,95 и 4305,79 кг/м²,ч соответственно.

Таким образом, проведенными экспериментальными исследованиями установлены оптимальные технологические параметры получения дигидрофосфата калия: норма экстракционной фосфорной кислоты – 100%; рН суспензия 3,71; продолжительность конверсии-45 минут; соотношение Ж:Т = 5,60:1; влажность -4,45%. Эти же условия являются оптимальными для скорости фильтрации конверсионной пульпы.

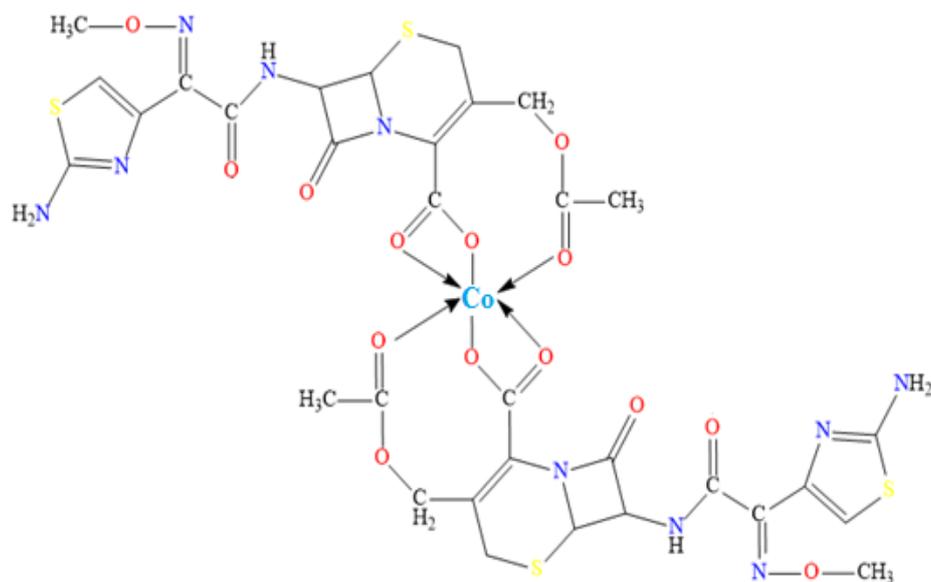
ЛИТЕРАТУРА

1. Позин М.Е. Технология минеральных удобрений. Л.: Химия, 1983.
2. Соловьева А.Н., Шокин И.Н., Яхонтова Е.Л. // Химия и химическая технология: сб. аспирантов и соискателей. Алма-Ата. 1967. Вып. 6. С. 206–211.
3. Мазунин С.А., Чечулин В.Л., Фролова С.А., Кистанова Н.С. Технология получения дигидрофосфата калия в системе с высаливанием // Химическая промышленность. 2010. №1. С. 6-15.

СИНТЕЗ И ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КОБАЛЬТА (II) И ЦЕФОТАКСИМА

Сегодня использование современных инновационных технологий играет важную роль в повышении урожайности основных мировых сельскохозяйственных культур, в частности, в создании эффективных средств, ускоряющих рост сельскохозяйственных культур и повышающих их урожайность. При производстве таких препаратов большое значение приобретает использование в качестве сырья простых, дешевых и известных материалов с антимикробными свойствами [1].

Для синтеза комплексного соединения на основе CoSO_4 и цефотаксима использовали следующий метод. Водный и ацетонитриловый растворы CoSO_4 (0,001 моль) и цефотаксима (0,002 моль) смешивали на магнитной мешалке со скоростью вращения 800 об/мин при температуре 400С в течение 1,5 часов. В результате был получен бледно-синие-зеленый раствор [2]. Этот раствор оставляли при комнатной температуре на 5 дней до образования кристаллов.



Для определения состава координационного соединения на основе сульфата кобальта (II) и цефотаксима был проведен элементный анализ с помощью сканирующего электронного микроскопа методом энергодисперсионного анализа (СЭМ-ЭДА). Полученные результаты

совпадают с теоретически вычисленными величинами процентных концентраций составляющих элементов (рис. 1).

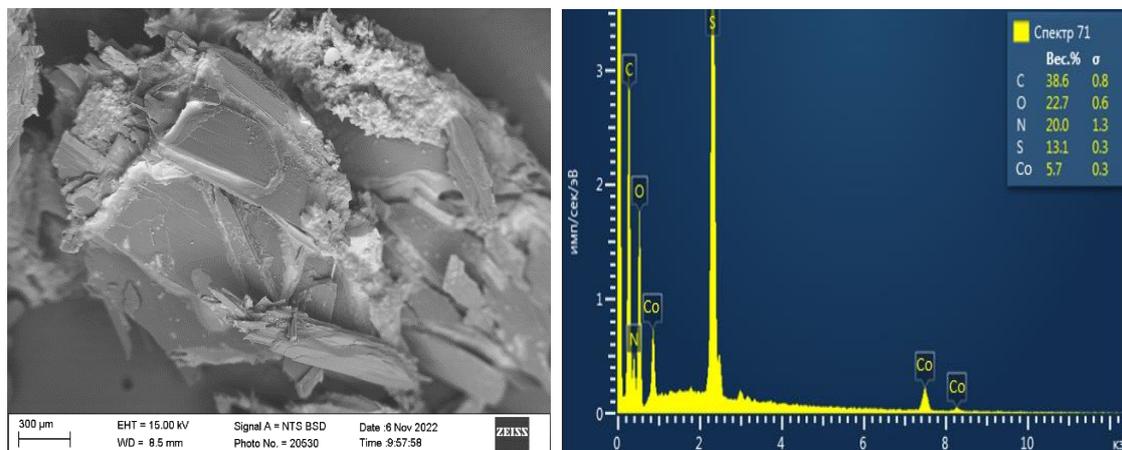


Рисунок 1 – $[\text{Co}(\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_5\text{O}_7\text{S}_2)_2]$ микроструктура (а) и результат ЭДА (б)

По результатам СЭМ-ЭДА зарегистрировано большое количество пиков, характерных для иона металла, наряду с образованием комплекса с ионом металла и изменением микроструктуры лиганда. Также была определена степень кристалличности нового комплексного соединения [3, 4].

ЛИТЕРАТУРА

1. З.Ш. Абдуллаева, Ш.А. Кадырова, Ш.Б. Хасанов, Н.К. Рузметова. Синтез и спектроскопическое исследование координационных соединений кобальта (II) с ацетатом натрия и барием // Вестник НУУз. – Ташкент, 2021. – № 3/1. – С. 254–257.

2. Ш.А. Кадырова, З.Ш. Абдуллаева, Ш.Б. Хасанов. Гетерометаллический комплекс формиата никеля (II) с ацетатом цинка // Универсум: Химия и биология: электрон. научн. Журнал. – 2021. – № 8(86). – С. 46–49.

3. Зеер Г.М., Фоменко О.Ю., Ледяева О.Н. Применение сканирующей электронной микроскопии и решение актуальной проблемы материаловедения // Журнал Сибирского федерального университета. – 2009. – Т. 2. – № 4. – С.287–293.

4. Калмыков К.Б., Дмитриева Н.Е. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный анализ неорганических материалов. Методическое пособие. Москва, – 2017. – С. 54.

М.А. Лебедев, А.Н. Киселев, С.А. Сырбу
ФГБОУ ВО Ивановский государственный
химико-технологический университет
(г. Иваново, РФ);
ФГБУН институт химии растворов им. Г. А. Крестова
Российской академии наук
(г. Иваново, РФ)

МИКРОВОЛНОВЫЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

Количество публикаций о применении микроволновой обработки в синтезе различных соединений растет лавинообразно. Применение микроволн в качестве источника энергии обеспечивает ряд условий реакции, недостижимых при обычном нагреве. Как правило, этот метод приводит к значительному сокращению времени реакции, увеличению выхода, уменьшению количества нежелательных побочных продуктов реакции. Энергия, генерируемая микроволнами, создает электрические и магнитные поля со спектральной частотой от 300 МГц до 300 ГГц.

При воздействии микроволн полярные или заряженные частицы будут стремиться выровняться с составляющими электрического поля микроволн, которые быстро меняют направление микроволн. Когда заряженные или полярные частицы в реакционной среде не могут выровняться так быстро, как меняется ориентация микроволнового электрического поля, что создает силу трения для нагрева среды [1]. Таким образом, очевидно, что при микроволновой обработке исключить нагрев, как таковой, практически невозможно. Тем не менее, с точки зрения энергетического и теплового воздействия нагрев и микроволновая обработка существенно отличаются, что наглядно демонстрирует рисунок 1.

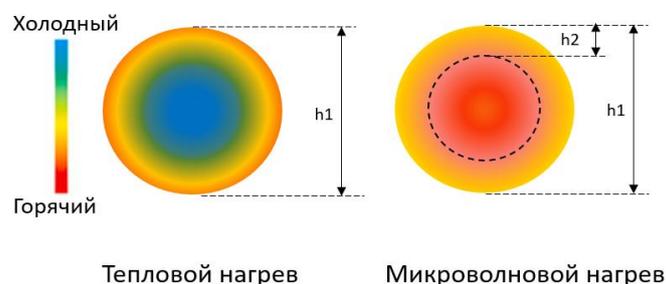


Рисунок 1 – Распределение температуры при традиционном нагреве и микроволновом нагреве:

h_1 -глубина проникновения, h_2 -размер частицы

В отличие от обычного внешнего нагрева (рис.1), микроволновое облучение обеспечивает эффективный внутренний нагрев за счет

прямого взаимодействия микроволновой энергии с молекулами (например, растворителями, реагентами, катализаторами), присутствующими в реакционной смеси. Поскольку используемые реакционные сосуды обычно изготавливаются из (почти) прозрачных для микроволнового излучения материалов, таких как боросиликатное стекло, кварц или тефлон, получается инвертированный температурный градиент по сравнению с обычным термическим нагревом (рис.1). Обзор современной литературы показывает, что сегодня большинство ученых согласны с тем, что в большинстве случаев причиной наблюдаемого повышения скорости реакций при микроволновом воздействии является результатом термического/кинетического эффекта.

Многие из ранних новаторских экспериментов по синтезу с помощью микроволн проводились в бытовых микроволновых печах. В бытовой микроволновой печи мощность излучения обычно регулируется циклами включения-выключения магнетрона (импульсное излучение дает неоднородное поле), и не позволяет надежно контролировать температуру реакции. Эти недостатки устранены в современных, коммерчески доступных, микроволновых реакторах. В целом, в настоящее время возникают две различные концепции конструкции микроволновых реакторов: многомодовые и одномодовые (также называемые одномодовыми). В многомодовых приборах микроволны, попадающие в резонатор, отражаются стенками и нагрузкой на обычно большой резонатор. В гораздо меньших одномодовых полостях присутствует только одна мода, и электромагнитное излучение направляется через точно сконструированный прямоугольный или круглый волновод на реакционный сосуд, установленный на фиксированном расстоянии от источника излучения, создавая стоячую волну. Практически во всех публикациях, связанных с микроволновым синтезом металлокомплексов порфиринов, применялись бытовые микроволновые печи.

Металлизацию порфиринов с применением микроволновой обработки проводят по адаптированной классической методике. Для этого соответствующий порфирин (100 мг) и соответствующий гидрат ацетата переходного металла (3-5 мол. экв.) добавляют к N,N-диметилформамиду (5 мл) в колбе пирексного или кварцевого стекла на 100 мл. Реакционную смесь помещают в центр вращающейся пластины микроволнового резонатора и нагревают в течение 3 мин (1-минутные периоды чередуют с 3-минутными интервалами при выключенном питании во избежание перегрева). ДМФА оказался хорошим растворителем для этих синтезов с помощью микроволнового

излучения, более дешевым, чем ионные жидкости [3]. В ряде случаев в состав реакционной среды для увеличения выхода целесообразным оказывается введение основания. Например, реакция Pd(II) и Pt(II) солей с мезо-тетрафенилпорфирином и его -октабромпроизводным более полно протекает при внесении пиридина [4]. Ледбитер и его коллеги проверяли пригодность микроволнового нагрева как инструмента для введения ионов металлов Ni(II), Pd(II) и Pt(II), в мезо-тетрафенилпорфирины и хлорины [5]. Для хорошего выхода комплексов порфиринов с металлами Ni(II), Pd(II) достаточно было добавки пиридина 5-15 мин микроволновой обработки, то в случае комплексов Pt(II) необходимо было использовать более жесткие условия, 250 °С в течение 15 мин или 20 мин под микроволновым излучением, а в качестве основания - бензонитрил.

Введение в реакционную среду основания способствует депротонированию реакционного центра порфирина, и тем самым облегчает образование металлокомплекса. Альтернативой добавки основания при металлизации порфиринов является - перхлората лития (LiClO₄), литий более активный, чем d- или f-металлы, он легко образует нестабильные комплексы с порфиринами и может быть легко замещен требуемым d- или f-металлом [6].

В докладе представлены данные по микроволновому синтезу медного комплекса несимметричного моногетерилзамещенного порфирина, содержащего остатки бензооксазола, бензотиазола и N-метилбензотриазола (рис. 2)

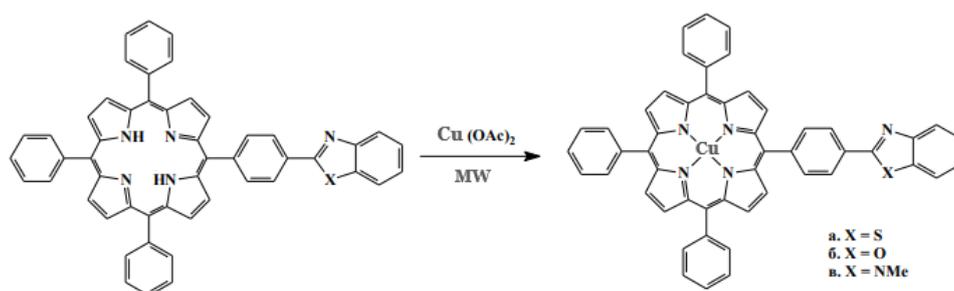


Рисунок 2 – Схема микроволнового синтеза металлокомплексов порфиринов

Медные комплексы порфиринов были получены в ДФМА при воздействии микроволнового излучения в течение 3 мин вместо 3-4 ч при классическом нагревании.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ № 21-73-20140.

ЛИТЕРАТУРА

1. Galema S. A. Microwave chemistry //Chemical Society Reviews. – 1997. – Т. 26. – №. 3. – С. 233-238.

2. Chen X. Structure, function and advance application of microwave-treated polysaccharide: A review/Yang, J., Shen, M., Chen, Y., Yu, Q., & Xie, J. //Trends in Food Science & Technology. – 2022 -V.123, P.198-209
3. Jain, N. Synthesis of transition metal porphyrins from free-base 5,10,15,20-tetra-arylporphyrins under microwave irradiation in ionic liquids/ Kumar A., Chauhan S. M. S. // Synth. Commun., 2005, 35, 1223-1230
4. Gunawardhana N.A convenient and eco-friendly way to synthesize Pt(II) and Pd(II) porphyrins in ionic liquids by microwave activation /Tabata M. //Environ. Chem. Lett., 2011, 9, P.473-477
5. Dean M.L. Microwave-promoted insertion of Group 10 metals into free base porphyrins and chlorins: scope and limitations/Schmink J.R., Bruckner C. // Dalton Trans., 2008, P.1341-1345.
6. Faure R. Metallation of tetratolylporphyrin by Cu²⁺ catalysed by LiClO₄. /Granet R., Krausz P. //C. R. Chimie, 2002, V. 5, P. 529-532

УДК 66.081.62

Н.О. Ковальчук, Н.А. Романюк, А.Н. Коржов, С.А. Лоза
ФГБОУ ВО КубГУ
(г. Краснодар, Россия)

РАЗДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ СТОКА ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА МЕТОДОМ ДИФФУЗИОННОГО ДИАЛИЗА

В связи с ростом числа металлургических предприятий и ужесточением законодательства в области охраны окружающей среды, вопрос переработки стоков таких производств крайне актуален. В зависимости от типа выпускаемой продукции, технологического процесса и других особенностей производства, состав промышленного стока представляет собой сложную многокомпонентную систему. Так, для гальванических производств характерны стоки с низким уровнем рН и высоким содержанием ионов тяжёлых металлов.

Для извлечения ионов металлов из промышленных отходов широко применяются химическое осаждение, коагуляция, сорбция [1], ультрафильтрация [2], обратный осмос. Однако применение диффузионного диализа для решения проблемы извлечения металлов имеет ряд преимуществ: отсутствие необходимости применения реагентов, простота эксплуатации, крайне низкие операционные затраты, высокая селективность [3].

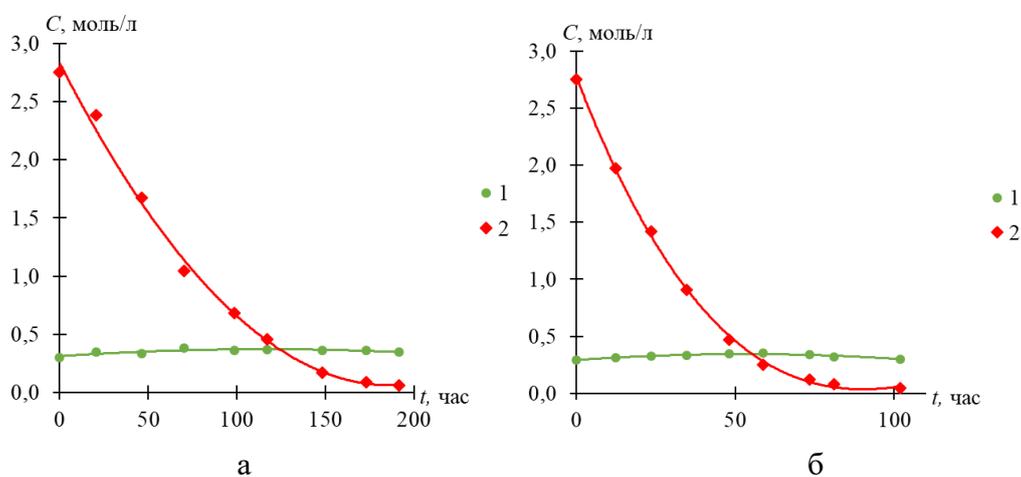
В данной работе было проведено диализное разделение компонентов стока гальванического цеха АО «Новгородский металлургиче-

ский завод». Основными компонентами раствора являлись сульфат никеля и серная кислота. Также в растворе в незначительном количестве присутствовали ионы цинка, железа, меди и других металлов. Разделение производилось с помощью анионообменных мембран Ralex AMHPES и Ralex AF, производства фирмы Mega, Чехия.

Мембраны помещались в диализную ячейку собственного производства. Ячейка состояла из двух камер, одна из которых была заполнена исходным раствором (диализат), другая – принимающим раствором (диффузат). В качестве принимающего раствора использовалась дистиллированная вода. Объём диализата в начале эксперимента был установлен на уровне 500 мл, объём диффузата – 5 л.

Эксперимент проводился в непрерывном режиме, пробы отбирались 1-2 раза в сутки. По мере протекания диффузии концентрация кислоты в диффузате росла. Для поддержания высокого градиента концентрации по обе стороны от мембраны, 2 раза в сутки производилась замена раствора диффузата на новую порцию дистиллированной воды. При проведении опыта контролировались концентрации компонентов в исходном растворе, объём исходного раствора, а также уровень pH принимающего раствора.

На рисунке 1 представлены кинетические зависимости концентрации компонентов в исходном растворе.



а – Ralex AMHPES; б – Ralex AF
1 – NiSO₄; 2 – H₂SO₄

Рисунок 1 – Зависимость концентрации компонентов стока от времени проведения эксперимента

Как видно из графиков, применение анионообменных мембран для разделения смеси сульфата никеля и серной кислоты оправдано и показывает высокую эффективность. В процессе проведения разделения концентрация кислоты снижается практически до нуля, в то время

как концентрация ионов Ni^{2+} остаётся на уровне исходной. Также показана большая эффективность мембраны Ralex AF по сравнению с Ralex AMHPES. Так, время полного извлечения кислоты из исходного раствора при использовании Ralex AF практически в 2 раза меньше, чем у аналога.

ЛИТЕРАТУРА

1. MXenes as emerging nanomaterials in water purification and environmental remediation / S. Yu, H. Tang b, D. Zhang [et al.]. – Science of The Total Environment. – 2022. – Vol. 811 (10).
2. Recent advances in membrane filtration for heavy metal removal from wastewater: A mini review / H. Xiang, X. Min, C.-J. Tang [et al.]. – Journal of Water Process Engineering. – 2022. – Vol. 49.
3. Experimental investigation and modeling of diffusion dialysis for HCl recovery from waste pickling solution / R. Gueccia, S. Randazzo, D. Chillura Martino [et al.]. - Journal of Environmental Management. – 2019. – Vol. 235. – P. 202-212.

УДК 66.011; 544.4.032.7

¹М.М. Козлова, ^{1,2}В.Ф. Марков, ^{1,2}Л.Н. Маскаева

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина
(г. Екатеринбург, Россия);

²Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России
(г. Екатеринбург, Россия)

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ФЕНТОНА

Ионообменные смолы (ИОС) применяют в системах спецводоочистки для обработки промывных и сточных вод на объектах атомной энергетики. В качестве ионообменных смол на атомных электростанциях наиболее распространены сульфокислотный катионит КУ-2×8 и сильноосновный анионит АВ-17×8. В результате исчерпания обменной емкости ИОС образуются пульпы отработанных ионообменных смол, которые представляют собой малоактивные гетерогенные отходы. Такие смолы не могут быть регенерированы и должны быть утилизированы, так как при хранении отработанных смол происходит деградация структуры ионита и радиоллиз воды. В настоящее время для переработки отработанных ионообменных смол предлагаются такие традиционные методы, как иммобилизация, сжигание, пиролиз, суш-

ка, окисление в сверхкритических условиях. Однако указанные способы являются высокочрезвычайными, приводят к образованию вторичных радиоактивных отходов и к увеличению объема отходов [1].

Перспективным способом переработки отработанных ионообменных смол может быть окислительная деструкция с использованием процесса Фентона, который основан на окислении органических соединений при действии на них пероксида водорода. Каталитическими добавками служат соли переходных металлов, в том числе железа (II, III) и меди(II). Отличительной особенностью процесса Фентона является образование свободных гидроксильных радикалов, которые характеризуются повышенной окислительной способностью. Процесс Фентона зависит от температуры процесса, концентрации окислителя и катализатора, значения pH среды [2].

В настоящей работе проведены кинетические исследования окислительной деструкции катионита КУ-2×8 и анионита АВ-17×8 с использованием процесса Фентона.

Окислительное разложение катионита КУ-2×8 водным раствором пероксида водорода концентрации 20 об% с добавлением 0.001–0.005 моль/л катализатора сульфата железа(II) проводили в диапазоне температур от 323 до 353 К.

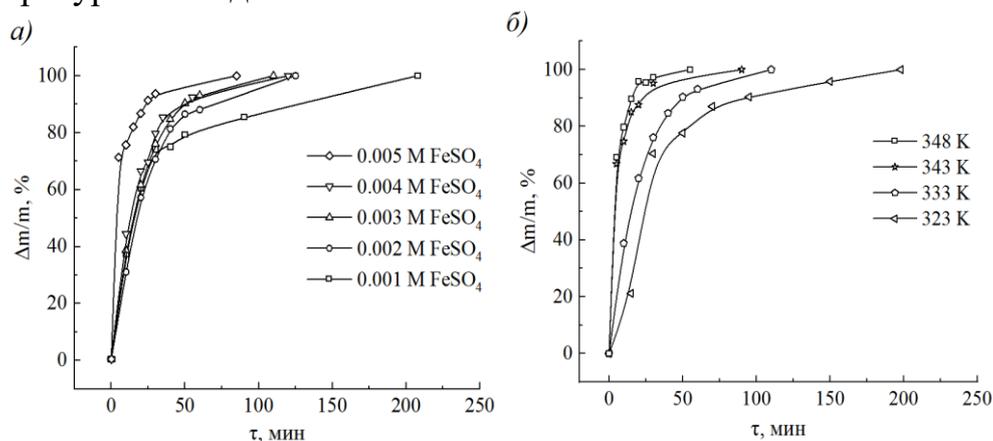


Рисунок 1 – Кинетические кривые относительной потери массы катионита КУ-2×8 в 20 % перексиде водорода с добавлением 0.001–0.005 моль/л FeSO_4 при температуре 333 К (а) и с добавлением 0.003 моль/л FeSO_4 при 323–348 К (б)

Установлено, что увеличение концентрации сульфата железа(II) значительно не ускоряет процесс разложения смолы (рис. 1а), тогда как существенное влияние на скорость окисления катионита оказывает повышение температуры процесса (рис. 1б). При этом при 323 К скорость процесса постепенно возрастает и для полного разложения смолы необходимо около 200 мин. Повышение температуры до 333 К приводит к заметному повышению скорости процесса, катионит рас-

творяется за 110 мин. При температурах 343 и 348 К время разложения смолы сокращается до 90 и 50 мин соответственно.

Окислительная деструкция катионита 20 об% водным раствором пероксида водорода проведено с добавлением каталитических добавок хлорида железа(III) (рис. 2а) и нитрата железа(III) (рис. 2б) концентрации 0.001 – 0.005 моль/л. На рис.2 видно, что при 323 К с первых минут скорость процесса повышается, а затем наблюдается относительно продолжительный индукционный период, катионит растворяется в течение 240 и 300 мин с добавлением FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ соответственно. Повышение температуры до 333 К значительно увеличивает скорость процесса, полное разложение смолы возможно за 135 и 164 мин соответственно. При температуре 343 К катионообменная смола растворяется в течение 75 и 85 мин с добавлением FeCl_3 и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ соответственно, тогда как повышение температуры до 353 К сокращает время разложения до 30 и 35 мин.

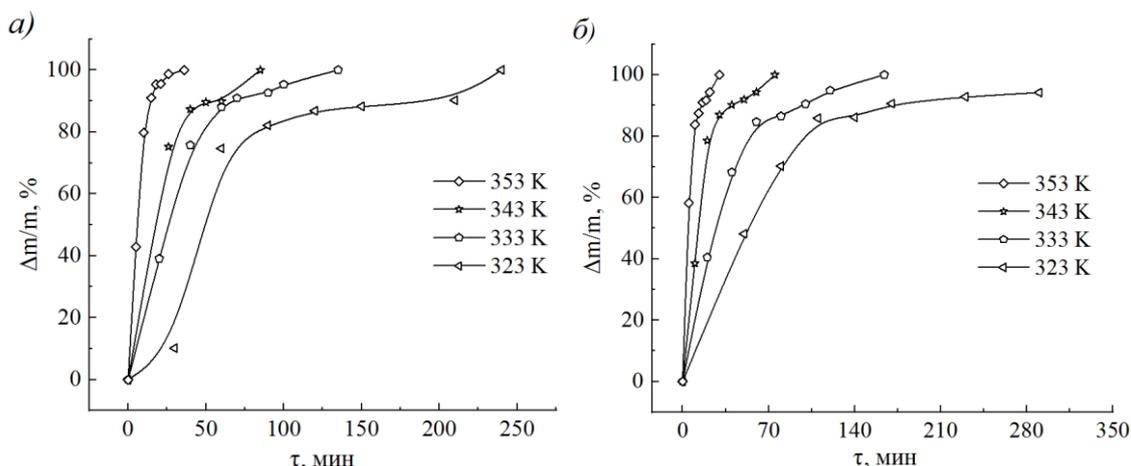


Рисунок 2 – Кинетические кривые относительной потери массы катионита КУ-2×8 в 20 % перексиде водорода с добавлением 0.003 моль/л FeCl_3 (а) и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (б)

Путем графического решения уравнения Аррениуса рассчитана энергия активации каталитического окисления катионита КУ-2×8. С добавлением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ энергия активации находится в диапазоне 81.0–68.9 кДж/моль, в присутствии FeCl_3 и FeSO_4 ее значения снижаются до 73.1–55.3 и 67.1–40.9 кДж/моль соответственно. Вычисленные значения энергии активации характерны для процесса, протекающего в кинетической области.

Окислительное разложение анионита АВ-17×8 20 об% раствором пероксида водорода с добавлением 0.001–0.005 моль/л сульфата меди(II) (рис. 3а), хлорида меди(II) (рис. 3б) или нитрата меди(II) (рис. 3в) проводили в диапазоне температур 323–353 К. При 323 К растворение протекает относительно медленно, в течение 270 мин растворя-

ется около 70 % анионита с добавлением $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, тогда как введение CuCl_2 или CuSO_4 обеспечивает разложение смолы на 90 %. Повышение температуры до 333 К значительно ускоряет процесс, анионообменная смола растворяется в течение 140–110 мин. При 343 и 348 К полное окислительное разложение анионита возможно за 25–45 мин.

Рассматривая влияние анионной составляющей на основе солей меди(II), можно отметить, что активность солей уменьшается в ряду $\text{CuSO}_4 > \text{CuCl}_2 > \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

Определены значения энергии активации реакции каталитического окисления анионита АВ-17×8 с добавлением нитрата меди(II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, которые находятся в диапазоне 141.5–120.6 кДж/моль. В присутствии хлорида меди(II) CuCl_2 и сульфата меди(II) CuSO_4 значения энергии активации снижаются до 100.0–91.0 и 124.3–115.7 кДж/моль соответственно.

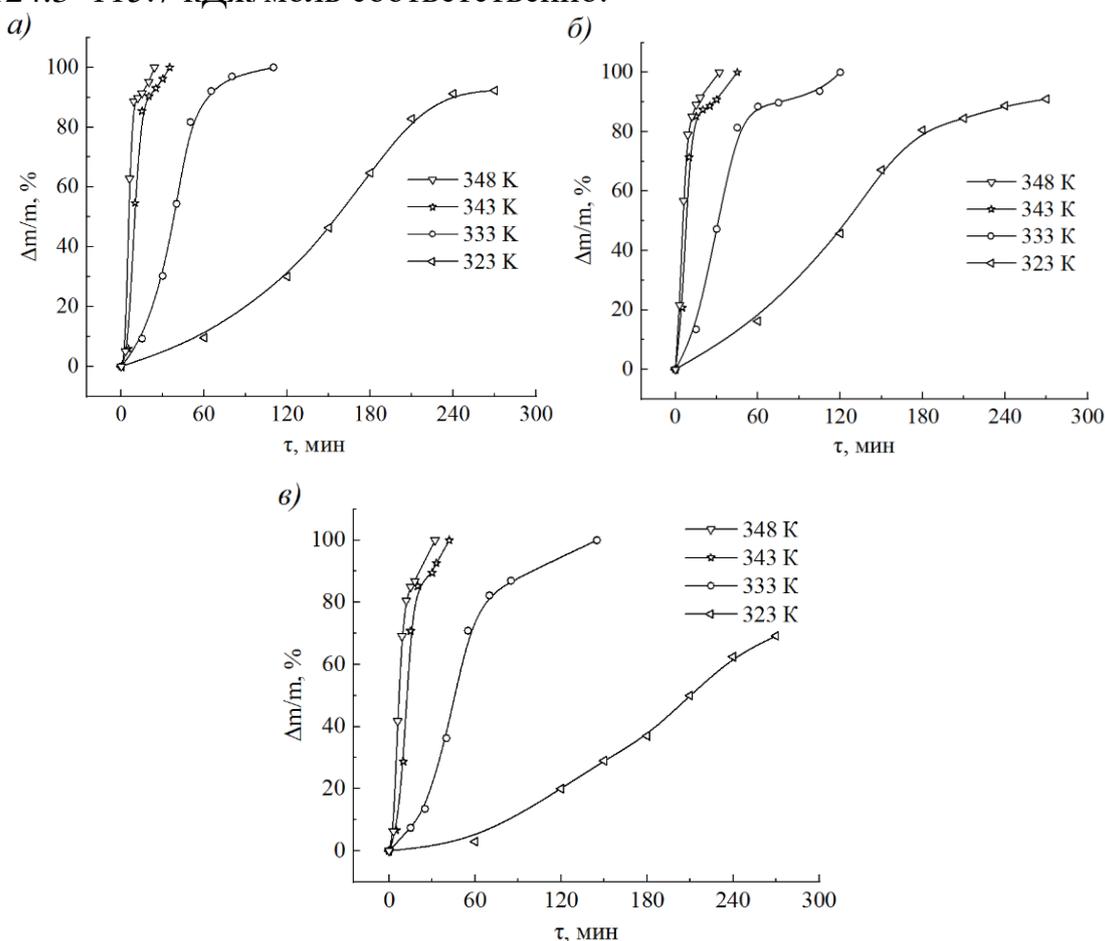


Рисунок 3 – Кинетические кривые относительной потери массы анионита АВ-17×8 в 20 % перексиде водорода с добавлением 0.003 моль/л CuSO_4 (а), CuCl_2 (б), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (в)

Таким образом, окислительное разложение является эффективным способом уменьшения массы ионообменных смол. Полученный в

ходе окисления водно-органический раствор в дальнейшем упаривается, а остаток отверждается с использованием методов иммобилизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смольников, М.И. Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор) / М.И. Смольников, В.Ф. Марков, Л.Н. Маскаева, А.Е. Бобылев, О.А. Мокроусова // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 49. – В. 3. – С. 119–134.

2. Zhang, M-H. A review on Fenton process for organic wastewater treatment based on optimization perspective / Zhang M-H., Dong H., Zhao L., Wang D-X., Meng D. // Sci. Total Environ. – 2019. V. 670 – P. 110–121.

УДК 66.066

¹М.А. Коржова, ¹Е.Т. Берсенева, ²А.Н. Коржов, ¹Т.В. Гузик

¹Кубанский государственный технологический университет
(г. Краснодар, Россия);

²Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВО «КубГУ»)
(г. Краснодар, Россия)

КРАТКИЙ ОБЗОР: ТЕХНОЛОГИИ И МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

В настоящее время для получения и очистки водных растворов до требуемого качества применяются различные методы и технологии [1]. По принципу действия способы очистки и обработки водных растворов разделяются на – физические, электрохимические, физико-химические, биологические и комбинированные. В свою очередь физические методы подразделяются на: фильтрацию (например, фильтрация через колонны с песчаной кварцевой засыпкой различных фракций), отстаивание и процеживание.

Химические методы включают в себя: – нейтрализацию водных растворов (с корректировкой рН), окисление (озонация, аэрация и др.), восстановление и другие. Физико-химические методы – флотация (например, для очистки воды от нефтепродуктов), сорбция (для удаления поверхностно активных веществ – шампуни и их производные), ионный обмен (подразделяются на засыпки ионообменных смол: катионит для установок умягчения и обезжелезивания жесткой воды, анионит – для очистки и переработки сточных вод и регенерации промышленных растворов и засыпки смешанного типа).

Также в настоящее время широко применяются достаточно современные энергоэффективные мембранные технологии [2-4] для получения чистой и сверхчистой воды. Они включают в себя следующие методы:

Баромембранные способы очистки:

* микрофльтрация – очистка с помощью фильтров с рейтингом 1-50 микрон обычно используются как фильтра предварительной очистки от механических примесей;

* ультрафльтрация - мембранное разделение (фракционирование, концентрирование, например, в молочной промышленности в процессе переработки молочной сыворотки) в процессе фильтрования водных растворов под действием давления создаваемого на ультрафльтрационные мембранные модули с помощью повышающего насоса. Рейтинг пор ультрафльтрационных мембранных элементов лежит в пределах от 0,01 до 0,1 микрон;

* нанофльтрация - баромембранный метод с близким по своей сути процессом обратного осмоса с похожими схемами сборки установок и используемому оборудованию (насосы, гидравлические и принципиальные схемы, корпуса для мембранных);

* обратный осмос – процесс баромембранного разделения водных растворов с помощью полупроницаемой мембраны и приложенного к ней давления на пермеат (чистая вода) и концентрат. Установки Обратный осмос (рис. 1) применяются с 70-х годов прошлого столетия для опреснения морской воды – получения питьевой воды, в процессах получения сверхчистой воды для электроники, апиrogenной воды (вода для инъекций в медицине) и других аспектах промышленности (очистка сточных вод, получение концентрированных соков и других).



Рисунок 1 – Внешний вид промышленной установки – обратный осмос

Электромембранные методы – процессы селективного извлечения, обессоливания, концентрирования водных растворов под действием электрического тока в электродиализных ячейках/установках с применением полимерных ионообменных мембран. Электродиализ используют в процессах опреснения воды, рекуперации кислот и щелочей из солевых растворов. Электродиализ включает в себя: классический электродиализ ED,

электродиализное концентрирование EDR, электродиализ с биполярными мембранами EDBM, обратный электродиализ RED и различные их комбинации.

Биологические методы очистки водных растворов – используют специальные Биофильтры, в которых находится специальная биогазгрузка – аэробные микроорганизмы с воздухообменом. Аэротенки/Метатенках – комплексы и устройства с принудительной или естественной аэрацией для переработки концентрированных сточных вод.

Часто использую совокупность различных методов для получения воды различного качества согласно необходимости и задач, а также исходного состава водных растворов.

Термо-методы – получение очищенной воды с помощью вымораживания, выпаривания или термического окисления.

Методы дезинфекции воды: озонирование, хлорирование (с помощью электролизных установок для получения Гипохлорита натрия, который имеет сильную антибактериальную активность), УФ-обработка с помощью погружных или проточных ультрафиолетовых бактерицидных ламп.

Рассмотрим принципиальную технологическую схему получения и хранения питьевой воды первой категории качества из скважины или сетевой водопроводной (рис. 2).

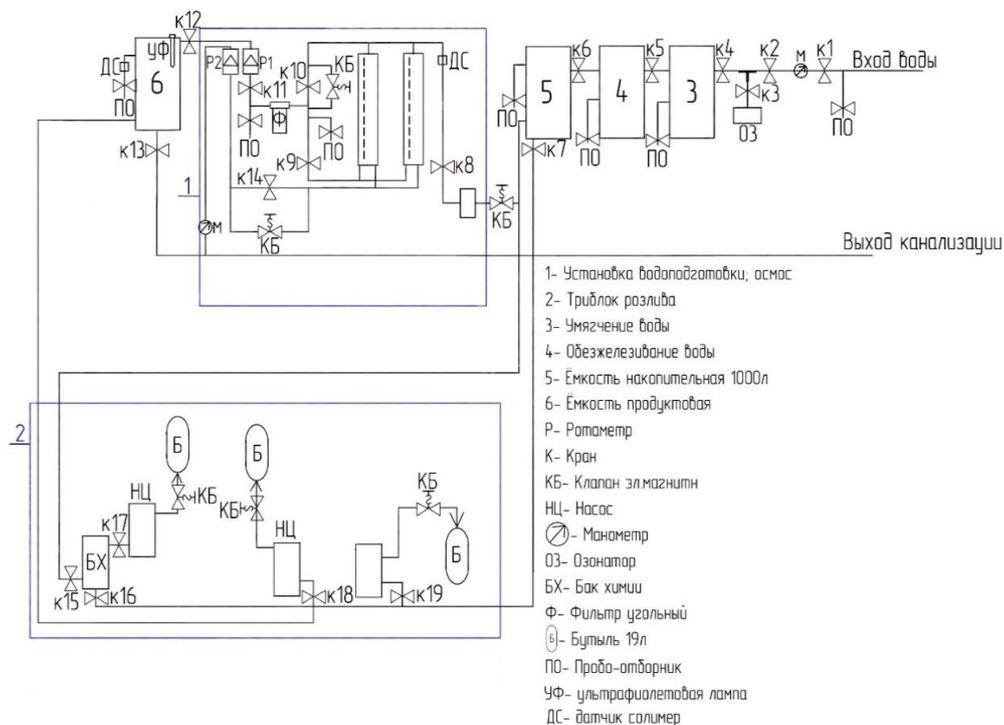


Рисунок 2 – принципиальная технологическая схема получения и хранения питьевой воды

Согласно технологической схемы (рис. 2) – исходная вода первоначально проходит стадию микрофльтрации (очистка от механических примесей), далее проходит через ступень обезжелезивания (где отфильтровывается железо и другие металлы), следом вода проходит через колонну умягчения (удаляются соли жесткости – кальций, магний), далее проходит через угольный фильтр (убрать остаточный хлор) и дополнительный фильтр от механических примесей, затем на установку Обратный осмос – чистая, близкая по составу к дистилляту вода попадает в накопительную (продуктовую) емкость, в которую с помощью дозирования поступает часть исходной воды для достижения требуемого солесодержания согласно ГОСТ/ТР/ТУ, одновременно происходит обработка с помощью озонирования и дезинфекция воды в емкости с помощью УФ-ламп погружного типа и циркуляционной системы УФ-проточного типа – далее потребителю или на розлив в тару.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярославцев А.Б. Мембраны и мембранные технологии. – 2013. - 616 с., ISBN 978-5-91522-366-9.
2. Davydov D. Use of the microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of generating electricity from a concentration gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov // Membranes. – 2021. – Т, 11. – № 6 – DOI: 10.3390/membranes11060406.
3. Коржов А.Н. Электромембранная переработка сточных вод металлургических предприятий / А.Н. Коржов, С.А. Лоза, Н.А. Романюк, И.Д. Бондаренко, В.И. Заболоцкий // В сборнике: Инновационные материалы и технологии - 2019. материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых. – Минск. 2019. - С. 317-319.
4. Давыдов Д.В. Обратный электродиализ для получения энергии из градиента солености / Д.В. Давыдов, С.С. Мельников, А.Н. Коржов, С.А. Лоза, Н.А. Романюк // Современные электрохимические технологии и оборудование. Материалы Международной научно-технической конференции. – Минск. – 2021. – С. 265–267.

ПОЛУЧЕНИЕ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ЛИГНИНА

Аэрогели относятся к пористым материалам, характеризующимся малой плотностью и большой удельной поверхностью. Они широко используются в качестве теплоизоляционных звукоизоляционных материалов, подложек для фильтрационных материалов и сорбентов, носителей катализаторов активных веществ для фармацевтической промышленности. В структуре аэрогелей обычно присутствуют микро- и мезопоры (где размер пор не превышает 50 нм). Аэрогели могут быть получены из различных прекурсоров, образующих алко- и гидрогели. Проведение сверхкритической (СК) сушки позволяет сохранить высокопористую структуру и получить аэрогель.

В настоящей работе представлены результаты работ по получению аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина [1]. Аэрогель на основе диоксида кремния (материал, полученный сушкой в сверхкритических условиях) - особый материал, обладающий уникальными свойствами, такими как малая плотность, большая удельная поверхность, большой объем пор, низкая теплопроводность. Эти свойства обуславливают их применение в качестве изоляционного материала, энтеросорбента и носителя для катализаторов и лекарственных препаратов [2].

Сушка в сверхкритических условиях предотвращает сжатие трехмерной сетки гидрогеля за счет действия капиллярных сил, характерных для традиционной термической сушки. Таким образом, в атмосфере СК-СО₂ синтезирован мезопористый материал с широким распределением пор по размерам и их преобладающим диаметром в диапазоне 20-50 нм.

Для сравнения, сушка того же геля при 100°C приводит к образованию структуры с тонкими порами менее 5 нм и очень узким распределением их диаметров. Объем пор уменьшается на порядок с 5,3 до 0,5 см³/г. Выше описанные структурные характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния делают их перспективными адсорбентами [3,4].

Особое практическое значение имеют микро- и мезопористые органо-неорганические аэрогели на основе диоксида кремния и стеклоуглеродных материалов. Лигнин – природный ароматический по-

лимер растительного происхождения. Считается, что фенольные соединения в молекуле лигнина обладают антиоксидантной способностью, в основном благодаря наличию функциональных групп -ОН в фенольном кольце, которые могут нейтрализовать реактивные свободные радикалы и защищать биомолекулы от окисления [5]. Таким образом, лигнин является привлекательным предшественником для производства высокопористых органических минеральных аэрогелей, которые могут применяться в пищевой и фармацевтической промышленности.

Данная работа направлена на синтез аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина методом сверхкритической сушки и изучение их характерных текстурных свойств. Аэрогели на основе диоксида кремния и лигнина синтезировали золь-гель методом показан на рисунке 1.

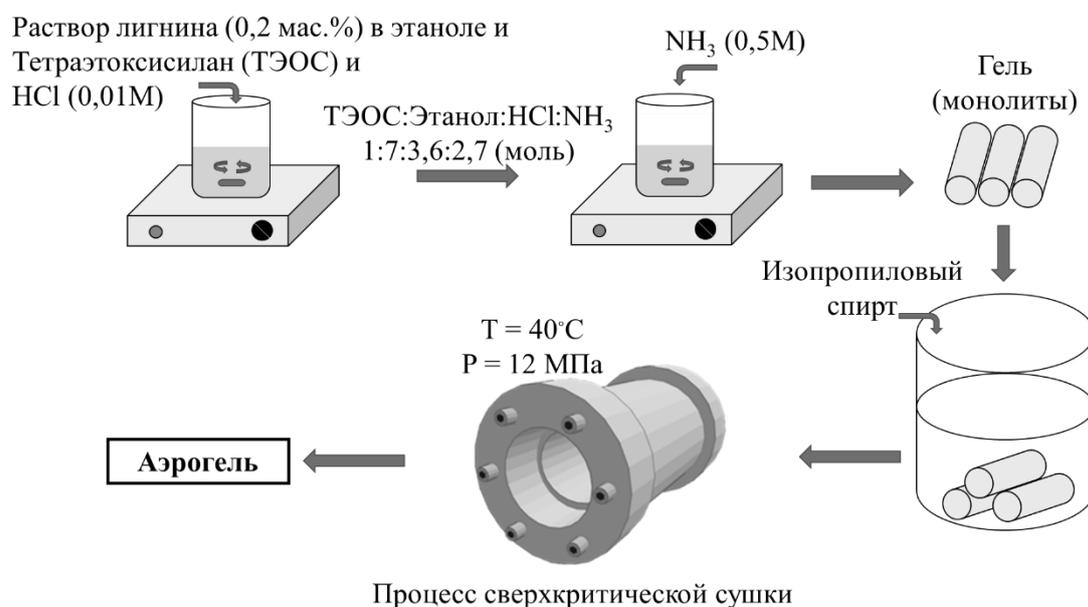


Рисунок 1 – Схема получения монолитов аэрогеля на основе диоксида кремния и лигнина

Формирование геля происходило через 24 ч при комнатной температуре. Растворитель в порах геля заменяли на изопропиловый спирт. После этого проводили процесс сверхкритической сушки гелей. На рисунке 2 представлено распределение пор по размерам, полученное с помощью обработки результатов азотной порометрии методом Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ).

Форма кривых свидетельствует о наличии преимущественно мезопор в диапазоне от 5 до 20 нм. Кроме того, на рисунке 2 представлены изображения гибридных аэрогелей на основе диоксида кремния

и лигнина, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

По мере лигнина присутствует в структуре аэрогелевых материалов, структура матрицы в аэрогелях на основе диоксида кремния и лигнина улучшается с образованием большего количества мезопор и макропор.

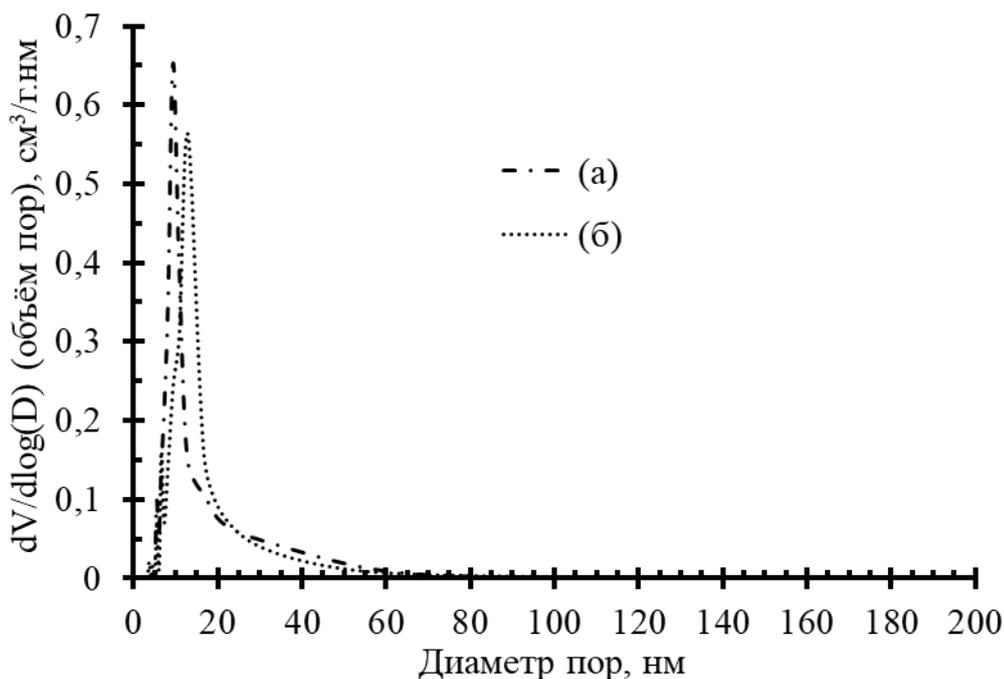
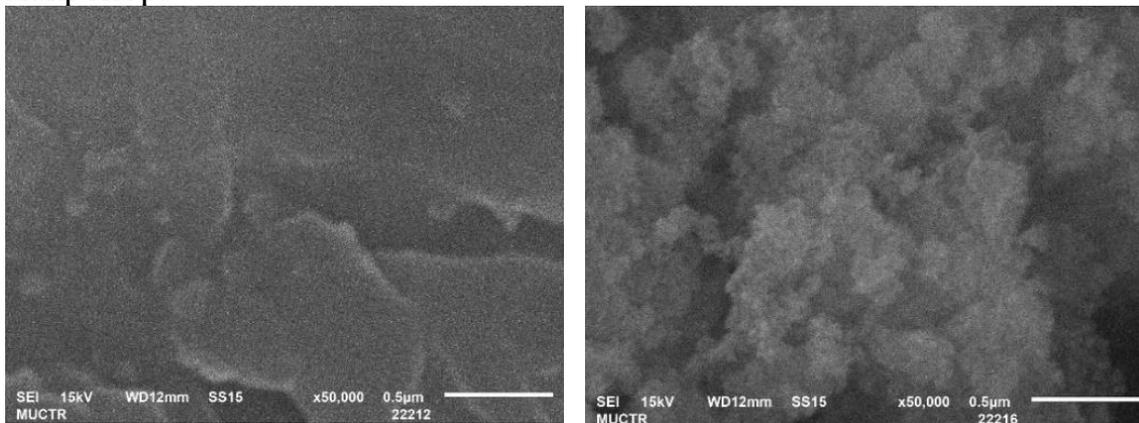


Рисунок 2 – Морфология и распределение пор по размерам аэрогелей: (а) диоксид кремния аэрогель, (б) диоксид кремния с лигнином

В таблице 1 представлены следующие характеристики аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина: удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, m^2/g ; объем мезопор V_m , cm^3/g ; объем всех пор $V_{п}$, cm^3/g ; пористость ϕ , %; кажущаяся плотность ρ , g/cm^3 ; истинная плотность образцов $\rho_{ист}$, g/cm^3 ; линейная усадка L , %.

Экспериментальные данные приведены в размерностях, которые обычно используются для характеристики аэрогелей.

Линейная усадка рассчитывалась от стадии гелеобразования до получения материала после сверхкритической сушки.

Таблица 1 – Характеристики композиционных аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	V_M , см ³ /г	V_P , см ³ /г	ϕ , %	ρ , г/см ³	L, %	$\rho_{ист}$, г/см ³
(а)	941	4,7	12,2	96	0,079	4,0	2,118
(б)	1214	4,8	5,2	93	0,176	20,9	1,934

Полученные аэрогели на основе диоксида кремния и лигнина обладают следующими характеристиками: удельная поверхность в диапазоне от 941 до 1214 м²/г; средний размер пор от 5 до 20 нм, общий объем пор от 5,2 до 12,2 см³/г. Полученные аэрогели на основе диоксида кремния и лигнина соответственно, с развитой структурой, перспективны для разработки новых систем доставки лекарственных средств, катализаторов, сорбентов и сенсоров.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. S. Brilliantova, I. V. Lebedev, M. G. Gordienko, N. V. Menshutina. Synthesis and Analysis of Silica-Resorcinol-Formaldehyde Aerogels // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2019, Vol. 13, No. 7, pp. 1174-1181.

2. T. V. Konkova, M. G. Gordienko, M. B. Alekhina, N. V. Menshutina. Synthesis of Silica Gels with a Controlled Porous Structure // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2014, Vol. 59, No. 11, pp. 1214-1218.

3. T. V. Konkova, M. G. Gordienko, N. V. Menshutina, V. A. Kolenikov. Adsorption Properties of Aerosilicagels Prepared by Drying in a Supercritical Carbon Dioxide Medium // Russian Journal of Physical Chemistry B, 2018, Vol. 12, No. 7, pp. 1120-1124.

4. Natalia Menshutina, Pavel Tsygankov, Illarion Khudeev, Artem Lebedev. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production // Drying Technology, 2021. Vol. 40, No 7, pp 1278-1291.

5. Adam Ekielski, Pawan Kumar Mishra. Lignin for Bioeconomy: The Present and Future Role of Technical Lignin// Int. J. Mol. Sci. 2021, 22(1), 63; <https://doi.org/10.3390/ijms22010063>.

**СВЕРХБЫСТРОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СКУТТЕРУДИТОВ
P-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ**

Скюттерудиты являются одними из наиболее эффективных термоэлектрических (ТЭ) материалов в диапазоне температур от 500 до 800 К. В сочетании с разработанными схемами соединения и методами сборки сегментированные модули, состоящие из сплавов на основе Bi_2Te_3 и наполненного скюттерудита на основе CoSb_3 , были успешно собраны с рекордно высокой на данный момент эффективностью до 12% [1]. Однако, несмотря на высокую термоэлектрическую эффективность материала, выражающуюся формулой:

$$zT = \frac{S^2 T}{(\kappa_L + \kappa_e) \rho} ,$$

где S – коэффициент термоЭДС, ρ – удельное электросопротивление, κ_L и κ_e – коэффициент решеточной и электронной теплопроводности ТЭМ, T – абсолютная температура, все еще существует проблема синтеза этих соединений. Традиционный метод синтеза скюттерудитов включает в себя длительные высокотемпературные отжиги в кварцевых ампулах с последующим размолом слитков в порошок [2]. Полученные порошки спекаются методом горячего прессования или искрового плазменного спекания. Весь цикл обычно занимает более 2 недель и имеет ряд недостатков, таких как небольшой выход продукта и сложность фазового контроля во время синтеза. В связи с этим становится перспективным получение скюттерудитов методами порошковой металлургии, а именно механохимическим синтезом, что в десятки раз сократит время получения фазы. На производствах, занимающихся синтезом среднетемпературных термоэлектрических материалов, имеются установки для горячего прессования или искрового плазменного спекания, то есть существует возможность оптимизации цикла получения объемного материала, если сократить время получения порошка. Кроме того, механохимическая технология направлена на достижение баланса между образованием дефектов посредством шаровой мельницы и корректировкой размера твердого зерна до наномасштаба. Происходит сильная пластическая деформация, вызывающая напряжения и деформации. Это создает искажения кристаллической решетки и вводит много дефектов внутри частиц, тем самым

увеличивая их поверхностную энергию и энергию решетки. Полученные материалы часто находятся в метастабильном состоянии, что обуславливает многие интересные свойства. А микроструктура спеченных образцов представляет особый интерес для достижения снижения теплопроводности и создания дефектов для дырочной проводимости

В стехиометрических соотношениях в перчаточном боксе были навешаны порошки La, Fe, Co, Sb для получения фазы $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$. Помол производился 15, 30, 60, 90 минут, при одинаковой скорости в атмосфере аргона в планетарной мельнице и одинаковом отношении массы шаров к массе порошка. Материал шаров и барабанов – закаленная сталь. После помола был сделан РФА. В случае 15 минут помола еще наблюдается смесь элементов, загруженных в барабаны. Образец после 30 минут помола приняли как однофазный, после 60 и 90 минут происходит образование вторичной фазы FeSb_2 , что может быть связано с избытком железа во время синтеза, которое появляется вследствие истирания стальных шаров о стенки барабана. Причем количество вторичной фазы увеличивается с временем помола (рис. 1 (а)).

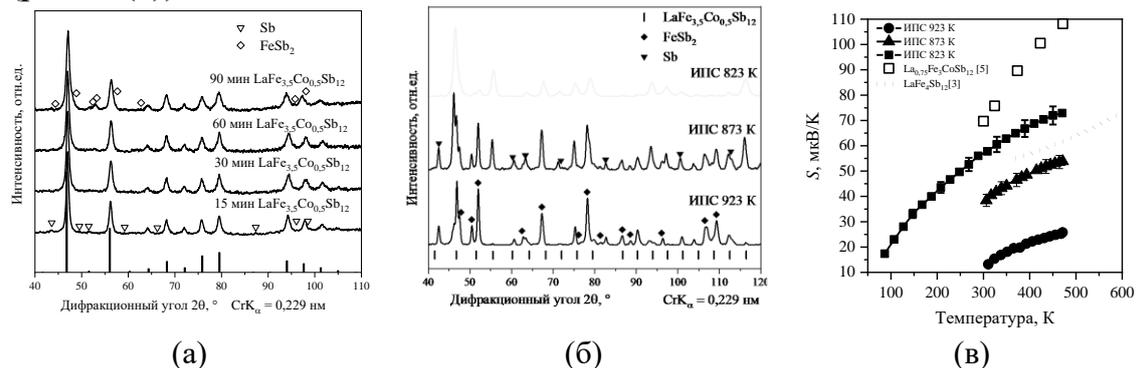


Рисунок 1 – Дифрактограммы: (а) $\text{LaFe}_{3,5}\text{Co}_{0,5}\text{Sb}_{12}$ после механохимического синтеза в течение разного времени и (б) после спекания методом ИПС при разных температурах. (в) температурная зависимость коэффициента Зеебека образцов, спеченных при разной температуре: чем меньше содержание фазы $(\text{Co,Fe})\text{Sb}_2$, тем ближе экспериментальные значения к литературным данным

Порошок, полученный за 30 минут, спекался методом ИПС (атмосфера Ar, нагрев 50 К/мин, давление 50 МПа, температура 923 К, выдержка 10 минут), плотность изделия – $7,45 \text{ г/см}^3$, что составляет 94 % от теоретической.

На рисунке представлены результаты качественного рентгеновского анализа (Рис.1 (б)). После спекания выделились вторичные фазы, что может быть связано с локальными перегревами во время спекания. С целью отработки режима спекания порошок после 30 минут помола был спечен при температурах 873 и 823 К. Было обнаружено,

что с понижением температуры спекания, количество вторичных фаз уменьшается. Но спекание при 800 К уже не позволяет получить образец с требуемой плотностью. На рис. 2 представлены температурные зависимости измеренных свойств для образца после спекания при 823 К

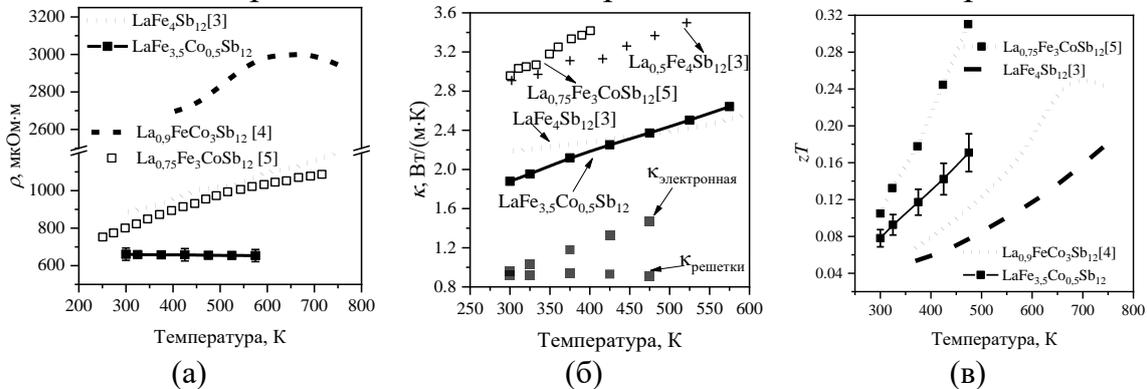


Рисунок 2 – Термоэлектрические свойства скуттерудита: Удельное электросопротивление (а), теплопроводность (б), термоэлектрическая эффективность (в)

Электросопротивление и теплопроводность снижены по сравнению с литературными данными [3-5], однако термоэлектрическая эффективность в измеренном интервале уступает некоторым значениям образцов, полученных за более длительное время, из-за относительно низкого коэффициента Зеебека.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Q. et al. Realizing a thermoelectric conversion efficiency of 12% in bismuth telluride/skutterudite segmented modules through full-parameter optimization and energy-loss minimized integration // *Energy & Environmental Science*. – 2017. – V. 10. – №. 4. – P. 956-963.
2. Rogl G., Rogl P. Skutterudites, a most promising group of thermoelectric materials // *Current opinion in green and sustainable chemistry*. – 2017. – V. 4. – P. 50-57.
3. Yang L., Wu J. S., Zhang L. T. Synthesis of filled skutterudite compound $\text{La}_{0.75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ by spark plasma sintering and effect of porosity on thermoelectric properties // *Journal of alloys and compounds*. – 2004. – V. 364. – №. 1-2. – P. 83-88.
4. Bao S. et al. Preparation and thermoelectric properties of La filled skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Materials Letters*. – 2006. – V. 60. – №. 16. – P. 2029–2032.
5. Bao S. et al. Preparation and thermoelectric properties of $\text{La}_x\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$ skutterudites by mechanical alloying and hot pressing // *Journal of alloys and compounds*. – 2006. – V. 421. – №. 1-2. – P. 105–108.

УДК 553.612.

У.К. Ахмедов¹, С.Б. Бахтияров², Б.Ф. Курамбаев³

¹Доктор химических наук, профессор. Институт «Общей и неорганической химии» академии наук республики Узбекистан. (г. Ташкент, Узбекистан);

²Кандидат технических наук. Ургенчский Государственный Университет (г. Ургенч, Узбекистан);

³Ургенчский Государственный Университет (г. Ургенч, Узбекистан)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ КАОЛИНОВОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ХЛОПКОВОГО МАСЛА

Основу растительного масла, составляют триглицериды высших карбоновых кислот. Для масел определяющие их свойства, является набор этих жирных кислот. По данным авторов в состав хлопковых масел входят следующие жиркислоты, % [1, 2]: миристиновая - 0,4-0,6, пальмитиновая - 19,6-24,3, стеариновая - 1,4-2,4, пальмитоолеиновая – 0,6-0,9, олеиновая – 15,5-18,5, линолевая – 55,8-60,4.

К процессам переработки хлопкового масла относится, в первую очередь их рафинирование. В производстве и переработке хлопковых масел, как и во всяком сложном производстве, химической или биотехнологии, производятся разнообразные процессы, отличающиеся механизмом протекания.

Механические, тепловые, диффузионные, химические и другие процессы в сложном переплетении и одновременном или последовательном процессе составляют основу технологических процессов, производства рафинированного хлопковых масел. Как правило, содержание сопутствующих веществ выше в маслах, извлекаемых экстракционным способом, чем прессовым, так как липиды и другие сопутствующие соединения хорошо растворимы в органических растворителях, применяемых для экстракции.

В процессе рафинирования хлопкового масла содержание сопутствующих веществ уменьшается [3, 4].

Состав и физико-химические свойства хлопковых масел характеризуются большой изменчивостью в зависимости от сорта, района возделывания, условий хранения семян и способов извлечения масел.

Для выполнения поставленной задачи, разработать экологически чистую технологию активации природного каолина Султан-Увайс, с получением эффективного адсорбента для импортозамещения, авторами разработана технология активации каолина. Полученный активированный адсорбент из каолина, применён при адсорбци-

онной очистке рафинированного хлопкового масла и получены положительные результаты по степени очистки хлопкового масла [5, 6].

В природный измельчённый каолин Султан-Увайс, добавлено питьевая вода, нагрето при температуре 70-80⁰С в течении 1 часа, далее нагрето при температуре 120⁰С, для сушки полученного адсорбента до постоянной массы. Полученный адсорбент охлаждено, измельчено и просеяно через сито с диаметрами решёток 0,3 мм.

В процессе нагревания при температуре 70-80⁰С, в водном растворе каолина водородный показатель РН=8. При этом показателе среда суспензии щелочная, каолин активирован щёлочью. Эта щелочная среда повлияло на процесс активации природного каолина минуя активации в традиционных технологиях, добавлением раствора щёлочи. Соотношение «каолин-вода» при этом составляет 1:2.

Для введения в рафинированное хлопковое масло, полученного методом прессования, активированного адсорбента, сначала подготовлена суспензия хлопкового масла с адсорбентом, после суспензия добавлено в рафинированное масло, для адсорбционной очистки. Применённый активированный адсорбент, дала положительные показатели по физико-химическим показателям хлопкового масла, соответствующие требованиям стандарта.

В таблице № 1 даны сравнительные показатели предлагаемой технологии получения активированного адсорбента с традиционными.

Таблица 1 – Сравнение предлагаемой технологии получения адсорбента с традиционными

№	Вид технологии	Метод активации	Требуемые реактивы для активации	Покупка реактивов	Промывка водой полученного адсорбента с последующей сушкой
1	Традиционные	кислотный, щелочной, термический, комбинированный	кислота, щёлочь	требуется	требуется
2	Предлагаемая	щелочной	не требуется	не требуется	не требуется

Из таблицы № 1 можем делать вывод, что предлагаемая технология активации природного каолина Султан-Увайс экономична, энергосберегающая, что положительно влияет на повышение прибыли маслозавода.

При увеличении количества введённого в хлопковое масло адсорбента, активность процесса адсорбции увеличивается. Качество

адсорбента и область его применения определяется пористостью его структуры и состоянием поверхности частиц. В процессе активации очищаются поры каолина, что эффективно влияет на увеличение количества адсорбционных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асилбекова Д.Т., Умаров А.У. Масло семян новых сортов хлопчатника // Масложировая промышленность. Москва. 1981. № 9. С. 12–14.
2. Мгебришвили Т.В., Мартовщук В.И. Межфазная активность сопутствующих веществ хлопковых масел различной рафинируемости // Масложировая промышленность. Москва. 1985. № 7. С. 21–23.
3. Тютюнников Б.Н. Химия жиров. Учебное пособие. М.: Пищевая промышленность. 1965. С. 632.
4. Стопский Н.А. Химия жиров и продуктов переработки жирового сырья. Учебное пособие. М. Колос. 1992. С. 285.
5. Арипов Э.А. Природные минеральные сорбенты, их активирование и модифицирование. Ташкент. 1970. С. 183–184.
6. Маркман А.Л., Вишнепольская Ф.В. Отбельные земли, их активирование и применение. Масло-бойко жировое дело. 1981. № 4, С. 45–49.

УДК 628.16.065.2-926

¹ Л.Г. Аймурзаева, ² Д.Ж. Жумаева, ³ К.Ш. Зарипбаев

¹Нукусский государственный педагогический институт им Ажинияза, старший преподаватель, PhD;

²Институт общей и неорганической химии АНРУз, гл. науч. сотр., доктор техн. наук, проф.;

³Нукусский государственный педагогический институт им Ажинияза, магистрант

ИЗУЧЕНИЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА КОАГУЛЯНТА-АДСОРБЕНТА АПАК

Аннотация. В работе приведены данные по изучению минералогического состава коагулянта-адсорбента полученного на основе Ангренского пестроцветного каолина и природного мирабилита. Определено минералогический состав и изменения структуры минералов с повышением температуры при термохимической активации. Методом рентгенофазового анализа изучены образцы исходного пестроцветного Ангренского каолина, мирабилита месторождения Жаслык Республики Каракалпакстан и полученный на их основе путем термохимической активации при температуре 600°C÷650°C коагулянт-адсорбент.

Abstract. The paper presents data on the study of the mineralogical composition of the coagulant-adsorbent obtained on the basis of Angren variegated kaolin and natu-

ral mirabilite. The mineralogical composition and changes in the structure of minerals with an increase in temperature during thermochemical activation were determined. Samples of the original variegated Angren kaolin, mirabilite of the Jaslyk deposit of the Republic of Karakalpakstan and the coagulant-adsorbent obtained on their basis by thermochemical activation at a temperature of 600°C ÷ 650°C were studied by X-ray phase analysis.

Ключевые слова: ангренинский пестроцветный каолин, природный мирабилит, минералы каолинит, рентгенограмма, коагулянт-адсорбент, термохимическая активация, дифракционный максимум.

Keywords: angren variegated kaolin, natural mirabilite, minerals kaolinite, radiograph, coagulant adsorbent, thermochemical activation, diffraction maximum.

Минеральные вещества каолин по сравнению с другими глинами имеет более постоянный состав: $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. Мелкодисперсное строение, наличие мезопор предполагает физический механизм сорбции у каолина. Возможно, что цветные глины сорбционные свойства проявляют в большей степени, чем белые, благодаря более сложному химическому составу [1].

Для определения минералогического состава и изменения структуры минералов с повышением температуры при термохимической активации был использован метод рентгенофазового анализа [2]. Рентгенофазовые анализы показали, что в образцах происходят изменения и разрушения структур минерала.

На рентгенограмме (рис.1) исходного Ангренинского каолина видно, что в составе глины содержатся в основном минералы каолинит, о чем свидетельствует наличие соответствующих дифракционных максимумов ($d = 0,713; 0,436; 0,357; 0,256; 0,233; 0,223; 0,149$; и кварц, соответствующий дифракционным максимумам ($d = 0,425; 0,334; 0,245; 0,228; 0,212; 0,198; 0,180$ [3].

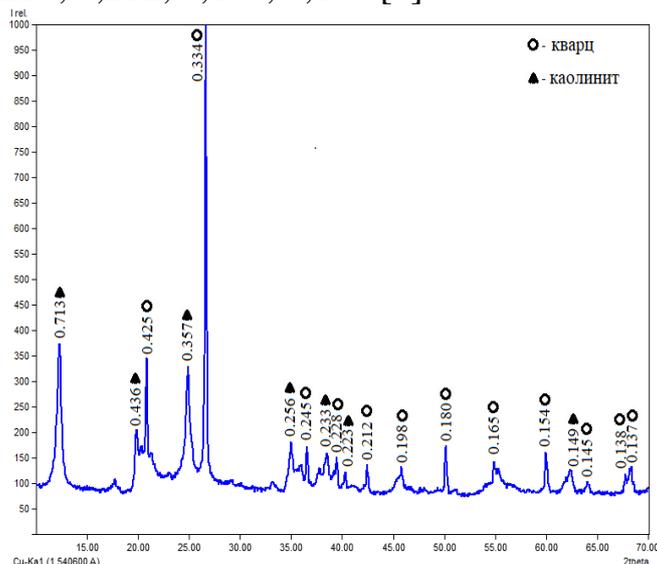


Рисунок 1 – Рентгенограмма исходной Ангренинской пестроцветной каолиновой глины

На рис. 2 представлена рентгенограмма термически активированной смеси каолина и мирабилита при температуре 500°C.

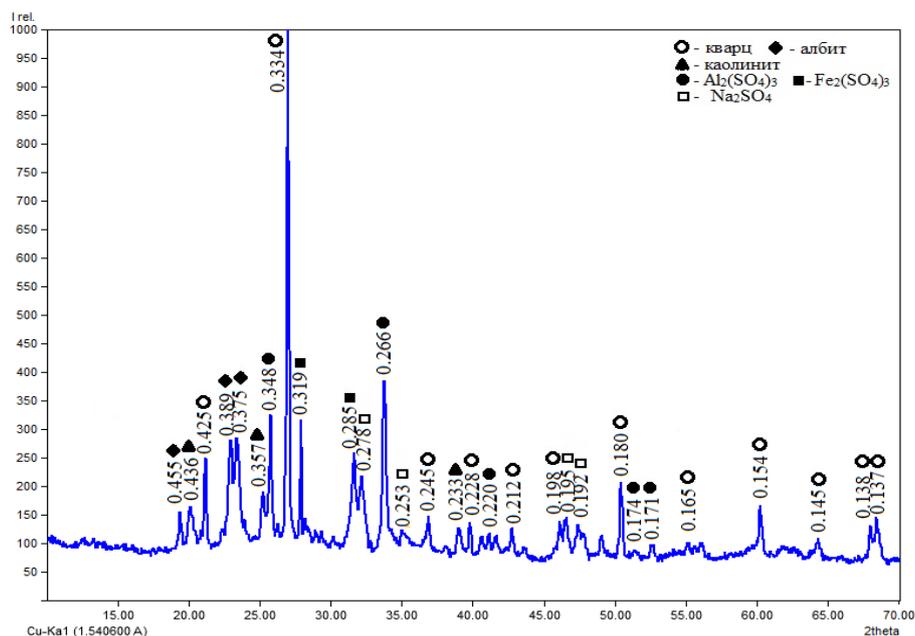


Рисунок 2 – Рентгенограмма термически активированной смеси каолина и мирабилита при температуре 500°C (АПАК-2)

При термической активации смеси каолина с мирабилитом при температуре 500°C наблюдается начало разложения каолинита с образованием соединений албита, о чем свидетельствует наличие соответствующих дифракционных максимумов ($d = 0,455; 0,389; 0,375$ [4]).

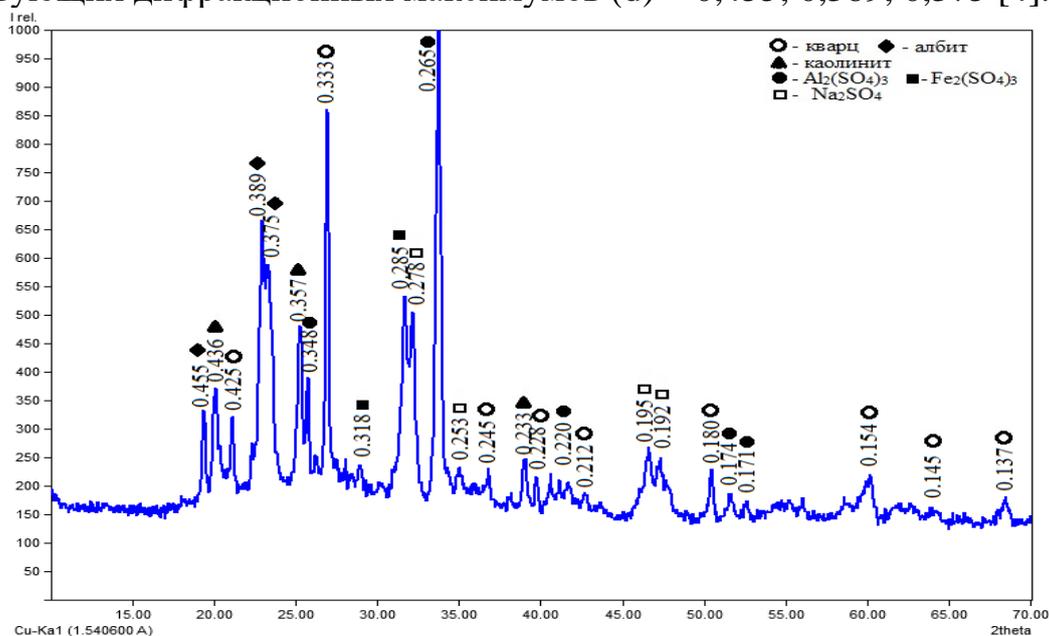


Рисунок 3 – Рентгенограмма термически активированного при температуре 600°C÷650°C коагулянта-адсорбента (АПАК-3).

При повышении температуры до 600°C÷650°C (рис.3) наблюдается переход каолинита в активную форму метакаолинит. Далее происходит химическое взаимодействие каолинита с натрий сульфатом мирабилита с образованием на поверхности глинистых частиц соединений сульфатов алюминия, о чем свидетельствует наличие соответствующих дифракционных максимумов (d) = 0,348; 0,265; 0,220; 0,174; 0,171 и железа соответствующих дифракционных максимумов d) = 0,318; 0,285, а также минерала альбит (дифракционные максимумы (d) = 0,455; 0,389; 0,375) [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ахмадов А.Ш., Баротов М.А., Ахмедов М.З., Кобулиев З.В. Физико-химические основы получения коагулянтов из цеолитов и изучение их коагулирующей способности//Доклады Академии наук Республики Таджикистан, 2017, Т.60. №10. С.329-335
2. Аймурзаева Л.Г., Жумаева Д.Ж. Технология получение адсорбента-коагулянта на основе ангреного каолина и мирабилита // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2022. 2(92). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/13027> (дата обращения: 12.02.2023).
3. Эффективное осветление стоков текстильных предприятия с применением коагулянтов-адсорбентов серии АПАК / Л.Г. Аймурзаева, Д.Ж. Жумаева, И.Д. Эшметов, У.Ю. Рахимов // Universum: Химия и биология: электронный научный журнал. – 2022. – № 3 (93).
4. Минералогический состав и физико - химические характеристики каолинов ангреного месторождения // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. Аймурзаева Л.Г. [и др.]. 2022. 9(99). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14219> (дата обращения: 12.02.2023).
5. Жумаева Д.Ж., Аймурзаева Л.Г., Зарипбаев К.Ш. Технология очистки сточных вод текстильного предприятия //Высшая школа: научные исследования. – 2020. – С. 111-114.

УДК 66.095.262.21

¹ Х.Б. Айтбаева, ² Б.А. Жумабаев, ³У.Т. Шуренбаева

¹студентка Каракалпакского государственного университета им Бердаха;

²кандидат хим. наук, доцент, «Методика преподавания химии»

Нукусский государственный педагогический институт им. Ажинияза,

(г. Нукус, Республика Узбекистан);

³студентка, Нукусский государственный педагогический институт им. Ажинияза,

(г. Нукус, Республика Узбекистан)

ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЕСКОВ ПРИАРАЛЬЯ

Аннотация. В статье рассмотрены результаты изучения образования структуры на поверхности засоленных песков осушенного дна Аральского моря при введении водорастворимых полимеров МПК-1, МС-1 и СДБ с добавками золы и древесных опилок.

Abstract. The article discusses the results of studying the formation of a structure on the surface of saline sands of the dried bottom of the Aral Sea with the introduction of water-soluble polymers МПК-1, MS-1 and SDB with the addition of ash and sawdust.

Ключевые слова: полимер, зрозия, древесные опилки, рисовой лузги, хлопковой гузапай, водопрочных агрегатов.

Keywords: polymer, zrozia, rice husks, cotton guzapai, water-resistant aggregates

Проблема высыхания Аральского моря является глобальной проблемой современности. Эта проблема усугубляется и тем, что подвижные пески осушенного дна Арала сильно засоленные, содержат огромное количество различных вредных химических реагентов, входящих в состав различных минеральных удобрений пыли. Одним из серьёзных факторов ухудшения экологической обстановки в регионе Аральского моря является вынос солей и пыли с территории этих районов [1].

В работе, путем химического модифицирования поверхности частиц твердой фазы добавками, получена механически и водопрочная структура в виде песчанной дисперсии [2, 3].

Использованы пески с осушенного дна Аральского моря-побережья Казахдарьи. Содержание SiO₂ в них составляет 88,25%. В качестве добавок – закрепителей взяты оксид кальция в виде Ca(OH)₂ тонкодисперсная зола-унос ГРЭС, отходы целлюлозно-бумажной промышленности-СДБ, а также композиции из древесных опилок, рисовой лузги, хлопковой гузапай с недорогими и доступными водорастворимыми полимерами МПК - 1 и МС - 1 [4. 5].

Модифицированный реагент-МПК-1 синтезирован путем введения небольших количеств карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) при осу-

ществлении щелочного гидролиза отхода волокна «нитрон» в следующем в мольном соотношении реагирующих компонентов – ПАН:NaOH:H₂O:КМЦ=1,0:0,7:14,0: 0,02. Реагент МПК-1 содержит 14-15% основного вещества. Модифицированный солестойкий структурообразователь почвы МС-1 синтезирован путем введения расчетного количества госсиполовой смолы (ГС) (отхода масложировой промышленности) в конечной стадии процесса щелочного гидролиза отхода волокна «нитрон» в жестких условиях (при температуре 110-120°С, давлении 18-25атм). При этом мольное соотношение реагирующих компонентов составляют ПАН:NaOH:H₂O:ГС = 1,0:0,6:14,0:0,5-1,0. Реагент МС-1 содержит 16-18% основного вещества.

Закрепление засоленных песков с использованием комплексных добавок осуществлялось в следующей последовательности. Предварительно в песок при механическом перемешивании вносили различные добавки, затем наносили водные растворы и суспензии ПАВ.

Использованные нами комплексные добавки были испытаны для создания прочной поверхностной структуры (корки) в дисперсии песка. Отдельно взятые добавки-структурообразователи МПК-1, МС-1, и СДБ неспособствуют повышению водостойкости и механической прочности, т.е. заметно не повышают число водопрочных агрегатов. Для повышения прочности корки и одновременной экономии извести и улучшения фракционного состава агрегатов предложено для композиции СДБ+Са(ОН)₂ известь заменить золой-уносом ГРЭС, а для 0,5%-ного МПК-1 и МС-1 составит их композиции с древесными опилками, рисовой лузгой и хлопковой гузапаей. При этом прочность полученной структуры удалось повысить от 0.76 до 2.70 МПа, а число водопрочных агрегатов-до 70-73 % против 6.3% для исходного.

При обработке песка древесными опилками из расчета 0.25кг/м² последующей обработкой 12мл 0.5%ного раствора МПК-1 образуется структура состоящая на 71.65% водопрочных макроагрегатов. Её прочность на сжатие составляет порядка 2,59 МПа против 0,62МПа при концентрации раствора МПК-1, равной 0,1% (сам песок рассыпчатый, без структуры) [5].

Микроскопическое наблюдение за созданной структурной коркой в указанных выше условиях позволило выявить, что свободно-дисперсная система песка под воздействием комплексной добавки МПК-1+древесные опилки переходит в связно дисперсную оструктуренную систему вследствие выделения полимера на поверхности частиц в виде двумерной плёнки, представляющей собой новую фазу, обеспечивающую обволакивание агрегатов частиц и вместе с тем,

прочные контакты частиц, а, следовательно, всей структуры в целом. Прочность структуры возрастает при сочетании действия полимера с древесными опилками из-за того, что частицы опилок играют роль, «арматуры» в выделяющейся полимерной фазе, входя в неё не в качестве простого механического включения, а адгезинно, взаимодействуя при этом с полимером. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектров созданной структуры. В ИК – спектрах поглощения обработанного песка появляется полоса поглощения при 1660 см^{-1} , относящаяся к карбонилу амидной группы, что свидетельствует об адсорбции полимера на поверхности частиц песка [6].

Таким образом показана возможность образования водопрочной структуры в дисперсиях засоленных песков с помощью композиции добавок, обеспечивающих эффект дисперсионного упрочнения на основе образования прочных агрегатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов И.А. Узбекистан на пороге XXI-века – Ташкент: Узбекистан, 1997.
2. Агзамходжаев А.А., Кулдашева Ш.А., Кучкарова М.Н., Дусмухамедов А. Подвор добавок для создания структуры песчаных дисперсий // Узб. хим. ж. 2000. № 1. – С. 41-44.
3. Агзамходжаев А.А., Жумабаев Б.А., Кучкарова М.М., Ахмедова М.А. Химическое закрепление засоленных песков побережья Казахдарьи Аральского региона с применением композиции на основе местного сырья // Композиционные материалы, 2005. №4. –С. 63-64.
4. Агзамходжаев А.А., Жумабаев Б.А., Тажимуратов П.Т. Исследование процесса структурообразования в дисперсиях засоленных песков Арала // Узб. хим. ж. 2006. №2- С. 10-14.
5. Жумабаев Б.А., Тажимуратов П.Т., Агзамходжаев А.А., Аймурзаева Л.Г. Закрепление засоленных подвижных песков побережья Казахдарьи Арала // Вестник Каракалпакского отделения АН РУз, 2006. №4. – С. 24-26.
6. Жумабаев Б.А., Алламуратова А.С., Зарипбаев К.Ш., Аймурзаева Л.Г. композиции водорастворимых полимеров для закрепления засоленных песков арала // Universum: химия и биология : электрон. научн. журн. 2023. 2(104). URL: <https://7universum.com/ru/nature/archive/item/14944> (дата обращения: 12.02.2023).

ГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ПЕРФТОРДОДЕЦИЛТРИХЛОРСИЛАНА

Покрытия на основе фторсодержащих органогалогенсиланов позволяют снижать коэффициент трения (k_f) и гидрофобизировать обработанные поверхности материалов различного функционального назначения и прецизионных узлов трения микроэлектромеханических устройств [1–4].

Цель работы – получение гидрофобных покрытий на основе перфтордодецилтрихлорсилана (ПЕДС) для увеличения гидрофобности и износостойчивости кремниевых поверхностей.

Гидролиз ПЕДС (Sigma-Aldrich, степень чистоты $\geq 97,0$ %) проводили в изопропиловом спирте с добавлением соляной кислоты. Продукт гидролиза сушили при давлении 10 мм рт. ст. в течение 36 ч.

Методами динамического и статического центрифугирования «spin coating» формировали покрытия из олигомеров ПЕДС (γ -ПЕДС) на кремниевых пластинах размером 1,0x1,5 см при вращении подложек со скоростью 1500 и 3000 об/мин на высокоскоростной центрифуге ЦС01 (НПО «Центр», Беларусь), используя растворы γ -ПЕДС в гексафторбензоле (Sigma Aldrich, чистота $\geq 99,0$ %) концентрацией 50 мг/мл. Покрытие ПЕДС также получали самоорганизацией вещества на кремнии из раствора в жидкости NovocTM 7200 (3М, Китай) концентрацией 1 мМ [4]. Морфологию и шероховатость (R_a) покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на микроскопе Nanoscope IIIA (Veeco Instrument, США). Условия сканирования: скорость – 3–5 Гц; стандартный кремниевый кантилевер с жесткостью 0,12 Н/м. Разрешение получаемых изображений составляло 512×512 точек. Толщину покрытий оценивали через дефект в их структуре, искусственно созданный кантилевером микроскопа.

Краевой угол смачивания (КУС) сформированных покрытий измеряли методом «неподвижной» капли дистиллированной воды объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Kruss, Германия). Износостойкость покрытий изучали на трибометре возвратно-поступательного типа (ИММС им. В.А. Белого НАН Беларуси). Условия трибоиспытаний: приложенная нагрузка – 1,0 Н, индентор – стальной шарик диаметром 3,0 мм (сталь 95Х18), длина хода индентора – 3,0 мм, его ли-

нейная скорость – 4,0 мм/с. Тестирование образцов прекращали при достижении значений $k_f \sim 0,4$ [4].

Значение КУС водой кремниевой подложки после гидрофилизации составляет $5,0^\circ$ [5], после её обработки ПЕДС значение КУС увеличивается до $107,7^\circ \pm 3,3^\circ$. Покрытие из ПЕДС ($R_a \sim 8,6$ нм), полученное методом самоорганизации, представляет собой слой вещества, на котором располагаются частицы высотой от 77,0 до 98,0 нм самопроизвольно гидролизованного ПЕДС (рис. 1а), что свидетельствует об отсутствии образования однородного по толщине мономолекулярного слоя из ПЕДС. Наличие на кремниевой поверхности покрытия из г-ПЕДС, полученного центрифугированием (рис. 1б), позволяет достичь максимального значения КУС водой $\sim 110,3^\circ \pm 2,1^\circ$ (таблица 1).

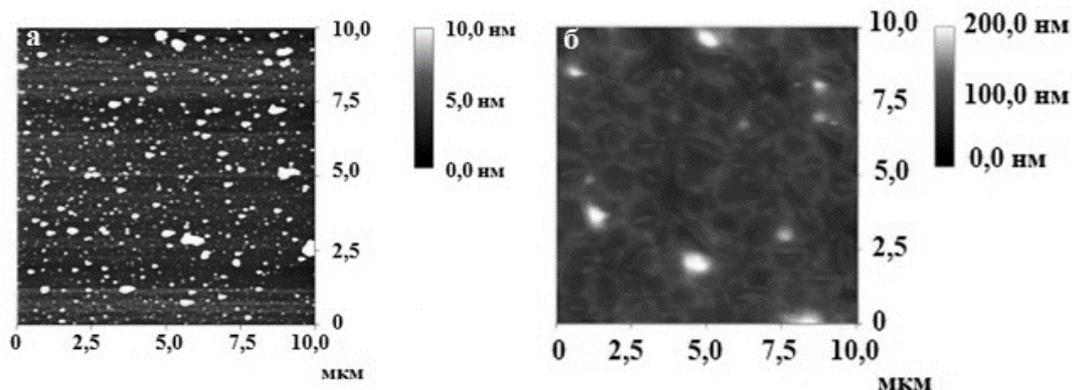


Рисунок 1 – АСМ-изображение покрытий на основе ПЕДС (а) и г-ПЕДС (б), полученных на кремнии методами самоорганизации и центрифугирования соответственно

Таблица 1 – Гидрофобные и трибологические свойства покрытий на основе г-ПЕДС

Скорость вращения подложки, об/мин	Способ получения покрытия	Значение R_a для поверхности с покрытием, нм	Толщина покрытия, нм	КУС, $^\circ$	Число циклов скольжения, до достижения граничных условий эксперимента
1500	Динамический	11,4	$129,0 \pm 17,0$	$105,7 \pm 2,0$	$28,0 \pm 12,0$
3000	Динамический	8,0	$102,0 \pm 10,0$	$108,5 \pm 0,8$	$33,0 \pm 4,0$
3000	Статический	16,4	$185,0 \pm 35,0$	$110,3 \pm 2,1$	$83,0 \pm 26,0$

Наличие на кремниевой подложке покрытия из ПЕДС, полученного самоорганизацией, уменьшает значение k_f поверхности до 0,15, материал покрытия удаляется из зоны контакта поверхностей после $10,0 \pm 1,0$ циклов скольжения (рис. 2). Обработка подложки г-ПЕДС позволяет уменьшить значение k_f до 0,09 (рис. 2, кривая 5).

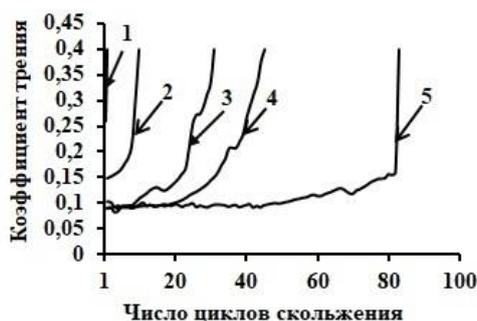


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения: кремниевая поверхность (1); покрытие из ПЕДС, полученное самоорганизацией (2); покрытия на основе г-ПЕДС, сформированные динамическим (3, 4) и статическим центрифугированием (5)

Покрытие из г-ПЕДС, полученное статическим центрифугированием, обладает лучшими гидрофобными и трибологическими свойствами по сравнению со слоем ПЕДС, полученным самоорганизацией. Возможно, это связано с тем, что в процессе центрифугирования г-ПЕДС на подложке образуется более однородный по толщине слой олигомеров ПЕДС, нежели в процессе самоорганизации вещества, частично подвергшегося гидролизу [3].

Таким образом, методом центрифугирования на кремниевых поверхностях сформированы гидрофобные покрытия на основе олигомеров перфтордодecilтрихлорсилана, которые могут быть использованы в качестве защитных материалов в узлах трения микроэлектромеханических устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Çakır, M. Investigation of Coating Performance of UV-Curable Hybrid Polymers Containing 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane Coated on Aluminum Substrates / M. Çakır // *Coatings*. – 2017. – Vol. 7, № 3. – P. 1–12.
2. One-pot synthesis and self-assembly of anti-wear octadecyltrichlorosilane/silica nanoparticles composite films on silicon / M. Li [et. al.] // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 508. – P. 1–8.
3. Hydrophobic monolayer preparation by Langmuir–Blodgett and chemical adsorption techniques / K. Paso [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – Vol. 325, № 1. – P. 228–235.
4. Akulova, V.M. Formation and tribological properties of octacosanoic acid monomolecular Langmuir–Blodgett films / V.M. Akulova, A.E. Salamianski, I.G. Chishankov, V.E. Agabekov // *Soft Materials*. – 2021. – P. 1–18.
5. Preparation and tribological properties of self-assembled tetraethoxysilane/octadecyltrichlorosilane bilayer films / M. Li [et. al.] // *Surface Topography: Metrology and Properties*. – 2019. – Vol. 7. – P. 1–17.

A.S. Baranova¹, E.G. Petrova¹,
O.V. Panibrat², V.V. Pankov¹

¹ Belarusian State University
(Minsk, Republic of Belarus);

² Institute of Bioorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus
(Minsk, Republic of Belarus)

BIOCOMPATIBILITY OF MAGNETIC NANOPARTICLES BASED ON ZINC AND MAGNESIUM FERRITES

The development of drugs based on magnetic nanoparticles (MNPs) attracts great attention in such branches of medicine as diagnostics (contrast in magnetic resonance imaging), therapy (magnetic hyperthermia of tumors), targeted drug delivery, magnetic separation of biomolecules, etc. [1]. The most common applications are based on magnetic iron oxides with a spinel-type structure, i.e. magnetite and maghemite, as well as ferrites with the general formula MeFe_2O_4 (Me = Zn, Ni, Co, Mn, Mg). The main requirements for MNPs suitable for biomedical use include low cytotoxicity, colloidal and aggregative stability, sizes less than 40 nm and high values of specific magnetization [2, 3]. Substitution of some Fe^{2+} ions in magnetite for ions of other metals can increase the specific magnetization of the material. Some papers describe the effect of increasing the specific magnetization of zinc-doped magnetite nanoparticles in the $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ system at low ($x = 0.4$) degrees of substitution [4].

In this work, changes in the magnetic properties and biocompatibility of zinc ferrite-based nanoparticles with partial substitution of zinc ions with magnesium ions were evaluated.

MNPs ZnFe_2O_4 and $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ were obtained by coprecipitation with a 10 % excess of NaOH from solutions of metal nitrates taken in a stoichiometric ratio. For a comparative assessment of the cytotoxicity of doping ions, commercial samples of ZnO and MgO (chemically pure) were also used.

The size and morphology of nanoparticles were studied using scanning and transmission electron microscopy using LEO 906E and LEO 1420 microscopes. The magnetic characteristics of the powders were measured using Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd ($T = 7 - 300$ K, $H_{\text{max}} = 18$ T).

The MTT test was used to study the cytotoxic properties of the studied compounds. Tumor cell lines MCF-7 (human breast adenocarcinoma), HepG2 (human liver carcinoma) were placed in a 96-hole tablet at a concentration of $5 \cdot 10^3$ cells/hole and incubated for 24 hours. The next day, test substances were added at concentrations of 0.4 –

4000 μM . The preparations were diluted to final concentrations sequentially with the incubation medium. After 72 h of culturing cells with test preparations under standard conditions (37 °C, 5 % CO_2 , 92 % humidity), 20 μl of 3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazolium bromide (MTT) at a concentration of 5 mg/ml was added to each hole of a 96-hole plate. After 4 h exposure at 37 °C and 5 % CO_2 , cells were reduced from yellow MTT to dark purple formazan granules. Formazan granules were dissolved in 200 μl of DMSO, the amount of reduced product was measured photometrically at a wavelength of 570 nm on an AIF-M/340 plate analyzer.

According to electron microscopy data, ferrite nanoparticles have a spherical shape, narrow size distribution and an average diameter not exceeding 10 nm. This makes it possible to predict superparamagnetic properties for these powders, ensuring their aggregative stability, as well as effective interaction with cells [2].

The values of the specific magnetization M_s and coercivity H_c of magnetic powders obtained at room temperature at $H = 5 \text{ T}$ are given in Table 1. Low values of coercivity (60 – 70 Oe) and specific magnetization are observed for the samples. This indicates the superparamagnetic state of the samples and is in good agreement with the particle size data obtained by transmission electron microscopy.

Table 1 - Magnetic properties of zinc ferrite-based nanoparticles

Substance	M_s , emu/g	H_c , Oe
ZnFe_2O_4	12	65
$\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$	15	79

The addition of magnesium ions to the zinc ferrite crystal lattice makes it possible to increase the specific magnetization of the material from ~ 12 to 15 emu/g. It can be assumed that zinc and magnesium ions tend to occupy opposite positions in the ferrite crystal lattice (tetra- and octahedral positions, respectively). When replacing a part of zinc ions with magnesium, iron ions with magnetic moment are redistributed between tetra- and octa-sublattices in the structure, and the effective magnetic moment of mixed ferrite increases as compared to zinc ferrite.

In this work, it was suggested that the cytotoxic effect of nanoparticles was reduced when magnesium was added to zinc ferrite, due to the reduced toxicity of magnesium oxide compared with zinc oxide. To confirm this assumption, the viability of MCF-7 and HepG2 cells in the presence of zinc and magnesium oxides was studied (Fig 2).

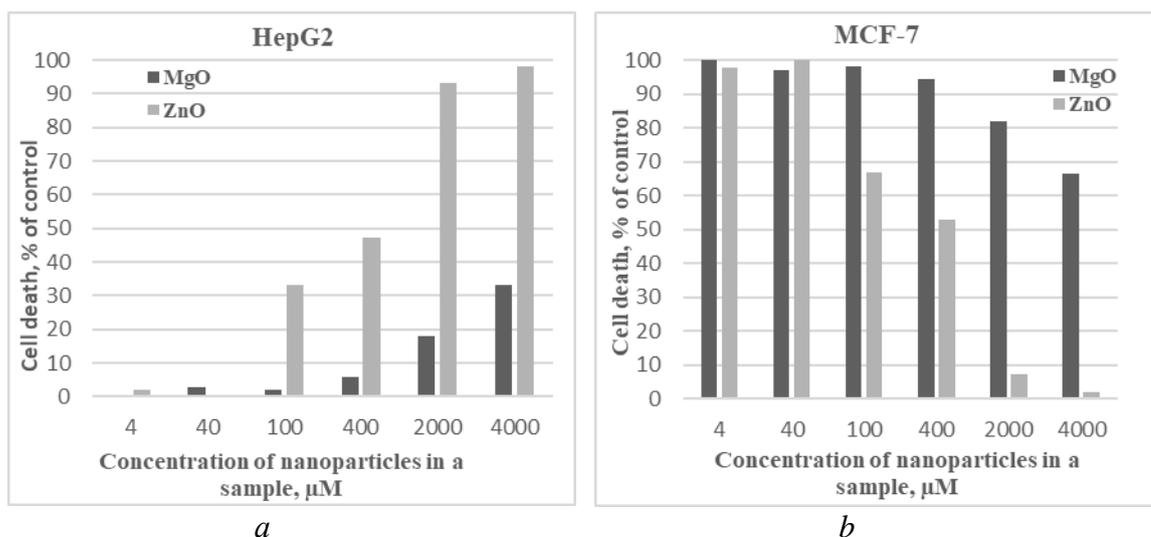


Figure 2 – Effect of powdered ZnO and MgO on specific cell death: a – HepG2 line, b – MCF-7 line

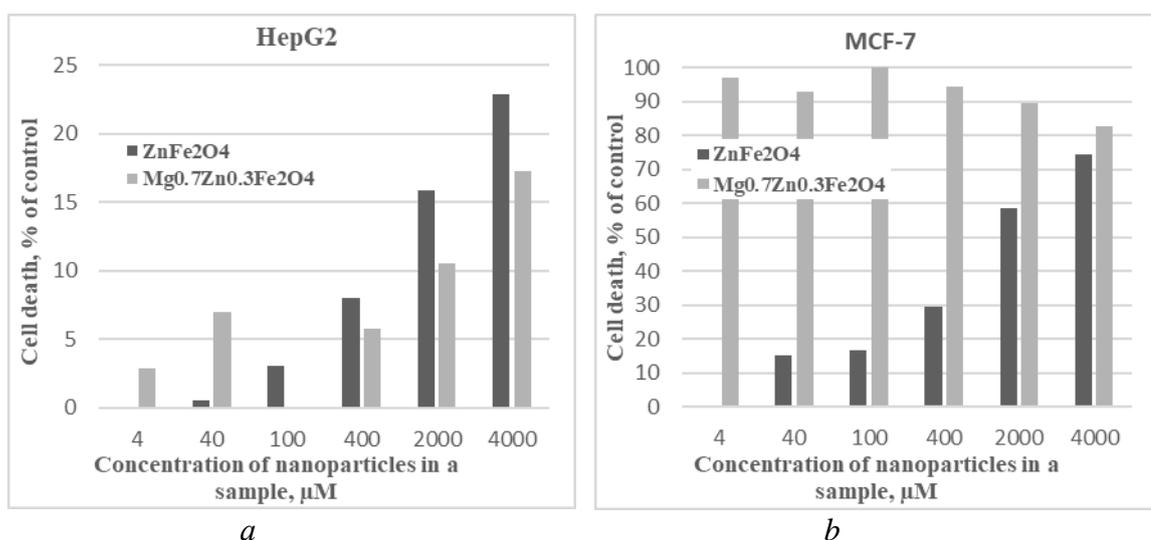


Figure 3 – Effect of ZnFe₂O₄ and Mg_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ nanoparticles on specific cell death: a – HepG2 line, b – MCF-7 line

At high oxide concentrations of more than 400 μM, MCF-7 cells were more sensitive to analytes than HepG2, while at low concentrations, the reverse pattern was observed. The increase in oxides concentration causes an increase in cell death. However, if for zinc oxide this value reaches 90 % already at concentrations of the order of 2000 μM, then for magnesium oxide at the maximum studied concentration of 4000 μM it does not exceed 40 and 60 % for HepG2 and MCF-7, respectively. Based on this, it can be assumed that the cytotoxicity of nanoparticles of magnesium-doped ferrite in similar experiments will also be lower than that of stoichiometric zinc ferrite.

The results of determination of cell viability depending on the concentrations of ferrite nanoparticles are shown in Fig 3. In the case of HepG2 cells, starting from a concentration of nanoparticles of 100 μM , a decrease in cell viability is observed in the presence of ZnFe_2O_4 compared to $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$. For the MCF-7 cell line, a similar pattern is observed in the entire studied range of concentrations.

Conclusions. Superparamagnetic ZnFe_2O_4 and $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles with sizes less than 20 nm were obtained by coprecipitation. With partial replacement of zinc ions with magnesium, the specific magnetization of ferrite increases from 12 to 15 emu/g. Evaluation of the viability of MCF-7 and HepG2 cells in the presence of zinc and magnesium oxides demonstrated a significant increase in the viability of cells of both lines during the transition from zinc oxide to magnesium oxide. It was also shown that in the presence of $\text{Mg}_{0.7}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles, compared with ZnFe_2O_4 , the viability of cells of both lines also increases. This allows us to predict the potential applicability of nanoscale magnesium-zinc ferrites for biomedical purposes.

REFERENCES

1. Tartaj P. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / P. Tartaj [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2003. – T. 36, № 13. – C. R182.
2. Dave S. R. Monodisperse magnetic nanoparticles for biodetection, imaging, and drug delivery: a versatile and evolving technology: Monodisperse magnetic nanoparticles / S. R. Dave, X. Gao // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology*. – 2009. – Vol. 1, № 6. – P. 583 - 609.
3. Reddy L. H. Magnetic nanoparticles: Design and characterization, toxicity and biocompatibility, pharmaceutical and biomedical applications / L. H. Reddy [et al.] // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, № 11. – P. 5818-5878.
4. Jang J.-T. Critical enhancements of MRI contrast and hyperthermic effects by dopant-controlled magnetic nanoparticles / J.-T. Jang [et al.] // *Angew. Chem*. – 2009. – Vol. 121, № 7. – P. 1260–1264.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИСАХАРИДНОЙ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

В настоящее время значительное внимание к гибкой электронике уделяется за счет ее большого потенциала применения и преимуществ, по сравнению с электроникой на жестких подложках. Основными элементами, придающими гибкость различным полевым транзисторам, фотоприемникам, дисплеям, датчикам для определения влажности воздуха и другим устройствам, являются проводящие полимеры [1]. Так, технологически перспективной подложкой является полиэлектролитный комплекс хитозана и сукцинамида хитозана (ПЭК). Он обладает возможностью для сборки наноструктур со свойствами распознавания, которые находят все большее применение в различных электрохимических сенсорах [2-3]. Регулируя пропорции, распределение, комбинацию, взаимодействие и структуру полимеров с различными компонентами, можно добиться превосходных комплексных физико-химических характеристик [4-5].

Целью настоящей работы являлось электрохимическое исследование нанокompозита на основе ПЭК с различным соотношением одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Выбор оптимального состава композита на основе ПЭК и ОУНТ осуществлялся с помощью критериев оптимальности: значения максимальных токов пиков стандартной окислительно-восстановительной пары гексацианоферрата калия (II / III), относительное стандартное отклонение при проведении параллельных измерений и сопротивления переносу заряда (R_{ct}). При увеличении содержания ОУНТ в диапазоне от 1 до 3 мг/мл ток пика окисления $[Fe(CN)_6]^{4-}$ возрастает, что свидетельствует об увеличении эффективной площади поверхности, рассчитанной по уравнению Рэндлса-Шевчика.

Дальнейшее увеличение содержания ОУНТ стимулирует рост относительного стандартного отклонения и уменьшение воспроизводимости измерений. В связи с этим оптимальным вариантом выбран композит, содержащий 3 мг : 1 мл ОУНТ : ПЭК. Сопротивление переносу заряда, при оценке методом электрохимической импедансной спектроскопии в этом же диапазоне, напротив, уменьшились, что сви-

детельствует о хорошей проводимости композита. Исследование поверхности композита показало, что ОУНТ формируют нитевидные структуры, за счет чего шероховатость 3 мг : 1 мл ОУНТ : ПЭК повысилась на 0,03 мкм ($Sq = 0,11$ мкм, размер сканирования 100 мкм). На основе разработанного нанокompозита ОУНТ : ПЭК 3 мг : 1 мл разработан датчик определения влажности воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Salikhov, R.B. Nanocomposite thin film structures based on polyarylenephthalide with SWCNT and grapheme oxide fillers / R.B. Salikhov, R.A. Zilberg, I.N. Mullagaliev, T.R. Salikhov, Y.B. Teres // Mendeleev Communications. – 2022. – Vol. 32, № 4. – P. 520-522.
2. Зильберг, Р.А. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р.А. Зильберг, Ю.Б. Терес, Л.Р. Загитова, А.А. Жигалова, А.А. Ибрагимова // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26, № 4. – С. 877-885.
3. Майстренко, В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В.Н. Майстренко, Р.А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1080-1096.
4. Ahmad, Z.A Humidity Sensing Organic-Inorganic Composite for Environmental Monitoring / Z. Ahmad, Q. Zafar, K. Sulaiman, R. Akram, K. Karimov // Sensors. – 2013. – Vol. 13, № 3. – P. 3615–3624.
5. Zhang, Y. Flexible Electronics Based on Micro/Nanostructured Paper. / Y. Zhang, L. Zhang, K. Cui, S. Ge, X. Cheng, M. Yan, H. Liu // Advanced Materials. –2018. – 1801588. P. 1–39.

**ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТЕРМИЧЕСКАЯ
СТАБИЛЬНОСТЬ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ
ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА, ТИТАНА И КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ ПЕРОКСО-МЕТОДОМ**

Гидротермальный пероксо-метод позволяет в контролируемых условиях получать наночастицы анатаза высокой чистоты и кристалличности без использования дорогостоящих и токсичных титанорганических прекурсоров [1]. В то же время, в настоящее время в литературе отсутствуют сведения об использовании данной методики для получения композитных наноматериалов.

Нами разработана методика получения нанокomпозитов на основе ядер магнетита, покрытых оболочкой смешанного оксида титана/кремния. Частицы магнетита получали осаждением насыщенным гидроксидом аммония из эквимольной смеси водных растворов сульфата железа(II) и хлорида железа(III) при непрерывном воздействии ультразвука (концентрации солей в исходном растворе составляли соответственно 0,013 моль/л и 0,026 моль/л). С целью предотвращения агрегации частиц и защиты их от окисления пероксидом водорода отмытые ядра магнетита стабилизировали поливиниловым спиртом путём ультразвукового диспергирования в горячем водном растворе ПВС (M_w 85000-124000, концентрация 20 г/л) до получения стабильной суспензии [2]. В качестве прекурсора диоксида титана использовали свежеполученный водный раствор пероксотитановой кислоты (получен растворением гидратированного геля диоксида титана в 30% перекиси водорода, значение pH раствора довели до 9 насыщенным гидроксидом аммония).

При выдерживании на ледяной бане и интенсивном перемешивании к раствору приливали заданный объём суспензии частиц магнетит/ПВС, чтобы расчётное мольное отношение железа и титана составляло соответственно 3:10. Сразу же после этого вводили в смесь заданный объём свежеполученного золь кремниевой кислоты (pH 2, получен пропусканием 2% масс. водного раствора силиката натрия через колонку с катионитом), чтобы расчётное мольное отношение кремния и титана составляло соответственно 1:2.

Смесь, объём которой довели дистиллированной водой до 80 мл, переносили в автоклав объёмом 140 мл и проводили гидротер-

мальную обработку в течение 24 часов при температуре 180 °С и саморегулирующемся давлении.

После извлечения из автоклава частицы отмывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом при 100 °С. Итоговый выход композита составил 91% масс. от теоретического.

Частицы полученного композита были подвергнуты элементному анализу с элементным картированием методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM-7001F, оснащённого приставкой EDS Oxford INCA X-max 80.

Съёмка проводилась при увеличении 30000 по трём локациям площадью 12,0 мкм² каждая с последующим усреднением результатов. Элементное картирование (рис. 1) показало равномерное распределение железа, кремния и титана по всему объёму частиц, что указывает на образование композитных материалов.

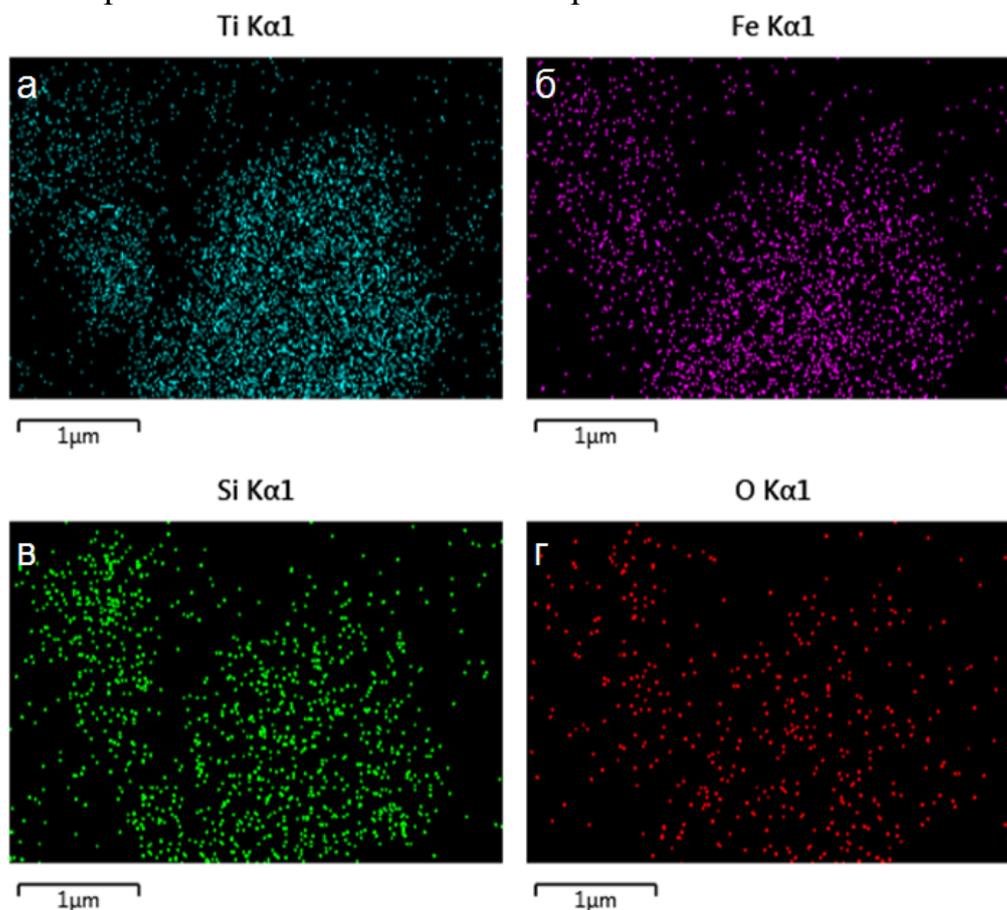


Рисунок 1 – Элементное картирование образца композита: титан (а), железо (б), кремний (в), кислород (г)

Экспериментально определённый элементный состав (табл. 1) по железу, кремнию и титану оказался чрезвычайно близок к расчётному.

Таблица 1 – Элементный состав образца в атомных процентах

Элемент	O	Si	Ti	Fe
Максимальное значение	80,53%	14,02%	24,75%	9,89%
Минимальное значение	51,37%	4,33%	7,88%	4,78%
Среднее значение	64,28%	9,29%	19,12%	7,31%
Стандартное отклонение	14,86%	4,85%	9,73%	2,56%

Термоаналитическое исследование проводили на синхронном термическом анализаторе Netzsch STA Jupiter 449F1 с держателем для ТГ/ДСК типа S. Использовали корундовые микротигли (80 мкл) с крышечкой с газообменным отверстием, окислительную атмосферу (сухой воздух), скорость продувки 50 мл/мин. Кривая термического анализа образца композита (рис. 2) имеет довольно сложный профиль из-за наложения эндотермических эффектов удаления воды и углекислого газа и ряда экзотермических эффектов: сгорания поливинилового спирта, разложения магнетита на оксид железа(II) и оксид железа(III), окисления двухвалентного железа до трёхвалентного состояния, фазового перехода анатаз–рутил.

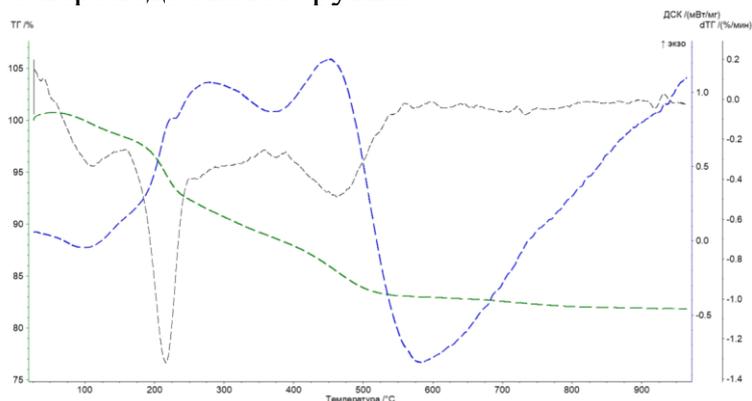


Рисунок 2 – Кривые ТГ-ДТГ-ДСК для образца композита

Термоаналитическое исследование показало наличие эндотермических пиков с уменьшением массы в интервалах около 110°C и 215°C, широкого экзотермического пика с уменьшением массы в интервале 400–525°C и широкого эндотермического пика без изменения массы в диапазоне примерно 500–650°C. Первые два указанных тепловых эффекта могут соответствовать удалению из материала адсорбированной и кристаллической воды [3]. Третий соответствует сгоранию поливинилового спирта до воды и углекислого газа [3].

Широкий четвёртый пик может на самом деле являться двумя перекрывающимися пиками, один из которых (в интервале около 550°C) соответствует разложению магнетита на оксид железа(II) и оксид железа(III), а второй (в интервале около 650°C) соответствует остаточной кристаллизации аморфного диоксида титана в фазу анатаз–рутил.

за [1, 4]. Таким образом, оптимальная температура постсинтетической обработки композита может лежать в диапазоне от 400°C до 500°C, что позволит удалить из композита всю связанную органику и предотвратить разложение ядер магнетита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ilkaeva, M. Comparative study of structural features and thermal behavior of mixed silica-titania xerogels prepared via the peroxo method and the conventional co-precipitation technique / M. Ilkaeva, I. Krivtsov, V. Avdin, S. Khainakov et al. // *Colloid Surface A.* – 2014. – V. 456. – P. 120–128.

2. Darwish, M.S.A. Synthesis of magnetite nanoparticles coated with polyvinyl alcohol for hyperthermia application / M.S.A. Darwish, L.M. Al-Harbi, A. Bakry // *J Therm Anal Calorim.* – 2022. – V. 147. – P. 11921–11930.

3. Al-Taweel, S. The influence of titanium dioxide nanofiller ratio on morphology and surface properties of TiO₂/Chitosan nanocomposite / S. Al-Taweel, H. Saud, A.A.H. Kadhum, M.S. Takriff et al. // *Results Phys.* – 2019. – V. 13. – 102296.

4. Ene, V.L. Single Step Synthesis of Glutamic/tartaric Acid-stabilised Fe₃O₄ Nanoparticles for Targeted Delivery Systems / V.L. Ene, I.A. Neacsu, O. Oprea, V.-A. Surdu // *Rev. Chim.* – 2020. – V. 71. – 230-238.

УДК 621.382

В.А. Гулей, А.С. Леньшин, Ю.А. Полковникова
ВГУ (г. Воронеж, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОСАЖДЕНИЯ ЦИННАРИЗИНА В ПОРИСТЫЙ КРЕМНИЙ

Разработка контейнеров для адресной доставки лекарств в настоящее время одна из главных задач данной научной области. Наночастицы представляют собой универсальную систему для доставки лекарственных веществ, высвобождение которых может происходить как с поверхности наночастицы, так и из всей массы в результате ее распада. Ввиду своей биосовместимости и технологичности, перспективной основой для данной системы доставки являются наночастицы на основе оксида кремния и пористого кремния. Лекарственные препараты, созданные на основе кремниевых наноструктур, обладают основными свойствами, предъявляемыми к системам направленного транспорта лекарственных средств: легким высвобождением лекарственного средства при достижении заданной цели, возможность парентерального введения, в частности внутривенного введения [1].

В лечении последствий цереброваскулярных заболеваний, когнитивных и астенических расстройств, ассоциированных с COVID-19, наиболее перспективно использование нейрометаболических препаратов с нейропротективными и нейротрофическими свойствами. Представляет большой интерес опыт использования нейропротективного и нейротрофического препарата Циннаризин у пациентов с неврологическими расстройствами в постковидном периоде [2].

Целью данной работы является изучение особенностей осаждения циннаризина на поверхность пористого кремния. В экспериментальных исследованиях в качестве активной фармацевтической субстанции использовали 1-(дифенилметил)-4-(3-фенил-2-пропенил) пиперазин – циннаризин. С целью изучения процесса сорбции циннаризина на поверхности, пластины пористого кремния погружали в раствор этилового спирта с концентрацией циннаризина 2 грамма на 100 мл. Пластины выдерживали в течение 60 минут. Особенности сорбции исследовали методом ИК-спектро-скопии, которую проводили с использованием приставки для измерения поглощения/пропускания тонкопленочных образцов к ИК-фурье спектрометру VERTEX 70 (BRUKER). Сравнительный анализ ИК-спектров образцов исходного пористого кремния и образцов после осаждения циннаризина показывает присутствие циннаризина на поверхности пористого кремния, что проявляется в виде появления дополнительных выраженных особенностей спектра в области 1200-1750 см^{-1} , в том числе соответствующих циннарину пиков поглощения в области при 1647 (C=C), 1453 см^{-1} . Положение особенностей ИК-спектров для осаждаемых лекарственных препаратов определялось с использованием базы данных AIST:Spectral Database for Organic Compounds, SDBS [3].

С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), мы получили спектр porSi , который содержит один высокоинтенсивный симметричный максимум около 520 см^{-1} , соотносимый с LO фононной модой кремния, а также максимумы на 301(LA) и 935(2TO) см^{-1} . При сравнении полученного образца с эталонным спектром циннаризина (Spectrabase) [4] установлено, что после осаждения циннаризина в пористый кремний на спектре появились новые пики, соответствующие пикам циннаризина на 2920 см^{-1} , 2940 см^{-1} , 1453 см^{-1} , 1340 см^{-1} , 1075 см^{-1} , 851 см^{-1} , 480 см^{-1} . С помощью метода комбинационного рассеяния света мы также определили размер нанокристаллов кремния по формуле $d = 2\pi \left(\frac{B}{\Delta\omega} \right)^{1/2}$, где $\Delta\omega$ – смещение максимума КРС спектра исследуемой кремниевой наноструктуры по отношению к максимуму кристаллического кремния, B – $2\text{см}^{-1} \cdot \text{нм}$, d – размер нанокристалла. Подставляя все значения в формулу, мы

посчитали размер кристаллитов для пористого кремния $d=5$ нм и для пористого кремния с осажденным циннаризином $d=10$ нм.

Оптические свойства образцов изучались в диапазоне 190–900 нм методом УФ спектроскопии с использованием методики съемки на отражение, позволяющей получать информацию от тонких слоев, сформированных на оптически более плотных подложках. Мы перестроили спектры пропускания-отражения в спектры поглощения с учетом формулы Ламберта-Бугера. По данным УФ-спектроскопии определили возможные прямые переходы. Для porSi с осажденным циннаризином- 1.4 эВ, 1.8 эВ, 2.4 эВ.

В качестве среды высвобождения был использован 0,1 М раствор кислоты хлористоводородной. Объем среды растворения 100 мл. Пробы диализата (5 мл) отбирали через каждый час. Объем среды восполняли тем же растворителем. Для определения содержания циннаризина использовали спектрофотометрический метод в УФ-области (226 ± 2 нм). При изучении адсорбции циннаризина на поверхность наночастиц установлено, что при времени адсорбции 30 минут концентрация циннаризина на пластинах мезо- и нанопористого кремния составляет 1,11 и 1,04 мг/мл соответственно.

С увеличением времени концентрации циннаризина на пластинах уменьшается до 1 и 0,96 мг/мл соответственно. Таким образом, оптимальным временем для адсорбции циннаризина установлено 30 минут. При изучении десорбции циннаризина с поверхности наночастиц установлено, что при времени десорбции 30 минут концентрация циннаризина в среде 0,1 М кислоты хлористоводородной составляет 0,6 и 0,5 мг/мл соответственно. С увеличением времени до 120 минут концентрация циннаризина в диализной среде увеличивается до 0,61 и 0,53 мг/мл соответственно. Таким образом, оптимальным временем для адсорбции циннаризина установлено 30 минут.

ЛИТЕРАТУРА

1. Леньшин А.С. Формирование и функциональные свойства наноструктур на основе кремния, с. 305.
2. Пат. 22727964 Российская Федерация МПК А61К 9/52, А61К 31/495. Способ получения фармацевтической композиции, содержащей циннаризин / Сорокоумова М. В. Щербакова Л. И., Компанцев В.А.; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России. – № 2019142613; заявл.12.09.16; опубл. 28.07.2020. – Бюл. № 22. – 5 с.
3. https://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi
4. <https://spectrabase.com>

А.Б. Есжанов, И.В. Корольков,
Л.И. Лисовская, М.В. Здоровец
Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева
(г. Астана, Казахстан)

МОДИФИКАЦИЯ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

Вода является одним из самых незаменимых ресурсов, используемых всеми видами промышленности. В процессе в нефтехимической, фармацевтической, металлургической и нефтегазовой промышленности образуются большие объемы нефтесодержащих сточных вод. Частые аварии с разливами нефти еще больше превращают загрязнение морской воды в экологическую катастрофу, которая требует неотложных восстановительных мероприятий. Загрязнение водных источников нефтью стало одной из важнейших проблем, вызывающих не только сильное загрязнение окружающей среды, но и угрожающих здоровью человека. Таким образом, разделение нефти и воды является глобальной проблемой, и предпринимаются активные усилия для поиска лучших решений этой проблемы.

Существует множества физико-химических методов очистки нефтесодержащих сточных вод. Ряд методов, таких как экстракция растворителем, окисление, захоронение, электрокинетика, были разработаны для разделения смесей масло/вода, но с ограниченным использованием либо из-за их низкой эффективности, либо из-за высокой стоимости [1].

Мембранные методы фильтрации с высокой эффективностью, низким энергопотреблением, простотой эксплуатации и относительно низкой стоимостью представляются одними из наиболее перспективных методов для решения проблем разделения нефти и воды. Для решения задач разделения водонефтяных эмульсий часто используют обратный осмос, ультра- и нанофильтрацию, мембранную дистилляцию и другие виды [2-3]. Однако меньше внимания уделялось использованию трековых мембран (ТМ), которые характеризуются регулярной геометрией пор с возможностью регулирования их на единицу площади, а также узким распределением пор по размерам, что должно положительно сказываться на селективности разделения [4-5].

В данной работе, применяется метод фотоиндуцированной привитой полимеризации стеарилметакрилата (СМА) на поверхность ТМ на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ) с большим диаметром пор

до 3 мкм. Гидрофобизированные ПЭТФ ТМ были испытаны при разделении эмульсий масло-вода с использованием модельных систем гексадекан-вода и хлороформ-вода.

Гидрофобные ПЭТФ ТМ были получены следующим образом. Пленки из ПЭТФ облучали ионами Кг на ускорителе ДЦ-60 (Астанинский филиал Институт ядерной физики) с энергией 1,8 МэВ/нуклон и флюенсами ионов $1 \cdot 10^8$ ион/см² и $1 \cdot 10^6$ ион/см². Затем мембраны фотосенсибилизировали и подвергали химической обработке в NaOH для получения мембран с размером пор от 350 нм до ~ 3000 нм. Модификация ПЭТФ ТМ была достигнута путем фотоиницированной прививочной полимеризации. ТМ сначала погружали в 5% раствор инициатора (бензофенон) в ДМФА на 24 ч, затем помещали в раствор стеарилметакрилата (СМА) в 2-пропанол с диапазоном концентраций 1-45% и облучали под УФ источником в течение 30-120 мин. Далее, гравиметрически рассчитывали степень прививки.

Морфологию поверхности изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-7500F. На рисунке 1 представлены микрофотографии СЭМ поверхности исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ при различной плотности пор.

Для определения функциональных групп до и после модификации ИК-спектры были сняты на ИК-Фурье-спектрометре Infra LUM FT-08 с приставкой НПВО. Измерения проводились в диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹, количество сканирований - 32 при разрешении 2 см⁻¹.

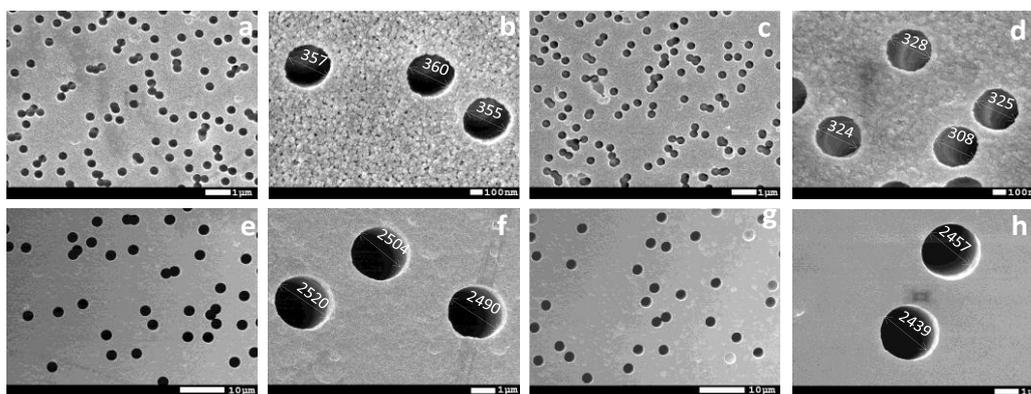


Рисунок 1 – Микрофотографии СЭМ поверхности исходной ПЭТФ ТМ (размер пор – 350 ± 30 нм, флюенс пор $1 \cdot 10^8$) (a-b), после модификации в оптимальных условиях (степень прививки – 3,6%) (c-d), исходной ПЭТФ ТМ (размер пор – 2,50 мкм, флюенс пор $1 \cdot 10^6$) (e-f), после модификации в оптимальных условиях (g-h)

ИК-спектры исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ показаны на рис. 2. Исходные ПЭТФ ТМ демонстрируют характерные полосы поглощения при 2970 см⁻¹ (бензольное кольцо, СН), 2912 см⁻¹ (алифатический СН), 1713 см⁻¹ (C=O), 1615, 1470, 1430, 1409 см⁻¹

(ароматические колебания углеродного скелета), 1340 см^{-1} (O-CH), 1238 см^{-1} (колебания связей эфирных групп C(O)-O), 970 см^{-1} (O-CH₂). Прививка СМА приводит к появлению новых пиков при ~ 2852 , 2925 и 2951 см^{-1} , связанных с валентными колебаниями связей C-H длинных боковых цепей привитого полимера.

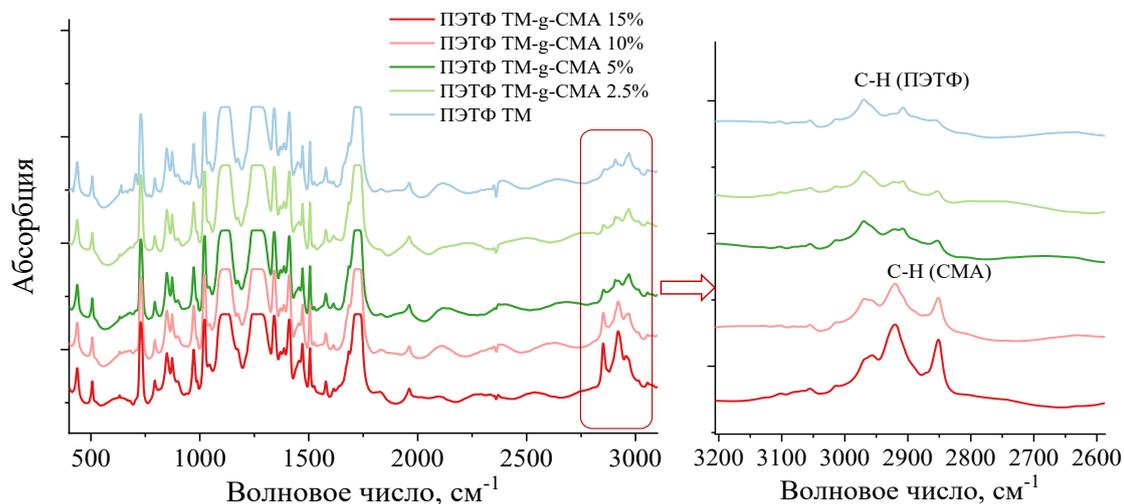


Рисунок 2 – ИК-спектры исходных и модифицированных ПЭТФ ТМ-СМА при различных концентрациях мономера

Полученные таким образом, модифицированные ПЭТФ ТМ-СМА с различным диаметром пор использовали для разделения эмульсий хлороформ-вода и гексадекан-вода. Во всех случаях наблюдается значительная производительность для смеси хлороформ-вода, чем для эмульсии гексадекан-вода, что может быть связано с более высокой вязкостью эмульсии. С увеличением диаметра пор наблюдается закономерный рост производительности и достигает максимального значения $1100\text{ мл/м}^2\cdot\text{с}$ при размере пор $3,05\text{ мкм}$ и давлении 900 мбар . Степень очистки колеблется в узких пределах ($99,8\text{--}97,0\%$). Стабильность гидрофобной мембраны исследовали в течение 8 циклов. Наблюдается лишь незначительное снижение потоков, в целом мембраны остаются стабильными, степень разделения не меняется. Кроме того, следует отметить, что исходные ПЭТФ ТМ также были протестированы, однако эффективность разделения была близка к нулю. Таким образом, разработанный метод модификации ПЭТФ ТМ может быть использован для гидрофобизации мембран с большими порами и успешно применяться для разделения нефти и воды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang N. A review on oil/water emulsion separation membrane material / Zhang N., Yang X., Wang Y., Qi Y. et al // Journal of Environ-

mental Chemical Engineering. – Elsevier, 2022. – Vol. 10, № 2. – P. 107257

2. Kasemset S. Effect of polydopamine deposition conditions on fouling resistance, physical properties, and permeation properties of reverse osmosis membranes in oil/water separation / Kasemset S., Lee A., Miller D., Freeman B., Sharma M. // Journal of Membrane Science. – Elsevier, 2013. – Vol. 425–426. – P. 208–216.

3. Prince J.A. Ultra-wetting graphene-based PES ultrafiltration membrane – A novel approach for successful oil-water separation / Prince J.A., Bhuvana S., Anbharasi V., Ayyanar N. et al // Water Research. – Pergamon, 2016. – Vol. 103. – P. 311–318.

4. Muppalla R. Fouling resistant nanofiltration membranes for the separation of oil–water emulsion and micropollutants from water / Muppalla R., Jewrajka S.K., Reddy A.V.R. // Separation and Purification Technology. – Elsevier, 2015. – Vol. 143. – P. 125–134.

5. Dong B. Bin. Polymer-derived porous SiOC ceramic membranes for efficient oil-water separation and membrane distillation / Dong B. Bin., Wang F.H., Yang M.Y., Yu J.L. et al // Journal of Membrane Science. – Elsevier, 2019. – Vol. 579. – P. 111–119.

УДК 621.315.592.2

И.А. Иванов, Д.А. Нургулеев
ТГПУ им. Л. Н. Толстого (г. Тула, Россия)

ОПИСАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА БАЗЕ МАГНИТНОГО ПОЛУПРОВОДНИКА EUO

В гетероструктурах наблюдаются гетеропереходы с переходным слоем промежуточного состава толщиной в несколько периодов решётки. Свойства гетероструктур зависят от размера элементов структуры и от их расположения в пространстве. Гетероструктуры могут возникнуть, когда кристаллическая решётка одного из полупроводников переходит в решётку другого, при этом периодичность структуры будет сохранена.

При гетеропереходах меняются ширина запрещённой зоны полупроводника и расположение краёв зоны проводимости и валентной зоны. При гетеропереходах увеличивается концентрация носителей тока и образуется электронный газ, в котором электроны не связаны с ионами кристаллической решётки. При гетеропереходах происходит контакт материалов, являющихся полупроводниками [1].

Выделяется три типа гетеропереходов: 1) идеальный гетеропереход; 2) неидеальный гетеропереход; 3) гетеропереход с промежуточным слоем. В неидеальном гетеропереходе присутствуют локализованные состояния энергии электронов, что отличает его от идеального гетероперехода. Гетеропереход с промежуточным слоем отделяется дополнительным слоем заданной толщины, и локализованные состояния энергии наблюдаются либо в этом слое, либо на границах раздела этого слоя. В изотипных гетеропереходах, которые наблюдаются в гетероструктурах на базе EuO , существуют только основные носители заряда.

Задачей работы будет являться описание особенностей гетероструктур на базе магнитного полупроводника EuO , потому что он является достаточно перспективным магнитооптическим материалом и это связано с сочетанием свойств полупроводника и ферромагнетика.

Уровень Ферми в полупроводниках находится в центре запрещённой зоны. Движение носителей в полупроводнике является упорядоченным и направленным и это приводит к тому, что они распределены в кристалле неравномерно.

Подвижность электронов превышает подвижность дырок, так как электроны движутся между узлами кристаллической решётки, а дырки – по ковалентным связям. Концентрация носителей увеличивается с ростом температуры, а также из-за прямой генерации пары электрон-дырка через запрещённую зону. Диффузия основных носителей заряда разных знаков в приконтактную область обеспечивает создание в приконтактном слое области пространственного заряда. Электрическое поле этой области останавливает диффузию носителей заряда. Вообще все полупроводники имеют зону проводимости, валентную зону и запрещённую зону.

Гетероструктура – совокупность нескольких гетеропереходов размером в десятки нанометров. Гетероструктуру создают полупроводники с постоянными решётки, близкими друг другу по величине такие, например, как ферромагнитный полупроводник EuO , имеющий постоянную решётки 0,51 нм и парамагнитный полупроводник SrO с постоянной решётки 0,508 нм. Гетероструктура может представлять из себя кристалл, у которого можно менять состав и свойства. Гетероструктура с несколькими слоями называется сверхрешёткой. Сверхрешётка – это совокупность квантовых ям, нитей, точек [2].

Быстрое изменение свойств гетеропереходов и возможность управления этими свойствами даёт возможность создавать гетероструктуры с большим количеством слоёв. Важным свойством гетеропереходов является высокое качество границы раздела двух полупроводников. Изменение зонной структуры полупроводников способствует остановке движения носителей тока и размерному квантова-

нию [3]. Если уменьшить объём полупроводника по одной из координатных осей до нанометров, тогда в гетеропереходах будут образовываться квантовые ямы. При это меняется ширина запрещённой зоны из-за возникновения квантово-размерных эффектов и тогда можно создать гетеропереходы с квантовыми ямами, которые вызывают излучение при некой заданной длине волны.

Гетероструктуры на основе EuO – это периодическое повторение потенциальных барьеров и квантовых ям. Экситон в гетероструктуре может образоваться в результате притяжения электронов и дырок. Когда энергия излучения, падающего на кристалл, равна ширине запрещённой зоны или больше неё, электрон получит энергию, необходимую для преодоления запрещённой зоны, и далее достигнет зоны проводимости.

Электроны и дырки распадаются с образованием квантов излучения. Энергия этого излучения связана со временем жизни экситона и его энергией связи. В EuO можно наблюдать экситоны малого радиуса. Энергия связи этих экситонов больше по сравнению с экситонами большого радиуса. В кристалле EuO при температуре ниже температуры Кюри возникают экситонные поляритоны. Поляритоны возникают при взаимодействии экситонов и фотонов. Характеристики поляритонов являются независимыми от характеристик экситонов и фотонов. Поляритоны переносят энергию электрона в кристалле, а также влияют на свойства оптических спектров EuO в интервале экситонных полос. При небольших концентрациях экситоны в кристалле обладают свойствами газа квазичастиц.

При увеличении концентрации они начинают взаимодействовать друг с другом. Если увеличить концентрацию экситонов расстояние между ними будет равно их радиусу, что приведёт к их исчезновению. При малых концентрациях экситоны можно моделировать как бозоны. Бозе-конденсация способствует образованию в кристалле EuO незатухающих потоков энергии. Время жизни триплетного экситона на порядок выше времени жизни синглетного. Для EuO может быть применена s - l модель косвенного обменного взаимодействия, происходящего между l -спинами локализованных электронов, и s -электроны проводимости при этом будут находиться в возбуждённом состоянии [4]. Это возбуждение взаимодействует также с другими локализованными состояниями.

Обменное взаимодействие обуславливает упорядоченную структуру вещества, что может привести к параллельной ориентации спинов соседних атомов Eu в кристалле. Обменное взаимодействие между электронами магнитных атомов Eu способствует приобретению определённой ориентации магнитными моментами всех атомов [5]. В EuO возникает косвенный обмен между магнитными ионами,

когда их волновые функции не перекрываются и между двумя магнитными располагается один немагнитный ион.

Обменный интеграл косвенного обменного взаимодействия оказывает влияние на осцилляции намагниченности и уменьшается с уменьшением расстояния между магнитными атомами. Осцилляции намагниченности создают магнитное поле. Значение остаточной анизотропии магнитного кристалла EuO зависит от количества кристаллитов в объёме обменного связывания.

Осцилляции намагниченности уменьшают время жизни экситонов в гетероструктурах на базе EuO. Время жизни триплетных экситонов в EuO τ_0 может составлять 10^{-7} с, а осцилляции намагниченности могут его сильно уменьшить.

Время жизни экситонов в гетероструктуре рассчитывается по формуле

$$\tau = \frac{4R}{3\lambda} \tau_0 = \frac{4 \cdot 6 \cdot 10^9}{3 \cdot 0,47 \cdot 10^6} 10^{-7} = 1,7 \cdot 10^9 \text{ с} \quad (1)$$

Длина волны излучения равна

$$\lambda = \frac{2\pi a_0 c}{\nu} \quad (2)$$

Скорость света в среде ν может быть выведена из формул

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{\nu}{c} \quad (3)$$

$$e^2 = \hbar \nu \quad (4)$$

Время жизни экситона связано со скоростью света в вакууме c и среде ν через формулу

$$\tau = \frac{\hbar c}{e^2 \omega} \frac{c^2}{\nu^2} = \frac{\hbar c^3}{e^2 \nu^2 \omega} \quad (5)$$

Это время может быть записано в виде

$$\tau = \frac{4R\nu\tau_0}{3 \cdot 2\pi a_0 c} = \frac{4R\epsilon^2 \tau_0}{3 \cdot 2\pi \hbar a_0 c} \quad (6)$$

Энергия связи и сила осциллятора значительно возрастают при таком времени жизни. Энергия связи экситона в EuO равна $E_i = 1,6 \cdot 10^{-4}$ эВ

Силу осциллятора для экситона, измеряющуюся в электрон-вольтах можно рассчитать по формуле,

$$f_{ex} = \frac{E_i \cdot V_0}{R_{ex}^3} = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-3} = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ эВ}$$

где отношение $\frac{V_0}{R_{ex}^3}$ равно 10^{-3} .

В ходе работы были изучены особенности гетероструктур на базе магнитного полупроводника EuO, для этого использованы модель косвенного обменного взаимодействия, происходящего между спина-

ми локализованных электронов и модель осцилляций намагниченности. Также принято, что в EuO возникает косвенный обмен между магнитными ионами, когда не перекрываются волновые функции и между двумя магнитными располагается один немагнитный ион. Также был произведён расчёт времени жизни экситона и его силы осциллятора по соответствующим формулам.

Формула для времени жизни экситона τ выведена через радиус борковского атома a_0 , заряд электрона e , скорость света в среде v . Время жизни экситона, рассчитанное по формуле (1), равно 1,7 нс. Также учтено, что обменное взаимодействие обуславливает упорядоченную структуру вещества, что может привести к параллельной ориентации спинов соседних атомов Eu в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херман М. Полупроводниковые сверхрешетки: Пер. с англ. М.: Мир, 1989, - 240 с.
2. Физика полупроводниковых наноструктур: учебное пособие / С. И. Борисенко. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. – 115 с.
3. Шик А.Я., Бакуева Л.Г., Мусихин С.Ф., Рыков С.А. Физика низкоразмерных систем – СПб.: Наука, 2001.
4. Нагаев Э.Л. Физика магнитных полупроводников. М.: Наука, 1979. 432 с.
5. Вонсовский С. В. Магнетизм. – Москва «Наука», 1984.

УДК 546.3-126:544.2

^{1,2}А.С. Леньшин, ²К.Б. Ким, ²С.С. Черненко, ²С.И. Нифталиев
¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»;
²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий»

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ

Пористый кремний (por-Si) и композиты на его основе обладают широким спектром уникальных физических свойств, позволяющих использовать эти материалы в устройствах полупроводниковой нано- и оптоэлектроники.

Химическое осаждение коллоидных наночастиц меди на поверхности пористого кремния значительно расширяет сферу применения полученного композитного материала.

Осаждение проводили следующим образом: образцы пористого кремния [1] погружали в раствор сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) на

7 суток (рН раствора – 3-3,5; температура комнатная; освещенность слабая).

Сравнительный анализ размера пор и толщины пористого слоя исходного образца с модифицированным проводили методом сканирующей электронной микроскопии (микроскоп JSM-6380LV с приставкой микроанализа). При включении меди наблюдается искажение формы пор и образование внутри пористого слоя больших полостей, в нижней части изменений практически не наблюдается.

Изменения в фазовом составе пористого слоя исходного por-Si и por-Si с химически осажденной медью оценивали методом рентгеновской эмиссионной спектроскопии USXES.

При химическом осаждении меди наблюдается увеличение содержания фазы кристаллического кремния, но уменьшение содержания фазы окисленного и аморфного кремния (таблица).

По-видимому, покрытие медью пористого слоя способствует замедлению его окисления при взаимодействии с атмосферой.

Таблица 1 – “Фазовый” состав образцов исходного пористого кремния и образцов с осажденной медью

20 нм	“Фазы”, %					
	nc-Si	Si _{lc}	a-Si:H	SiO _x	SiO ₂	Погр.,%
por -Si	19	5	35	28	13	5
por-Si (Cu)	80	13	-	-	7	5

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что химическое осаждение меди на поверхности пористого кремния может успешно применяться для создания композитных материалов с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при поддержке РФФ (№ 22-73-00154 от 28.07.2022 г)

ЛИТЕРАТУРА

1. Кашкаров В.М., Леншин А.С. и др. *Изв. РАН. Серия физическая*, 72, 4 (2008).

УДК 666.64:661.18.05

А.А. Курникова, Р.Н. Румянцев, Д.В. Смирнов, Е.С. Севергина,
А.В. Афинеевский, Т.Н. Борисова
Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)

МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Метанол – является одним из важнейших по значению и масштабам производства органическим продуктом, выпускаемым химической промышленностью. Производство метанола развивается бурными темпами за счет постоянного расширения области применения, от автопрома до химической промышленности [1].

Технологии получения метанола основаны на переработке синтез-газа с использованием медьсодержащих катализаторов [2]. Данные катализаторы позволяют проводить процесс синтеза метанола при температуре 200-300°C и давлении 5-10 МПа [3]. Стоит заметить, что катализаторы синтеза метанола получают методом осаждения, который на сегодняшний день является традиционным и широко используемым. Альтернативой методу осаждения является механохимический синтез.

Традиционный набор характеристик катализаторов и адсорбентов на основе металлов и их оксидов включает: удельную площадь поверхности, пористость и распределение пор по радиусу, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), морфологию поверхности, фазовый состав поверхностных слоев гранулы катализатора [4].

Целью данной работы является изучение процесса формирования структуры катализатора синтеза метанола состава $\text{CuO/ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при механохимическом синтезе из оксидных материалов.

В ходе исследования была синтезирована серия основных компонентов катализатора синтеза метанола из различных оксидов металлов. Для данной задачи были выбраны следующие соединения: ZnO , CuO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в виде порошков с плотностью 0,745, 1,9 и 1,2 $\text{см}^3/\text{г}$, соответственно.

Механохимический синтез проводили в мельнице планетарного типа «Активатор-2SL». Характеристики: скорость вращения центральной оси – 828 об/мин (мин); скорость вращения барабанов – 1242 об/мин; соотношение радиусов (центрального и барабанов) – 1,5; радиус планетарного вращения – 52,5 мм; внутренний радиус барабанов – 35 мм.; объем барабанов – 220 см^3 ; потребляемая мощность – 1,7 кВт. Мелющие тела: малые мелющие тела диаметром 3 мм и мас-

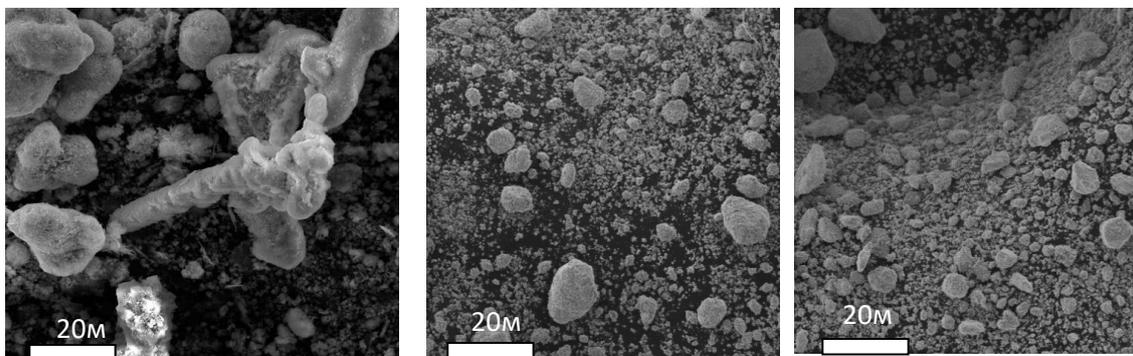
сой 0,499 г; большие мелющие тела диаметром 8 мм и массой 2,713 г. Загрузка в каждом барабане мелющих тел: малые мелющие тела – 90 шт., большие мелющие тела – 90 шт. Масса измельчаемого материала 15 г. Продолжительность обработки каждый раз составляла 3 мин.

В таблице 1 приведен состав синтезированных образцов.

Таблица 1 – Химический состав исследуемых образцов

№ образца	Массовое содержание оксидов, %		
	ZnO, %	CuO, %	γ -Al ₂ O ₃ , %
1	–	–	100
2	–	100	–
3	100	–	–
4	30	70	–
5	–	70	30
6	80	–	20
7	35	55	10

На рис. 1 представлены микрофотографии исследуемых образцов. При сравнении результатов анализа промышленного образца, полученного методом соосаждения и двух опытных образцов, полученных механохимически, при разном ускорении мелющих тел (21,1 г и 58,7г), четко прослеживается влияние метода синтеза на морфологию.



a

б

в

Рисунок 1 – Микрофотографии исследуемых образцов (размер видимой области 157 нм, ускоряющее напряжение 5 кВ) *a* – промышленный образец; *б* – синтезированный механохимически (21,1г); *в* – синтезированный механохимически (58,7г)

В табл. 2 приведены основные данные о структуре и физико-химических свойствах исследуемых оксидных систем.

Таблица 2 – Физико-химические свойства исследуемых образцов

№ образца	Физико-химические свойства образцов при разном ускорении мелющих тел									
	21,1g					58,7g				
	ρ , см ³ /Г	$S_{уд}$, м ² /Г	d_1 , Å	d_2 , Å	ОКР, нм	ρ , см ³ /Г	$S_{уд}$, м ² /Г	d_1 , Å	d_2 , Å	ОКР, нм
1	0,8	280	–	–	Аморф	0,825	295	–	–	Аморф
2	2,06	14,2	2,46	–	20,2	1,88	13	2,52	–	24,5
3	1,86	8,7	–	2,47	36,3	2,05	10,96	–	2,48	29,3
4	2,1	13,9	2,47	2,53	34,8	1,94	11,9	2,47	2,60	38
5	1,27	32,2	2,46	–	39,8	2,05	18,6	2,46	–	8,9
6	1,47	62,5	–	2,47	37,2	1,57	67,8	–	2,47	29,3
7	1,7	16,2	2,47	2,47	30,4	1,78	12,8	2,47	2,60	27,9

ρ – насыпная плотность;
 $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности;
 d_1 – межплоскостное расстояние, отвечающее основному рефлексу за оксид меди;
 d_2 – межплоскостное расстояние, отвечающее основному рефлексу за оксид цинка.

В работе показана принципиальная возможность создания одностадийных методик синтеза оксидных катализаторов состава CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃, максимально близких, по своей структуре и физико-химическим свойствам, к катализаторам процесса синтеза метанола, используемым в промышленности.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Бочкарев В.В., Волгина Т.Н. Катализаторы получения метанола из синтез-газа // Катализаторы и каталитические процессы. – 2011. – № 9. – С. 18-23.
2. Караваяев М.М., Леонов В.Е., Попов И.Г., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола. Химия. – 1984. – 240 с.
3. Румянцев, Р.Н., Батанов, А.А., Ильин, А.А. и др. Исследование свойств CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторов для синтеза метанола // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 56-64.
4. Смирнов Д. В., Прозоров Д. А., Румянцев Р. Н. и др. Формирование структуры CuO/ZnO/ γ -Al₂O₃ катализатора процесса синтеза метанола при механохимическом синтезе // Стекло и керамика. – 2022. – Т.95. – № 1. С. 51-58.

УДК 546, 547, 54.057

^{1,2}Л.И. Лисовская, ^{1,2}С.Е. Ирбаева, ³М. Анисович, ³М. Васильева,

⁴К. Луджик, ^{1,2}М.В. Здоровец, ^{1,2}И.В. Корольков

¹Институт ядерной физики, (г. Алматы, Казахстан);

²Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева
(г. Нур-Султан, Казахстан);

³Республиканское унитарное предприятие «Научно-практический
центр гигиены», (г. Минск, Беларусь);

⁴Department of Physical Chemistry, University of Lodz, (г. Лодзь, Польша)

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОРАНИЛСОДЕРЖАЩИХ ГИДРИНДОНОВ ДЛЯ БОР-НЕЙТРОНЗАХВАТНОЙ ТЕРАПИИ РАКА

Бор-нейтронозахватная терапия (БНЗТ) является перспективным методом лечения различных онкологических заболеваний [1]. Это обусловлено тем, что происходит избирательное уничтожение раковых клеток путем воздействия нейтронов на атомы бора ^{10}B , которые селективно накапливаются в раковой опухоли, не затрагивая при этом здоровую ткань. Следовательно, основной принцип БНЗТ заключается в том, что столкновение нейтронов с изотопами бора приводит к мгновенной ядерной реакции $^{10}\text{B} (n, \alpha)^7\text{Li}$, эффект деления которой ограничен диапазоном около 10 мкм, что соответствует приблизительно размеру одной клетки.

В связи с этим, для практического применения БНЗТ необходимо создание препаратов, содержащих достаточное количество изотопов бора, способных проникать непосредственно в раковые клетки, достигая концентрации изотопа ^{10}B порядка 20-35 мкг/г опухоли, а также обладать относительно низкой токсичностью.

Карборанилсодержащие соединения играют ключевую роль в медицине как потенциальные лекарственные вещества для БНЗТ благодаря тому, что содержат необходимое количество атомов бора, что позволяет достигать желаемой концентрации бора в раковых клетках. В настоящее время известно множество трудов, посвящённых производным карборанов в этой области [2].

Однако, ранее не были изучены биологические свойства карборановых производных гидриндона (1-инданона) в качестве потенциальных препаратов для БНЗТ. Таким образом, открываются новые возможности применения производных гидриндона в медицине.

Целью данного исследования является синтез карборанилсодержащих гидриндонов, их солей, а также оснований Шиффа посредством реакции присоединения различных первичных аминов к полу-

ченным производным гидриндона. Затем определение цитотоксичности синтезированных продуктов в МТТ-тесте и изучение их биологической активности в опухолевых и нормальных тканях мышей.

В ходе реакции бензилиденмалоната и его *m*-нитро- и *n*-диметиламино- производных с *C*-металлическими производными изо-пропил-*o*-карборана были получены исходные вещества для синтеза карборанил содержащих гидриндонов.

Далее под действием уксусной и бромоводородной кислот исходные соединения подверглись циклизации, что привело к образованию 3-(изопропил-*o*-карборанил)-гидриндона. При получении натриевых и калиевых солей гидриндона, установлено, что вещества являются водорастворимыми.

Синтез 3-(изопропил-*o*-карборанил)-гидриндона с морфолином в соотношении 1:1 привел к выделению аммониевой соли. В случае соотношения веществ 3-(изопропил-*o*-карборанил)-гидриндон / морфолин 1:2 происходит образование аммониевой соли енамина.

При взаимодействии карборанилсодержащих производных гидриндона с бутиламино, метиламино и циклогексиламино 1:1 реакция протекает региоспецифично с практически количественным выходом оснований Шиффа.

Анализ полученных результатов показал, что синтезированные соединения способны селективно накапливаться в опухолевых клетках (A549, HepG2, MCF7), в сравнении с нормальными фибробластами линии ЭФМ. Концентрация в опухолях (Карцинома Эрлиха), привитых мышам составила более 30 мгк/г.

Условие для эффективной терапии рака, при котором биораспределение карборанилсодержащих соединений в системе «нормальная ткань: опухоль» не должно быть меньше 1:3 выполняется, в сравнении с близлежащей к опухоли мышечной тканью.

Эффективность препаратов для БНЗТ существенно улучшается за счет целевой доставки борсодержащих соединений в опухолевые клетки. Один из способов осуществления этой задачи основан на иммобилизации полученных препаратов на магнитные наночастицы и дальнейшем использовании магнитного поля в качестве источника направления.

Наночастицы Fe_3O_4 , средний размер которых составлял 27 нм по данным SEM, функционализировали силаном, а затем формировали полиэлектролитный слой для дальнейшей иммобилизации карборанилсодержащих гидриндонов.

Таким образом, получали наночастицы Fe_3O_4 -TMSPM-РАА/PALAm-Gd-РАА/PALAm-карборан, средний размер которых

после всех стадий модификации составляет 33 нм в соответствии с SEM, а гидродинамический радиус составляет 110 нм (DLS). Эффект цитотоксичности оценивали на различных клеточных линиях: VxPC-3, PC-3 MCF-7, HepG2 и L929, фибробластах кожи человека.

Полученные результаты показали, что наиболее токсичным данное соединение оказалось для клеток рака поджелудочной железы VxPC3 (IC50 22,23 мкг/мл). Цитотоксичность Fe₃O₄-TMSPM-РАА/PALAm-Gd-РАА/PALAm-карборан на HepG2 и фибробластах кожи человека является низкой даже при концентрации 1 мг/мл 72,5% и 90,2% соответственно, IC50 не может быть рассчитан для этих клеточных линий [3].

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что синтезированные в рамках данного исследования карборанилсодержащие гидридоны и наночастицы Fe₃O₄-TMSPM-РАА/PALAm-Gd-РАА/PALAm-карборан являются перспективными препаратами для БНЗТ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке
Комитета науки Министерства науки и высшего образования
Республики Казахстан (грант № AP09057934)*

ЛИТЕРАТУРА

1. Dymova M.A. et al. Boron neutron capture therapy: Current status and future perspectives // Cancer Communications. – 2020. – Vol. 40, № 9. – P. 406–421.
2. Valliant J.F. et.al. The medical chemistry of carboranes // Coordination Chemistry Reviews. – 2002. – Vol. 232. – P. 173-230.
3. Korolkov I.V. et al. Boron and gadolinium loaded Fe₃O₄ nanocarriers for potential application in neutron capture therapy // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22, № 16.

А.С. Леньшин^{1,2}, Я.А. Пешков¹, О.В. Черноусова²,
С.В. Канныкин¹, М.В. Гречкина¹, Б.Л. Агапов¹

¹Воронежский государственный университет (г. Воронеж, Россия);

²Воронежский государственный университет инженерных технологий
(г. Воронеж, Россия)

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТРАВЛЕНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Применение пористого кремния (PSi) хорошо зарекомендовало себя в устройствах фотоники, биосенсорах и наномедицине. Тем не менее, в последнее время, особое внимание привлекло использование PSi в качестве буферного слоя для роста тонких пленок различных материалов, от металлов до полупроводников $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$. Основным преимуществом PSi является возможность управления морфологии его поверхности. Тонкая настройка пористости (P), шероховатости, размера пор и т.д. позволяет использовать PSi в качестве подложки, уменьшающей механические напряжения и улучшающей адгезию. Более того, буферный слой из PSi позволяет выращивать на кремнии эпитаксиальные тонкие пленки материалов с высоким несоответствием постоянных решетки. Одним из видов дизайна регулируемой пористой подложки является многослойная наноструктура, имеющая несколько чередующихся пористых слоев с различной P в каждом слое. В данной работе представлено влияние технологических режимов на морфологию поверхности многослойного PSi.

Образцы PSi были получены электрохимическим травлением (ЭХТ) пластин монокристаллического кремния. Многослойный PSi с разными значениями P получался изменением плотности тока (j) электрохимического анодирования. Время травления (t) для всех образцов было одинаково (таблица 1). Режим травления подбирался таким образом, чтобы средняя плотность тока ЭХТ была равна 35 mA/cm^2 . Для оценки показателя P поверхности была использована рентгеновская рефлектометрия (XRR). XRR основана на зависимости положения критического угла полного внешнего отражения от электронной плотности среды [1]. Знание критического угла PSi (θ_{c-PS}) и кристаллической кремниевой подложки (θ_{c-Si}) позволяет вычислить пористость из соотношения: $P(\%) = [1 - (\theta_{c-PS}/\theta_{c-Si})^2] \cdot 100$. Морфология поверхности изучалась атомной силовой (AFM) и сканирующей электронной (SEM) микроскопиями. Обработка изображений и анализ данных проводился в программах Gwyddion и ImageJ.

Таблица 1 – Параметры режимов получения многослойного PSi и результаты исследований морфологии поверхности

№	Тип Si, $\Omega \cdot \text{cm}$	j , mA/cm^2	t , min	P , %	z , nm	σ , nm	d , nm
261	КЭФ, 0.2	35	4	25	9	3.2	210
262	КЭФ, 0.2	20/50	2/2	65/23	17	3.5	210
264	КЭФ, 0.2	20/30/40/50	1/1/1/1	55/27	19	3.2	245

Анализ XRR-профилей PSi показал, что пористость однослойного образца №261 равна 25%. Замена режима травления на двухстадийный с ростом плотности тока от 20 до 50 mA/cm^2 в образце №262 привела к образованию дополнительного поверхностного пористого слоя с P около 65%. В то же время P глубинного слоя близка к P однослойного образца и равна 23%. Увеличение количества стадий травления до четырех у №263 также привело к образованию двухслойной структуры.

Поверхностный слой имеет пористость 55%, что значительно меньше, чем у двухстадийного образца, а пористость глубинного слоя оказалась около 27% и почти не отличается от пористости глубинных слоёв предыдущих образцов. AFM изображения PSi демонстрируют, что у однослойного образца образуются частицы кремния со средним размером (z) около 9 nm. При этом, смена на многостадийный режим травления приводит к существенному увеличению размера частиц до 17-19 nm. Однако среднеквадратичная шероховатость (σ) почти не меняется. Средний диаметр пор (d) на поверхности PSi оценивался из анализа данных SEM изображений. Однослойный и двухстадийный образцы имеют одинаковый средний диаметр пор около 210 nm. Увеличение количества стадий травления у №264 приводит к росту d до 245 nm.

Результаты нашей работы показывают, как изменяя режимы травления можно тонко настраивать морфологию поверхностного слоя многослойного PSi, сохраняя параметры глубинного пористого слоя.

*Работа выполнена при поддержке гранта
Российского научного фонда 19-72-10007*

ЛИТЕРАТУРА

1. Buttard D. X-ray reflectivity investigation of thin p-type porous silicon layers / D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, F. Rieutord // Solid State Commun. – 1998. – 1, 10. – P. 1–5.

Е.С. Севергина, А.А. Курникова, Р.Н. Румянцев, Т.Ю. Осадчая,
Т.Н. Борисова, А.В. Афинеевский
Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

В химической промышленности метанол используется в производстве формальдегида, ароматических соединений, этилена, уксусной кислоты и других химических продуктов [1].

В промышленности метанол производят из синтез-газа ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{CO}$), для получения которого, в основном, используется природный газ. Сам процесс синтеза метанола проводят при температуре 200-300 °С и давлении 5-10 МПа на $\text{CuO}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах [2,3]. На российских предприятиях, выпускающих метанол широко использовались катализаторы следующих фирм: «Johnson Matthey» (Великобритания), «Haldor Topsoe» (Дания), «Clariant» (Германия), которые на сегодняшний день являются ведущими фирмами-производителями катализаторов синтеза метанола. В связи с этим импортзамещение и развитие собственного производства катализаторов для синтеза метанола имеют стратегическое значение, как для химической промышленности России, так и для ее экономики.

Важную роль в катализе играют адсорбционные свойства используемых катализаторов и активные центры поверхности.

В работе изучены адсорбционные свойства катализатора ММ с помощью методов термопрограммированной десорбции (ТПД) CO_2 и комплекса синхронного термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрией. В таблице 1 приведен элементный состав исследуемого катализатора.

Таблица 1 – Элементный состав катализатора синтеза метанола

Элемент Содержание, %	Cu	Zn	O	Al
ММ	55.39	21.96	19.75	2.90

На рис.1 представлены термосорбционные спектры CO_2 , обработкой которых получены данные по значениям энергии активации и произведен расчет количества основных центров. Установлено, что температурные максимумы, снятые при разных скоростях нагрева спектров, располагаются: $T_1(10^\circ\text{C}/\text{мин}) = 75^\circ\text{C}$, $T_2(15^\circ\text{C}/\text{мин}) = 80^\circ\text{C}$, $T_3(20^\circ\text{C}/\text{мин}) = 82^\circ\text{C}$, $T_4(25^\circ\text{C}/\text{мин}) = 84^\circ\text{C}$, $T_5(30^\circ\text{C}/\text{мин}) = 89^\circ\text{C}$.

Используя координаты Киссенджера, получили линейную зависимость. Тангенс угла наклона данной кривой позволил рассчитать энергию активации процесса адсорбции диоксида углерода, которая составила 80,38 кДж/моль.

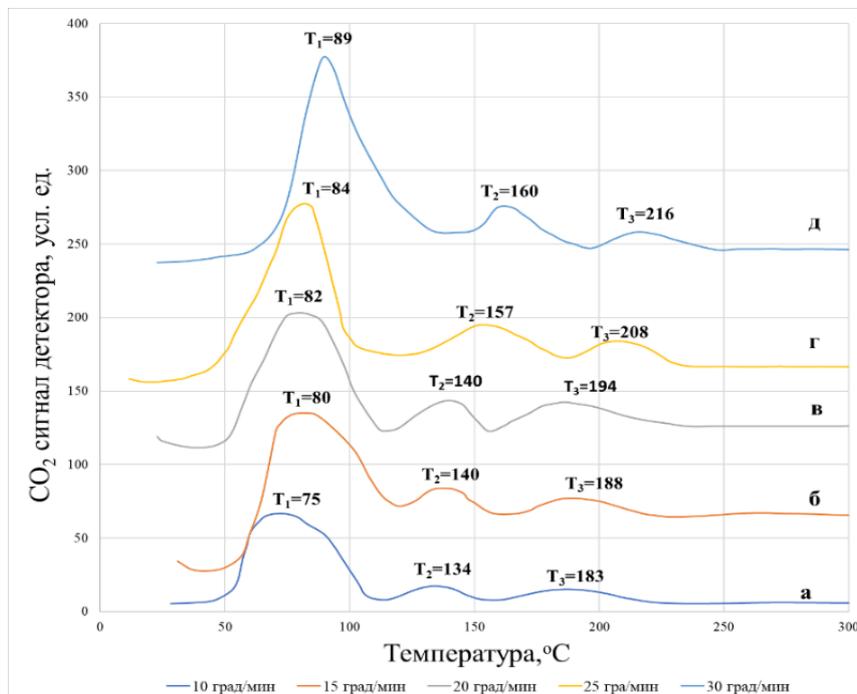


Рисунок 1 – Термосорбционные спектры CO₂ на катализаторе ММ, снятые со скоростью нагрева материала а) 10 °С/мин, б) 15 °С/мин, в) 20 °С/мин, г) 25 °С/мин, д) 30 °С/мин

Величина общей основности (табл.2) при разных скоростях нагрева для меняются незначительно и лежит в пределах $1,5 \cdot 10^{18}$ ед/м².

Таблица 2 – Содержание основных центров на поверхности катализатора ММ

Скорость нагрева β , °С/мин	Общая основность, соответствующая $\sum N_{(i-j)} 10^{-18}$, ед/м ²
10	1,521
15	1,481
20	1,640
25	1,593
30	1,618

Экспериментальные данные, представленные в таблице 3, позволяют утверждать, что на поверхности катализатора присутствуют как молекулярные, слабосвязанные формы водорода, так и атомарные ионизированные - прочносвязанные, с температурами десорбции до 450 °С [4].

**Таблица 3 – Материальный баланс каталитических систем,
насыщенных водородом**

Компоненты каталитической системы	Молекулярные массы компонентов каталитической системы, а.е.м.	Количество компонентов каталитической системы, мг
		ММ
H ₂	1	$5.36 \cdot 10^{-7}$
	2	$2.87 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O	8	$1 \cdot 10^{-4}$
	16	$1.95 \cdot 10^{-1}$
	17	3.991
	18	17.336
	19	$1.7 \cdot 10^{-2}$
	20	$5.25 \cdot 10^{-2}$
	32	$4.27 \cdot 10^{-1}$
O ₂	33	$4.2 \cdot 10^{-4}$
	34	$2.1 \cdot 10^{-3}$
Катализатор		23.88
Итого		45.9

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда
№21-73-10210, <https://rscf.ru/project/21-73-10210/>*

ЛИТЕРАТУРА

1. Zangeneh F.T., Sahebdehfar S., Ravanchi M.T. Conversion of carbon dioxide to valuable petrochemicals: An approach to clean development mechanism // Journal of Natural Gas Chemistry. – 2011. – V. 20. – N 3. – P. 219-231
2. Караваев М. М., Леонов В. Е., Попов И. Г., Шепелев Е. Т. Технология синтетического метанола. Химия. – 1984. – 240 с.
3. Румянцев, Р. Н., Батанов, А. А., Ильин, А. А. и др. Исследование свойств CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторов для синтеза метанола // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2021. – Т. 64. – Вып. 10. – С. 56-64
4. Smirnov D. V., Rumyantsev R. N., Prozorov D. A. и др. Content and forms of adsorbed hydrogen on methanol synthesis catalysts CuO/ZnO/Al₂O₃ // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2022. – Т. 65. – Вып. 8. – С. 102-110.

L. Sh. Abbasova
 Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education
 Republic of Azerbaijan (Sumgayit city, Azerbaijan)

KINETIC CURVES OF THE COPOLYMERS OF ALLYL SALICYLATE WITH METHYL METHACRYLATE

The main goal of the presented work is to obtain plasticized polymethyl methacrylate by co-polymerization of methyl methacrylate (MMA) with a plasticizing co-monomer, the allyl ester of salicylic acid (AllSA) was used as a plasticizing co-monomer. At this time, one of the important conditions for using allylsalicylate ether is that the new elementary structural unit included in the macromolecular chain does not adversely affect the basic physical-chemical and mechanical properties of the polymer [1].

From this point of view, the study of co-polymerization reactions of allyl and vinyl ethers of acetylsalicylic acid with other vinyl monomers is of great interest. The study of this type of reactions is not only of practical importance, but also theoretically important. Thus, the study of the relative activity of monomers with functional groups during co-polymerization reveals its effect on the order of placement in the macromolecule and the required operational properties, enabling the purposeful acquisition of polymer materials with the necessary set of properties [2].

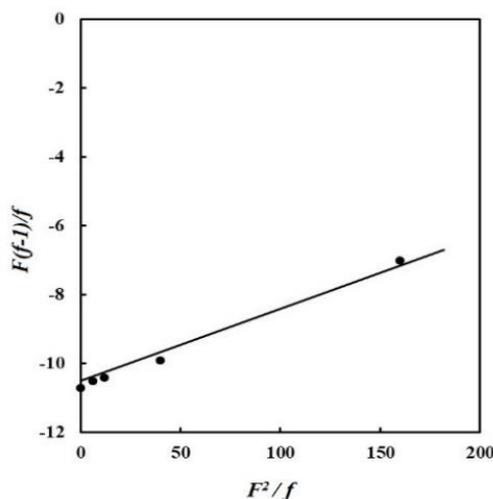


Figure 1 – Dependence of $F(f-1)/f$ and F^2/f to determine copolymerization constants for AllSt and methyl methacrylate system

Methyl methacrylate co-polymers containing the elemental member of allyl ester of salicylic acid in different proportions were synthesized, and the kinetic parameters of the co-polymerization reactions were studied - the values of the relative activity constants of the monomers ($r_1=0.01$ and

$r_2=10.5$), the co-polymerization constants were determined graphically by the Feyneman-Rass equation done (fig. 1).

Microstructure parameters of copolymers were calculated based on copolymerization constants. Table 1 shows the dependence of the copolymer composition on the composition of the initial monomer mixture in the copolymerization reaction of the allyl ether of salicylic acid ($[M_1]$) with methyl methacrylate ($[M_2]$).

Table 1 – The relative amount of monomers, the manganese content of the copolymers, the values of the copolymerization constants, and the microstructure parameters of the copolymers in the AIIISA (M_1) and MMA (M_2) copolymerization reactions, (solvent-methylethylketone, in mass, $T=75-80^\circ\text{C}$, initiator-BP-0.2%, reaction time -4 hours)

The initial monomer mixture		Yield %	The amount of monomer in the copolymer mol%		r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$	Microstructure of copolymers		
M_1	M_2		m_1	m_2				L_{M_1}	L_{M_2}	R
10	90	10.7	1.088	98.912				1.002	94.5	2.073
25	75	8.5	3.007	96.994				1.004	32.5	33.504
50	50	6.6	8.089	91.912	0.01	10.5	0.105	1.01	11.5	15.988
75	25	5.8	18.633	81.367				1.03	4.2	36.167
90	10	4.1	33.467	66.534				1.09	2.112	62.461

L_{M_1} - Average length of microblocks composed of mangas m_1

L_{M_2} - Average length of microblocks composed of mangas m_2

R-Harvord's constant is the number of blocks of identical manga per - 100 manga. As can be seen from the table, the relative activity of methyl methacrylate monomer (M_2) during the co-polymerization of the mentioned monomers is significantly higher.

REFERENCES

1. Munoz-Banilla, A. Polimerik materials with antimicrobial activity / A. Munoz-Banilla, M. Fernandez-Garcia // Progress Polymer. Sci. – 2012. – V. 37. – P. 281–339.
2. Брель, А.К. Синтез, кинетика и механизм реакции алкилирования салицилата калия аллилбромидом / А.К. Брель, С.В. Лисина, Е.А. Василькова, А.О. Литинский, В.В. Камнев // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30. – № 5, – С. 60–63.

F.A. Mustafayeva, N.T. Kakhramanov
Institute of Polymer Materials of Ministry of Science and Education
Republic of Azerbaijan (Sumgayit city, Azerbaijan)

**INVESTIGATION OF THE MELT FLOW INDEX
AND EFFECTIVE VISCOSITY OF COMPOSITES BASED
ON TITANIUM DIOXIDE AND A MIXTURE OF LOW
AND HIGH DENSITY POLYETHYLENE**

As the fields of application of polymers expand and the requirements for their quality become more stringent, more and more attention is paid to the development of polymer composite materials. In order to obtain new polymeric materials and expand their range, research on the preparation and study of the properties of polymer mixtures based on already known large-tonnage polymers is promising [1, 2]. Blending provides a complete set of material properties, with the potential to combine the attractive qualities of each blend component in the final product, improving processability and properties.

In the processing of polymers, it is necessary first of all to control the melt flow rate, especially in injection molding. The melt flow index is a conditional value that characterizes the behavior of a thermoplastic polymer in a viscous-flowing state during its processing into products, and the determining parameter for choosing a thermoplastic processing method. In this regard, it was of interest to study the effect of titanium dioxide on the melt flow index and effective viscosity of the composites based on the polyethylene blend.

In this paper, the influence of titanium dioxide amount (0.2, 0.5, 1.0, and 2.0 wt %) on the melt flow index and the effective viscosity of a composite based on low density polyethylene (LDPE) and high density polyethylene (HDPE) mixture are considered.

Composite materials based on a mixture of polyethylenes LDPE/HDPE (50/50) and with different concentrations of titanium dioxide were obtained on laboratory rollers at a temperature of 150–170°C within 8–10 minutes. Further, at a pressing temperature of 170°C, plates were molded from which the corresponding samples were cut out for testing.

The rheological properties of the melt of polymeric materials were measured on a CEAST MF50 capillary rheometer (INSTRON, Italy) (Figure 1). The melt flow index (MFI) of polymeric materials was determined at a temperature of 190°C and a 5 kg load. The effective viscosity was measured at four temperatures (190, 210, 230 and 250°C) and two loads (3.8 and 21.6 kg).



Figure 1 – CEAST MF50 Melt Flow Tester rheology device of Instron company

Analyzing the data presented in Figure-2, it can be established that, regardless of the amount loaded, titanium dioxide contributes to a certain increase in the MFI of composites based on a mixture of LDPE/HDPE.

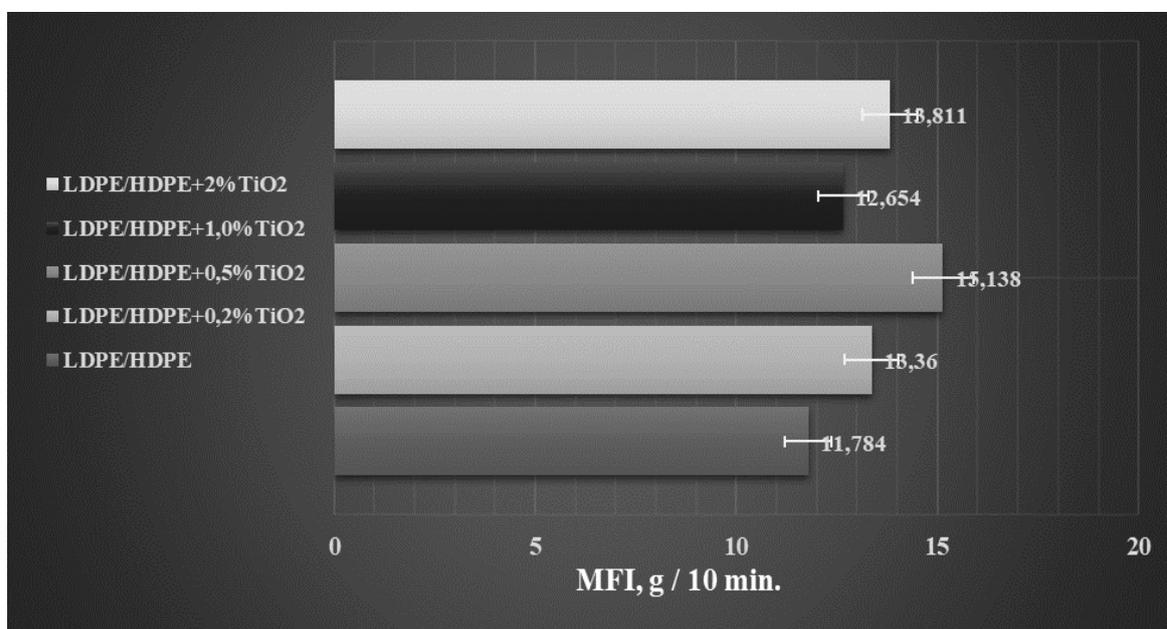


Figure 2 – Effect of titanium dioxide amount on melt flow index of composites based on LDPE/HDPE blend

Since 1.0 wt % TiO₂ is the most optimal amount which simultaneously improves both the ultimate tensile stress and elongation at break, it is

in this quantity that the value of the effective viscosity at different temperatures and shear stresses was determined (Table 1).

As can be seen from the table, in contrast to the polyethylene mixture, the composite containing titanium dioxide has a lower effective viscosity index at the studied temperatures and shear stresses.

Table 1 – Effect of titanium dioxide and temperature on effective viscosity of composites based on LDPE/HDPE blend

The formulation of the polymer composite, wt. %	Temperature	Shear stress ($\lg \tau$)	Effective viscosity ($\lg \eta$)
LDPE/HDPE	190°C	3.77	3.36
	210°C	3.77	3.07
	230°C	3.77	2.94
	250°C	3.77	2.72
	190°C	4.52	2.88
	210°C	4.52	2.66
	230°C	4.52	2.49
	250°C	4.52	2.21
LDPE/HDPE+1.0 % TiO ₂	190°C	3.77	3.16
	210°C	3.77	3.05
	230°C	3.77	2.79
	250°C	3.77	2.51
	190°C	4.52	2.75
	210°C	4.52	2.58
	230°C	4.52	2.36
	250°C	4.52	2.25

REFERENCES:

1. Лавров, Н.А. Полимерные смеси на основе поливинилхлорида (обзор) / Н.А. Лавров, Е.В. Белухичев // Пластические массы. – 2020. –№ 3-4. –С. 55-59. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-3-4-55-59>
2. Несовместимые полимерные смеси и композиционные материалы на их основе / Ю.Н. Кахраманлы. –Баку: «ЭЛМ», 2013. –152 с.

MECHANICAL CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE REINFORCED WITH WASTE HAZELNUT SHELL

Hazelnut is the fruit of the common hazel (*Coryllus avellana* L.) bushes. The biggest producers worldwide are Turkey, representing 72% of overall production in 2020/2021, USA, Azerbaijan and Italy [1].

The nut industry produces a large number of by-products. Hazelnut shells, in our region, are only used for combustion. In this regard, one of the highest priority tasks in the field of materials science is the use of hazelnut shell waste as a potential low-cost reinforcing filler for composite materials [2]. In the present study, the possibility of developing a composite based on polypropylene reinforced with hazelnut shell powder and conducting its mechanical characteristics is investigated.

In the present investigation, polypropylene (PP) supplied by SOCAR Polymer LLC (Sumgayit, Azerbaijan) is used as the polymer matrix material. Hazelnut shell (HS) powder was provided by Azhazelnut LLC (Gusarchay, Khachmaz region, Azerbaijan). The chemical composition of the hazelnut shell consists of lignin (30.2%), cellulose (28.9%), hemicellulose (11.3%), tannins (18.2%) and proteins (6.7%).

It can be observed from Figure 1 that average particle size of walnut shell powder is around 98-280 μm . The concentration of hazelnut shells in the composites varied from 1 to 20 wt.%.

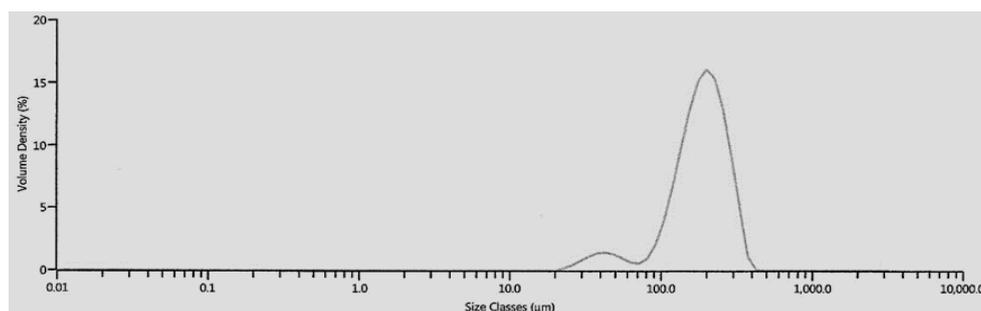


Figure 1 – Particle size distribution of hazelnut shell powder.

The schematic representation of preparation of polymer composite samples based on PP and hazelnut shells is shown in Figure 2. The effect of the concentration of this filler on the mechanical properties of polypropylene is being studied by conducting various characterization tests under controlled laboratory conditions. A study was made of the change in tensile strength of PP-HS composites with different filler content. It can be

said that with the loading of filler particles to polymer matrix, the composite gradually weakens when stretched [3].

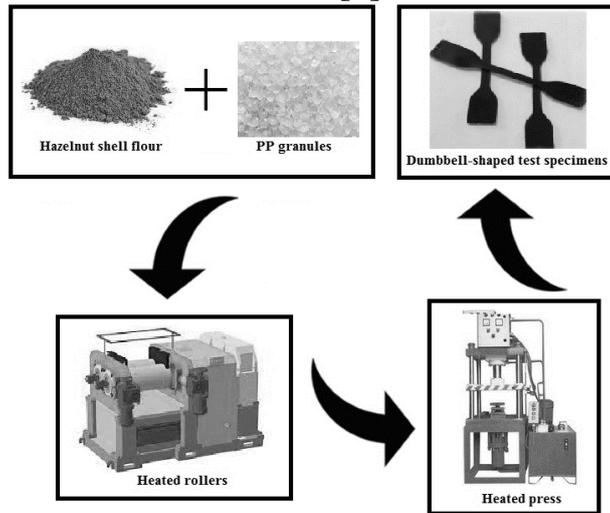


Figure 2 – Schematic representation of HS+PP composite samples preparation

The test results showed that as the filler content in the composite was increased to 10 wt.%, a decrease in the tensile strength was observed. And at 15 wt.% filler loading, a noticeable improvement in tensile strength of the samples by 5% was observed. At 20 wt.% filler loading, the value of this indicator again decreased. HS caused a reduction in elongation at break of the polymer matrix. This is due to the absence of a strong interaction between HS and the matrix, which indicates poor adhesion at the particle-polymer interface [2].

The investigation results showed that presence of natural filler particles in the composite had a noticeable effect on the mechanical properties of the polymer composite materials based on PP+HS. In summary, the results of this study demonstrate that the fabrication of PP-based composites using HS represents potential for its practical use in several industrial applications.

REFERENCES

1. Nuts & Dried Fruits Statistical Yearbook, 2021/2022.
2. Aliotta L. Analysis, development, and scaling-up of poly(lactic acid) (PLA) biocomposites with hazelnuts shell powder (HSP) / L. Aliotta, A. Vannozzi, D. Bonacchi, M.B. Coltelli, A. Lazzeri // *Polymers (Basel)*. – 2021. – vol. 13, no.23. – P. 4080.
3. Zhang S.Y., Fei B.H., Yu Y., Cheng H.T., Wang C.G. Effect of the amount of lignin on tensile properties of single wood fibers / S.Y. Zhang, B.H. Fei, Y. Yu, H.T. Cheng, C.G. Wang // *Forest Science and Practice*. – 2013. – vol. 15. – P. 56-60.

¹В.А. Брыксина, ²Н.А. Курьято, ²Л.Г. Князева, ¹Л.Д. Родионова
¹ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»;
²ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования
техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»
(г. Тамбов, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ МАСЛЯНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

Сталь является универсальным строительным материалом, широко используемым во многих областях. Однако стальные металлоконструкции могут быть повреждены различными механическими, структурными или химическими факторами, из которых коррозия является наиболее распространенной. Коррозия вызывает структурные повреждения оборудования и деталей из металлов и сплавов на строительных предприятиях, в нефтехимической переработке, добыче руды, производстве удобрений, производстве энергии и других промышленных объектах, что приводит к перебоям в потоках, утечкам токсичных веществ и остановкам заводов, простоям производства и значительным расходам на ремонт [1].

Исходя из этого коррозия металлов представляет огромную экономическую и промышленную проблему, требующую постоянных исследований для ее потенциальных решений. Для снижения коррозии стальных конструкций, необходимо использовать вещества, замедляющие коррозии – ингибиторы. В данной работе исследовали защитную эффективность композиций на основе трансформаторного масла с добавлением парафина в концентрациях 1–10 масс. % по отношению к стали.

Методика эксперимента

Для приготовления состава, масло нагревали до 70 °С, чтобы растворить парафин, далее его охлаждали до температуры среды. Для нанесения покрытия для гравиметрических испытаний образцы опускали в ванну консервации на 10 сек., после чего оставляли на воздухе в подвешенном вертикальном положении на 1 сутки для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки [2]. Коррозионные испытания проводили в 0,5 М растворе NaCl (ГОСТ 9.042-75). Скорость коррозии рассчитывали по потере массы образцов в процессе эксперимента. Поляризационные измерения проводили с использованием потенциостата IPC-Pro MF в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 0,66 мВ/с в

электрохимической ячейке, масляное покрытие на электродах выдерживали в течении 15 минут.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 приведены полученные поляризационные кривые в 0,5 М NaCl на стали марки Ст3.

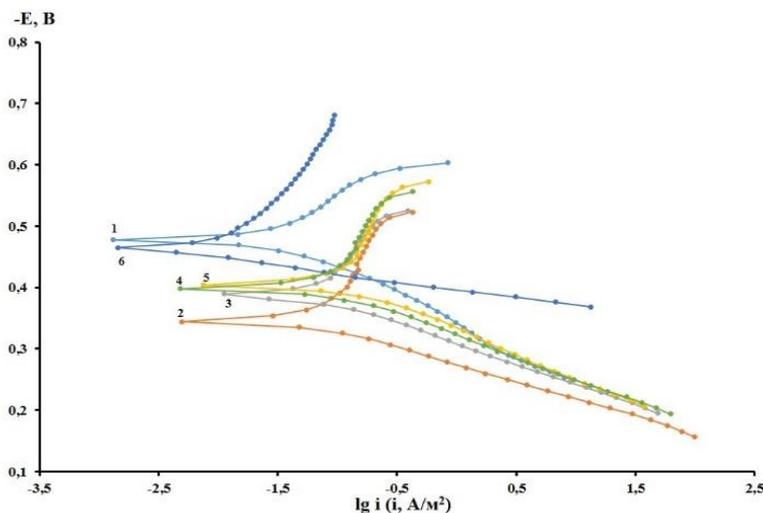


Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали, покрытой защитными составами: 1 – Покрытие отсутствует; 2 – Трансформаторное масло, 3 – 6 Трансформаторное масло с добавлением парафина 1-10 масс. %

Как видно из таблицы 1, стационарный потенциал стального образца $\approx 0,477$ В, а ток коррозии $\approx 0,028$ А/м². Снижение тока коррозии наблюдается лишь при нанесении пленки 10 % парафина в трансформаторном масле, что может объясняться тем, что с ростом концентрации парафина сокращается время формирования покрытия и образующееся покрытие имеет большую толщину h (таблица 2). Защитное действие данного состава составляет порядка 65 %. Также можно отметить торможение как катодного, так и анодного процессов.

Таблица 1 - Результаты электрохимических испытаний композиций на масляной основе

Покрытие	$-E_{кор}$, В	$i_{кор}$, А/м ²	b_a , В	b_k , В	Z, %
Без покрытия	0,477	0,0280	0,079	0,116	-
Трансформаторное масло	0,35	0,0649	0,061	0,157	C*
1% парафина в трансформаторном масле	0,393	0,0749	0,06	0,15	C*
3% парафина в трансформаторном масле	0,412	0,0749	0,067	0,193	C*
5% парафина в трансформаторном масле	0,415	0,1000	0,074	0,304	C*
10% парафина в трансформаторном масле	0,459	0,0097	0,025	0,0173	≈ 65

C* – стимулирование коррозии

Из результатов весовых испытаний (таблица 2) видно, что покрытие из одного лишь масла не эффективно использовать для защиты стали, но с добавлением парафина наблюдается рост защитной эффективности. Наибольшим защитным действием обладает состав, содержащий 10% парафина ≈ 62 %.

Таблица 2 – Результаты гравиметрических испытаний стальных образцов в 0,5 М NaCl и толщин покрытия

Покрытие	h, мкм	K, (г/м ² ·ч)	Z, %
Без покрытия	-	0,089	-
Трансформаторное масло	-	0,0734	17,5
1% парафина в трансформаторном масле	$\approx 21,8$	0,0639	28,2
3% парафина в трансформаторном масле	$\approx 83,7$	0,0536	39,8
5% парафина в трансформаторном масле	≈ 105	0,0467	47,5
10% парафина в трансформаторном масле	≈ 332	0,0332	62,7

Некоторые расхождения в значениях, полученных гравиметрическим и электрохимическим методами, объясняются разной продолжительностью испытаний: в первом случае время экспозиции составило 15 минут, во втором – 14 суток и разными условиями формирования покрытий.

С ростом концентрации парафина в трансформаторном масле от 1 до 10 масс. % защитная эффективность покрытия возрастает на 34,5 %.

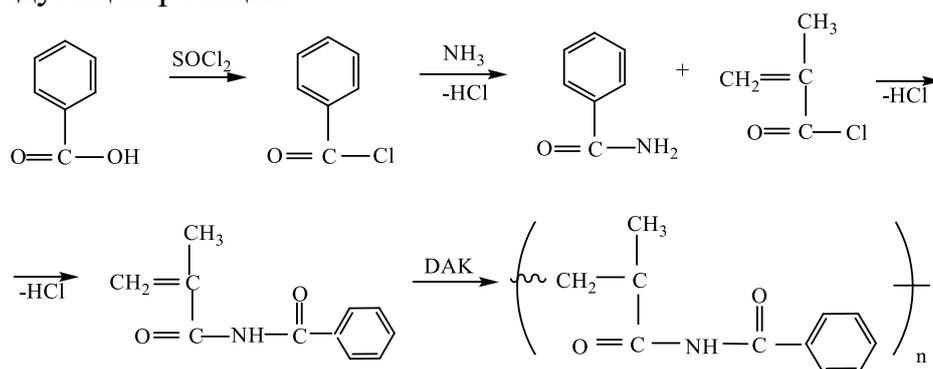
ЛИТЕРАТУРА

1. Aslam R., Mobin M., Zehra S., Aslam J. A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments // *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 364. Pp. 119992.
2. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Kur'yato N.A. Protective efficiency of oil compositions with Cortec VpCI-368D // *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. 2021. Vol. 10. N. 2. Pp. 551-561.

**СИНТЕЗ И РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
БЕНЗАМИДМЕТАКРИЛАТА**

В последнее время метакрилатные полимеры находят широкое распространение для создания биоцидных и дезинфицирующих средств, флокулянтов, а также композиционных материалов, поверхность которых обладает бактерицидной и фунгицидной активностью [1, 2]. Цель данной работы заключалась в разработке метода синтеза нового бензамидметакрилатного (БМА) мономера и исследовании его радикальной полимеризации с целью создания нового антимикробного материала для медицинских препаратов.

Синтез мономера и радикальная полимеризация осуществлялись по следующей реакции.



Полимеризацию проводили в бензольном растворе, а также в массе в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Концентрация мономера и инициатора составляла соответственно 1 моль/л и 0,3 % (к мономеру).

Полученный полимер в виде белого порошка. Хорошо растворяется в ароматических и хлорированных углеводородах. Характеристическую вязкость определяли в бензоле в вискозиметре Уббелюде, которая составляла 0,82 дл·г⁻¹.

Ик-спектры полимера записаны на приборе АЛЬФА ИК Фурье (Bruker, Германия), спектры ЯМР ¹H получены на спектрометре Bruker AFR-300 в CDCl₃, химические сдвиги определены относительно тетраметилсилана. Чистота синтезированного мономера контролировалась методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) и составила 98,5%. Элементный анализ C₁₁O₂H₁₁N, вычислен %, C=73,3;

H=6,11; N=7,77; найден % C=73,1; H=6,11; N=7,76. Выход (166 гр) 95%, т. кип 110-112°C (3 мм рт.ст.) $n_D^{20}=1.510$, $d_4^{20}=1.030$

В ИК-спектре полученного мономера бензамидметакрилата (БМА) и его радикальной полимеризации наблюдаются полосы поглощения 1710 см^{-1} и 1640 см^{-1} относящиеся к колебаниям $>C=O$ и $>C=C<$ соответственно, ИК-спектры БМА наряду с указанными полосами поглощения, содержат полосы при 960 и 2970 см^{-1} характерные для CH_2-C фрагмента и CH_3 группы соответственно. В ИК спектре БМА имеются полосы поглощения 1500 и 1600 см^{-1} колебания фенольного кольца. При сопоставлении ИК-спектров мономера и полученного полимера на основе бензамидметакрилата выявлено, что полосы поглощения 1640 см^{-1} исчезают, а для остальных групп остаются незатронутыми в макроцепи.

Исследование бактерицидной активности синтезированного полимера показало, что этот полимер весьма активен и обладает биоцидным действием по отношению к грамположительным (*St. aureus*) и грамотрицательным (*E.coli*) микроорганизмам.

Бактерицидные и фунгицидные свойства полимера: *E.coli*-1,8; *St.aureus*-0,9; *C.albicans*-0,9

Таким образом, в данной работе описан синтез представителя нового мономера и полученного на его основе полимера, а также доказано их строение. Этот полимер можно использовать в различных областях, в частности, как биоцидный препарат, носитель лекарственных форм в медицине, а также он является оптически прозрачным материалом и может быть использован в оптике.

По результатам биологических испытаний синтезированного полимера обладающие противомикробной активностью, что дает основание рекомендовать этого полимера дальнейшего изучения областей и эффективного использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li, G. Study of pyridinium-type functional polymers. III. Preparation and characterization of insoluble pyridinium-type polymers / G. Li, Shen, J. and Zhu, Y.A // Journal of Applied Polymer Science – 2000. – vol. 78, – no. 3. – pp. 668–675.
2. Gong, W. Nonleaching antimicrobial poly (vinyl alcohol) polyhexamethylene guanidine hydrochloride hydrogels reinforced by hydrogen bond / W.Gong, D.Wei, S.Zhang, Y.Jiang, J.Ye, A.Zheng, Y.Guan // Polym Adv Technol. – 2020. – P. 1–9.

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КАЧЕСТВА
ХИРАЛЬНОГО МОДИФИКАТОРА НА ОСНОВЕ РАЗНОСТИ
 $E_{Red/Ox}$ ЕГО ЭНАНТИОМЕРОВ**

Важным условием достижения наилучшего качества анализа энантиомерных препаратов с помощью энантиоселективных сенсоров, являются хиральные модификаторы. Строение модификатора имеет важное значение для обеспечения наилучшей селективности. В настоящее время выбор хирального модификатора происходит методом перебора, что занимает достаточно много времени. Нами предложен теоретический метод оценки качества хирального модификатора, используемого для создания энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров [1-3]. Метод основан на вычислении разности окислительно-восстановительных потенциалов между комплексами энантиомеров:

$$\Delta E_{Red/Ox}(R/S) = E_{Red/Ox}(R_{Analit} * R_{Mod}) - E_{Red/Ox}(S_{Analit} * R_{Mod})$$

используя, ранее обоснованные полуэмпирические квантово-химические приближения, обладающие достаточной точностью [4, 5].

Оценка разности потенциалов была рассчитана на примере R и S энантиомеров Alprenolol, Clopidogrel, Cys, Glu, Нур, Ile, Leu, Levomecetin, Met, Naproxen, Ofloxacin, Penicilamin, Propranolol, Trp и Tyr в приближении SM5.2/AM1 при взаимодействии с хиральными модификаторами Ala, Asp, Glu, Ile, Leu, Pro и Gln, взятыми в R конфигурации (табл1).

**Таблица 1 - Разница $E_{Red/Ox}$ между комплексами энантиомеров
(R)-аналит*(R)-модификатор и (S)-аналит*(R)-модификатор.**

Аналит	$\Delta E_{Red/Ox}(R/S)$, эВ						
	Модификатор						
	Ala	Asp	Glu	Ile	Leu	Pro	Gln
1	2	3	4	5	6	7	8
Alprenolol	0.14	0.21	0.49	0.32	0.35	0.08	0.09
Clopidogrel	0.25	0.29	0.21	0.12	0.22	0.23	0.10
Cys	0.00	0.08	0.07	0.13	0.05	0.25	0.21
Glu	0.05	0.06	0.04	0.00	0.03	0.00	0.20
Нур	0.02	0.10	0.04	0.02	0.11	0.01	0.08
Ile	0.01	0.07	0.13	0.07	0.08	0.04	0.03
Leu	0.01	0.05	0.01	0.09	0.09	0.09	0.07
Levomecetin	0.05	0.09	0.07	0.30	0.22	0.25	0.13
Met	0.12	0.02	0.19	0.27	0.13	0.03	0.07

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
Naproxen	0.01	0.02	0.15	0.19	0.29	0.15	0.02
Ofloxacinum	0.32	0.12	0.10	0.24	0.04	0.21	0.04
Penicillamine	0.06	0.14	0.12	0.01	0.20	0.02	0.00
Propranolol	0.38	0.16	0.01	0.20	0.18	0.66	0.10
Trp	0.07	0.18	0.05	0.20	0.14	0.04	0.13
Tyr	0.02	0.09	0.18	0.01	0.12	0.12	0.13
Ср.знач.	0.10	0.11	0.12	0.15	0.15	0.15	0.09

Рассчитав потенциалы, заметно, что разности потенциалов зависят от структуры модификатора, а также превышают ошибку экспериментальных измерений. Что будет использовано для построения корреляционного уравнения, связывающего расчетную и экспериментальную разность потенциалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко, В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры / В.Н. Майстренко, Г.А. Евтюгин, Р.А. Зильберг. – Уфа : Башкирский государственный университет, 2018. – 189 с. – ISBN 978-5-7477-4754-8. – EDN SEWOBС.

2. Майстренко, В.Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В.Н. Майстренко, Р.А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080-1096. – DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.

3. Enantioselective Voltammetric Sensors Based on Amino Acid Complexes of Cu(II), Co(III), and Zn(II) / R. A. Zil'berg, L. R. Zagitova, I. V. Vakulin [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 76. – No 12. – P. 1438-1448. – DOI 10.1134/S1061934821120145. – EDN FJIVJ.

4. Semi-empirical methods in RedOx potential calculations of substituted aromatic compounds: Parameterizations, solvation models, approximation by frontier molecular orbital energies / I. V. Vakulin, D. V. Bugaets, R. A. Zilberg, V. N. Maistrenko // Electrochimica Acta. – 2019. – Vol. 294. – P. 423-430. – DOI 10.1016/j.electacta.2018.09.126. – EDN GSRYRL.

5. Вакулин, И. В. Анализ точности расчета Red/Ox потенциалов замещенных фенолов, хинонов и анилинов полуэмпирическими методами AM1, RM1 и PM7 / И. В. Вакулин, Д. В. Бугаец, Р. А. Зильберг // Бутлеровские сообщения. – 2017. – Т. 52. – № 11. – С. 53-59. – EDN YSXHKN.

STUDY OF THE ESTERIFICATION REACTION OF OLIGOPROPYLENE MACROMONOMER WITH SALICYLIC ACID

One of the widely spread technologies of preparation of the antimicrobial polymer materials is the addition of antibacterial additives to base polymers in preparation of polymer products process [1].

The washing of used low molecular additives from surface of prepared antibacterial composition materials (CM) for a short time decreases their exploitation time and influences negatively on their other properties. In order to extend exploitation time a large interest causes a use of the polymer additives containing biological active groups. The separation of polymer additives from composition materials gradually is practically impossible. In our previous investigations the information about representatives of oligomers containing salicylic group – oligoalkyl ethers of salicylic acid (SA) and acetyl salicylic acids (ASA), which can be used as polymer additives [2-3].

The purpose of this work is the development of technology of preparation of oligopropylene ethers of salicylic acid – new antibacterial oligomer additives containing salicylic group.

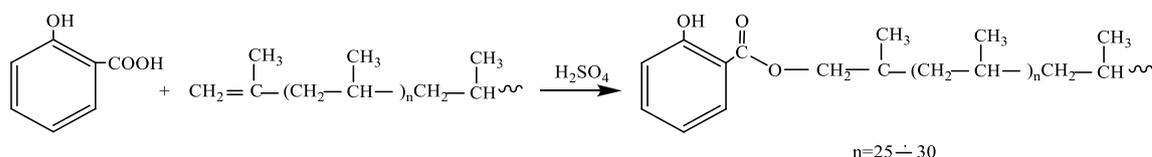
Oligopropylene macromonomer (OPMM) is obtained by a method of thermal decomposition in the special condition of isotactic polypropylene and its average molecular weight is 400-600, molecular weight distribution is close to 1.1.

The preparation of oligopropylene ether of SA. 10 gr of oligopropylene, 0.8 gr of SA and 0.1 gr of pyridine is dissolved in 30 ml of heptane. The mixture on water bath with reflux condenser is boiled at 70°C temperature for 1.5 h. After cooling of the reaction mixture the reaction product precipitates as a crystal. The product after being washed with ethanol is dried in vacuum. An average molecular weight is 630 (crioscopia), melting point – 148°C.

The IR-spectra of oligopropylene and oligopropylene ether of SA have been taken on “Agilent Cary 630 FTIR” spectrometry of firm “Agilent Technologies” in the range of 600-4000 cm^{-1} . For samples not forming qualitative thin layer their IR-spectra have been taken from transparent tablets prepared by pressing of mixture of these samples with this powdered ZnSe under vacuum.

Their molecular weight has been determined by a method of gel chromatography.

The purpose of this research work is determination of the peculiarities and optimal conditions of condensation reactions of salicylic acid with oligopropylene macromonomers. The reaction proceeds on the following scheme:



The composition and structure of the prepared oligopropylene ether of salicylic acid have been determined by methods of IR-spectroscopy (Fig. 1). The following absorption bands in the IR spectra indicate the presence of esters:

- valent (1654 cm^{-1}) vibrations of the C=O ester bond;
- valent (1202 and 3228 cm^{-1}) vibrations of the C–O and O–H bonds of phenol.

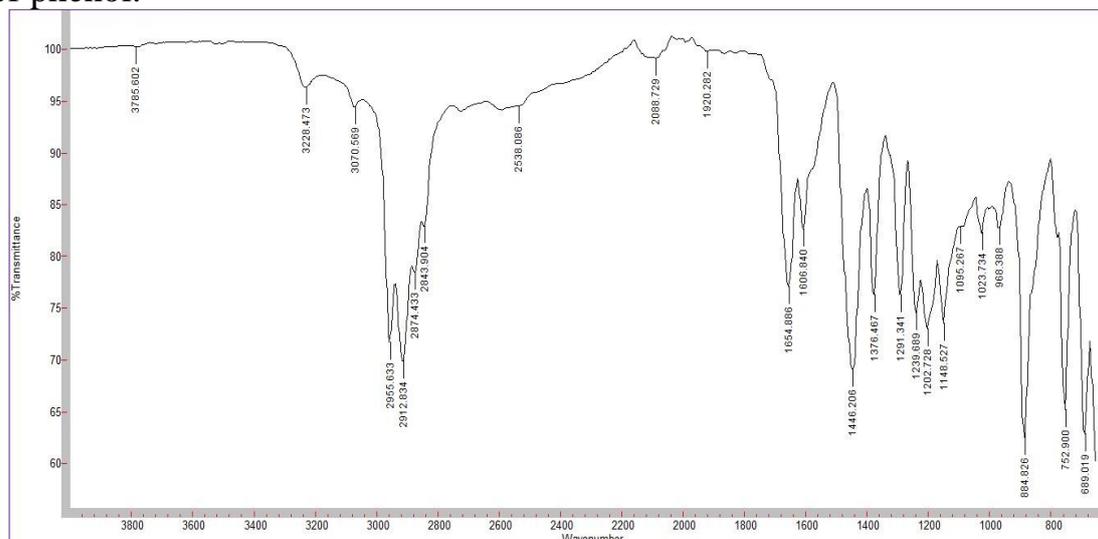


Figure 1 – IR-spectrum of oligopropylene ether of salicylic acid

The reaction has been carried out in solvents as DMFA, dioxane, toluene. The condensation reactions indices of salicylic acid with OPMM have been shown in Table 1 and Fig. 2.

Thus, the optimal reaction conditions can be considered as follows: temperature 60°C , solvent DMFA (80:20), reaction duration – 80 min.

As seen from Fig. 2 and Table 1 the highest yield is observed when DMFA is taken as a solvent. With increasing donor number and dielectric penetration of the solvent a yield of main product is also increased.

Table 1 – Influence of nature of the solvents on condensation reaction rate of salicylic acid with OPMM (T=60°C and a ratio of initial substances (SA-OPMM) 1:1)

Solvent	Yield, mol%	Reaction duration, τ , min.	Reaction rate, mol/l.min. 10^2	Donor number (DN)	Dielectric penetration (ϵ)
DMFA	50.0	20	2.5	26.6	36.7
	64.0	40	1.6		
	71.0	60	1.18		
	75.1	80	0.94		
Dioxane	44.5	20	2.23	14.8	2.1
	51.6	40	1.29		
	60.8	60	1.01		
	64.0	80	0.8		
Toluene	32.0	20	1.6	2.4	1.4
	44.0	40	1.1		
	49.0	60	0.82		
	51.3	80	0.64		

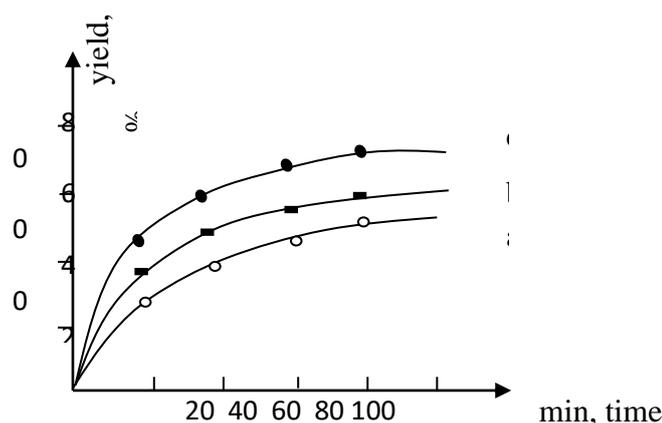


Figure 2 – Influence of nature of the solvents on condensation reaction rate of salicylic acid with OPMM: a-toluene, b-dioxane, c-DMFA

In general, in a case of use of the polar solvents due to electrophilic mechanism of addition the condensation reaction has the highest rate and yield. The molecular weight of oligoalkyl macromonomer and reaction temperature sharply influence on condensation reaction rate of this macromonomer with salicylic acid. The information about the results of investigations carried out in this field, and also about kinetic and thermodynamic indices of the reactions will be presented in the papers.

REFERENCES

1. Донцова, Э.П. Полимерные материалы с антимикробными свойствами / Э.П. Донцова, О.А. Жарненкова, А.Г. Снежко // журн. Пластикс. – 2014. – № 1,2. – С. 30–35.
2. Rasulzadeh, N.Sh. The obtaining of potential antibacterial polyethylene composites and research of their properties / N.Sh. Rasulza-

deh, Q.M. Safarova // Proceedings of young scientists. – 2016. – №14. – P. 43–45.

3. Rasulzadeh, N.Sh. The obtaining of polyethylene macromonomers and methacryloyl salicylates copolymers and research of their properties / N.Sh. Rasulzadeh, E.A. İbadov // Proceedings of young scientists. – 2016. – №14. – P. 61–64.

УДК 543.552

Д.А. Дымова, Ю.А. Яркаяева
Уфимский университет науки и технологий
(г. Уфа, Россия)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛИНКОМИЦИНА

Устойчивость к противомикробным препаратам является глобальной проблемой здравоохранения, которая усугубляется чрезмерным использованием антибиотиков с потенциально серьезным воздействием на здоровье людей.

Для определения и распознавания лекарственных соединений, в том числе антибиотиков, все чаще используются электрохимические методы, в частности вольтамперометрия, которая успешно применяется с высокой селективностью и чувствительностью для анализа лекарственных препаратов и определения антибиотиков в фармацевтических лекарственных формах и биологических жидкостях.

За счет экспрессности, простоты пробоподготовки и дешевизны оборудования электрохимические сенсоры вызывают все больший интерес. Чаще всего при создании сенсоров для определения антибиотиков применяется модифицирование электродов полимерами с молекулярными отпечатками, или молекулярно импринтированные полимеры (МИП). МИП могут быть образованы с помощью различных методов полимеризации мономера вокруг молекулы темплата, а также может использоваться так называемый метод инверсии фаз, который характеризуется применением готовых полимеров, которые осаждаются на поверхность рабочего электрода из раствора в присутствии определяемого вещества.

Основной характеристикой МИП-сенсоров является селективность и чувствительность. Часто нанесение полимера на поверхность электрода приводит к уменьшению токов, поэтому необходимо добавлять допант к слою сенсора, который повышает чувствительность.

Оксид графена (ОГ) обладает высокой электропроводностью, что приводит к его широкому применению при разработке сенсоров.

В данной работе для определения линкомицина (Лин) разработан вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного восстановленным оксидом графена (ВОГ) и полиарилефталидом, содержащим в основной цепи полимера дифенилентиио- и дифениленоксидные фрагменты в соотношениях 1:1 (ПАФ-SO).

На рис. 1а представлены дифференциально-импульсные вольтамперограммы (ДИВ) растворов Лин в зависимости от его содержания в растворе на СУЭ, модифицированном молекулярно импринтированным ПАФ-SO (миПАФ-SO).

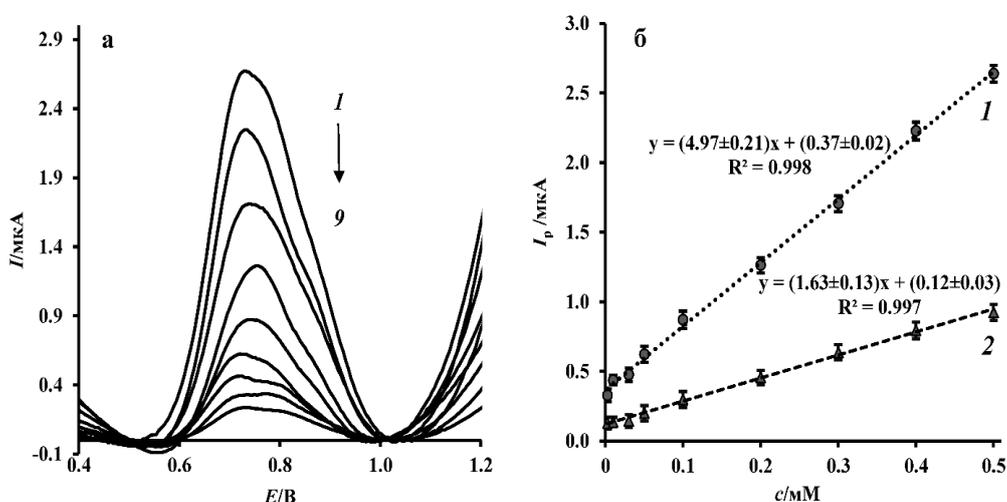


Рисунок 1 – ДИВ растворов Лин разной концентрации (1 → 9: 0.5, 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.03, 0.01, 0.0025 мМ) на СУЭ/ВОГ/миПАФ-SO (а), (б) соответствующие калибровочные графики (ФБР, 20 мВ/с, n = 5, P = 0.95)

На рис. 1б показаны линейные зависимости для сенсоров с молекулярно импринтированным и неимпринтированным полимерами. Наличие молекулярных отпечатков повышает чувствительность СУЭ/ВОГ/миПАФ-SO в 3.05 раза. Эти результаты иллюстрируют высокую чувствительность и селективность разработанного сенсора.

Для оценки правильности определения Лин использовали метод «введено-найдено» (табл. 1). Предложенные сенсоры были апробированы для определения Лин в моче и плазме крови человека. Относительное стандартное отклонение при определении Лин не превышало 9.6 %, а относительная погрешность измерений – 8 %.

Статистическая оценка результатов измерений методом «введено-найдено» свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности.

Таблица 1 – Результаты определения Лин с использованием ДИВ на предложенных сенсорах (фосфатный буферный раствор, 20 мВ/с, n = 5, P = 0.95)

	Введено (мкМ)	Найдено (мкМ)	S_r (%)	Степень Извлечения (%)
СУЭ/ВОГ/миПАФ-SO				
Раствор Лин	350	353 ± 9	1.9	101
	40	41 ± 6	2.7	103
Лин в моче	350	346 ± 15	6.6	99
	40	43 ± 5	5.2	108
Лин в плазме крови	350	343 ± 11	7.5	98
	40	37 ± 6	5.3	93

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-00295 (<https://rscf.ru/en/project/21-73-00295/>)

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Yarkaeva, V. Maistrenko, D. Dymova, L. Zagitova, M. Nazyrov, J. Electrochimica Acta, 2022, 433, 141222; DOI: 10.1016/j.electacta.2022.141222.
2. L. Zagitova, V. Maistrenko, Y. Yarkaeva, V. Zagitov, R. Zilberg, P. Kovyazin, L. Parfenova, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 880, 114939; DOI: 10.1016/j.jelechem.2020.114939.
3. Y. Yarkaeva, V. Maistrenko, L. Zagitova, M. Nazyrov, T. Berestova, Journal of Electroanalytical Chemistry, 2021, 903, 115839; DOI: 10.1016/j.jelechem.2021.115839.

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЙОДА

Цель работы: разработать и предложить новый способ контроля содержания йода в воде, почве, растениях, пище, фармацевтических препаратах.

Актуальность: проблема йододефицитных заболеваний на земле из проблемы врачебной превратилась в проблему общегосударственную.

Всемирная организация здравоохранения, с учетом этого обстоятельства, контролю и профилактике недостатка йода в пищевой цепи человека уделяет повышенное внимание. Сегодня количество людей в мире, страдающих от недостатка йода, составляет около 1,5 миллиардов. Заболевания из-за недостатка йода – это заболевания, которые при настоящем состоянии сознания и возможностей общества при надежном контроле полностью излечимы.

Содержание йода имеет огромное значение для роста и развития внутренних органов, функционирования различных систем, обмена веществ, трансформации энергии. Недостаток йода приводит к проблемам в работе головного мозга, снижению работоспособности, повышению утомляемости, развитию различных патологий. Поэтому контроль за содержанием йода в организме человека, а значит и всей цепочки поступления его в организм (пища, растения, почва и т.п.) является актуальным.

Учеными созданы различные подходы к анализу йода путем перевода его из исследуемых объектов в раствор.

Из существующего уровня техники известен способ прямого титрования раствора аналита нитратом серебра в присутствии эозина-та натрия, как индикатора (способ Фаянса). Анализ основан на индикации розового окрашивания присутствующих в растворе мицелл $[AgI] \cdot Ag^+$ с адсорбированными ионами индикатора [1].

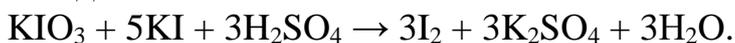
Недостатком данного технического решения является необходимость строгого соблюдения pH раствора (уксуснокислая среда), а посторонние ионы снижают чувствительность адсорбционного индикатора.

Известен способ обратного титрования (способ Фольгарда) с использованием двух титрованных растворов, а именно, нитрата серебра и тиоцианата аммония в присутствии железоаммонийных квасцов в качестве индикатора [2].

Недостатками способа обратного титрования являются необходимость приготовления и расхода двух титрованных растворов, причем дорогостоящий титрант (нитрат серебра) используется в избытке, т. е. непроизводительно.

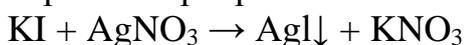
Также известен способ прямого титрования йода нитратом серебра в присутствии других галогенидов (способ Кольтгофа). Титрование аналита осуществляется в присутствии йодкрахмального индикатора в кислой среде до исчезновения синего окрашивания [3].

В этом способе создает проблемы необходимость использования дополнительного раствора йодата калия, введение которого приводит к безвозвратной потере образующихся и не титруемых трех моль йода из одного моль вводимого раствора йодата калия и пяти моль йодид-ионов титруемого аналита, т. е. требует изъятия из титруемого раствора неучитываемых пяти моль йодида калия на каждый моль вводимого йодата калия:



Индикацию образующегося молекулярного йода обеспечивает синее окрашивание системы ($\text{I}_2 + \text{KI} + \text{крахмал}$).

По мере титрования из раствора осаждаются йодиды, связываемые нитратом серебра:



В точке эквивалентности происходит обесцвечивание раствора, т. к. йодиды полностью исчезают из раствора.

Разработанный нами модифицированный способ определения йода [4] заключается в проведении анализа прямым титрованием нитратом серебра и выгодно отличается тем, что перед анализом водный раствор аналита подвергается кратковременному электролизу для генерации молекул йода и не требует приготовления нескольких титрованных растворов, строгого соблюдения pH растворов, использования дополнительного раствора йодата калия.

Для осуществления эксперимента использовали:

– анализируемые растворы, приготовленные минерализацией 20 г объектов исследования, содержащих микроколичества йода при температуре 550-600 °С в муфельной печи с последующим растворением золы;

– титрант нитрат серебра 0,05 М;

– 1% раствор крахмала;

– разведенную серную кислоту (1:10) для создания слабокислой среды;

– электролизер с угольными электродами.

Определение содержания йода в морской капусте

Проба морской капусты массой 20 г, озоленная в муфельной печи, растворялась водой и помещалась в мерную колбу на 50 мл. Аликвота в 2 мл помещалась в колбу для титрования, содержащую 25 мл дистиллированной воды, 2 мл раствора крахмала, несколько капель раствора серной кислоты и подвергалась электролизу при напряжении 1,7 В и катодной плотности тока 2 А/дм² на несколько секунд (до появления синего окрашивания раствора) на угольных электродах. Титрование аликвоты осуществлялось раствором нитрата серебра до исчезновения синего окрашивания.

Присутствие других галогенов не мешает определению содержания йода, т.к. растворимость йодида серебра из всех галогенидов серебра минимальна ($PP_{AgI} = 1,5 \cdot 10^{-16}$, $PP_{AgBr} = 4,4 \cdot 10^{-13}$, $PP_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10}$).

Найдено: содержание йода в морской капусте 247 мг/100 г продукта при нормативе 300 мг/100 г [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Сыроватский И.П., Гончиков Ю.А. Использование методов осаждения для количественного анализа лекарственных средств / Иркутск, ИГМУ, 2017, С. 25-26.
2. Сыроватский И.П., Гончиков Ю.А. Использование методов осаждения для количественного анализа лекарственных средств / Иркутск, ИГМУ, 2017, С. 24.
3. Титриметрические методы количественного определения лекарств, С. 2, <https://portal.tpu.ru/SHARED/b/BELYANIN/pcmi/pcmi/Lecture9-10.doc>.
4. Патент на изобретение № 2022111673 «Способ определения йода» / Авторы: Козликова Е.Е., Толкачева Л.Н., Никольский В.М., Доботолова Г.Г.

Л.Г. Князева, Н.А. Курьято, А.В. Дорохов
ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования
техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»,
(г. Тамбов, Россия)

ЗАЩИТА СТАЛИ МАСЛЯНЫМИ КОМПОЗИЦИЯМИ В АТМОСФЕРЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ СТИМУЛЯТОРЫ КОРРОЗИИ

Сталь и её сплавы имеют достаточно широкое применение в различных сферах промышленности и сельского хозяйства. Но при эксплуатации её в естественных условиях, она подвергается воздействию атмосферной коррозии. Данный вид коррозии является наиболее распространенным, что в свою очередь приводит к значительным экономическим потерям. Для снижения убытков, необходимо использовать вещества, замедляющие коррозионные процессы. Например, возможно применение комбинированных материалов, в состав которых входит как контактный, так и летучий ингибиторы коррозии. Предполагается взаимодополнение друг друга, что повысит защитную эффективность составов.

Целью нашей работы было изучение масляных композиций с добавлением комбинированного ингибитора коррозии М-531 в атмосфере, содержащей стимуляторы коррозии (H_2S , NH_3 , CO_2) для защиты стали.

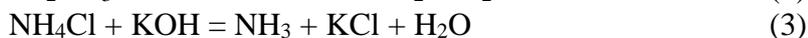
Методика эксперимента

Для проведения исследований были приготовлены составы, в которых в качестве растворителя-основы использовали масло М10Г₂к, товарное и отработанное (ММО), комбинированный ингибитор М-531 в количестве 3-10 масс. %. Для нанесения покрытия образцы опускали в ванну консервации на 10 сек., после чего оставляли на воздухе в подвешенном вертикальном положении на 1 сутки для стекания избытка масляной композиции и формирования защитной пленки [1].

Коррозионные испытания проводили в герметичных эксикаторах объемом 7 л с заданной относительной влажностью воздуха $H = 100$ %, при комнатной температуре. Эксикатор закрывали крышкой, герметизируя стык вакуумной смазкой. В газовую фазу герметичного эксикатора с образцами исследуемых металлов вводился один из стимуляторов коррозии – CO_2 , H_2S или NH_3 в фиксированной концентрации, которая оставалась постоянной в течение всего эксперимента [2].

Стимуляторы коррозии получали непосредственно в герметичных эксикаторах, в которых находились и образцы металлов. Их по-

лучали с учетом рассчитанных концентраций исходных реагентов по реакциям:



Результаты и их обсуждение

Было изучено поведение масляных покрытий, ингибированных М-531, в модельных атмосферах, созданных в закрытых эксикаторах со стимуляторами коррозии H_2S , NH_3 , CO_2 . Стимуляторы коррозии были взяты в концентрациях, втрое превышающих предельно допустимые для животноводческих помещений: $30 \text{ мг/м}^3 \text{ H}_2\text{S}$, $60 \text{ мг/м}^3 \text{ NH}_3$, $0,60 \text{ об. \% CO}_2$ (концентрация углекислого газа не нормируется).

Таблица 1 - Результаты экспозиции образцов с масляными покрытиями М10Г₂к в модельных атмосферах с высокими концентрациями стимуляторов коррозии (10 суток)

№ п/п	Покрытие		Модельные атмосферы					
	Масло	М-531, масс. %	30 мг/м ³ H ₂ S		60 мг/м ³ NH ₃		0,60 об. % CO ₂	
			К, г/м ² ·ч	Z, %	К, г/м ² ·ч	Z, %	К, г/м ² ·ч	Z, %
1	Без покрытия		0,1633		0,0112		0,0078	
2	М10Г ₂ к	0	0,0009	99,4	0,0028	75,0	0,0010	87,1
3		3	0,0031	98,1	0,0039	65,1	0,0006	92,3
4		5	0,0006	99,6	0,0002	91,7	0,0004	94,9
5		7	0,0004	99,8	0,0004	96,4	0,0002	97,4
6		10	0,0002	99,9	0,0012	89,3	0,0002	97,4

Исследования показали, что моторное масло М10Г₂к само по себе с высокой защитной эффективностью $Z = 99,4 \%$ защищает стальную поверхность в атмосфере сероводорода H_2S и добавка к этому маслу 3-10 масс. % М-531 практического значения не имеет (таблица 1). В двух других модельных атмосферах защитная эффективность М10Г₂к ниже. В атмосфере с $60 \text{ мг/м}^3 \text{ NH}_3$ $Z = 75,0 \%$, в атмосфере с $0,60 \text{ об. \% CO}_2$ $Z = 87,1 \%$. С ростом концентрации М-531 она возрастает, в первом случае Z максимально при $C = 7$ масс. % ингибитора, во втором - при 7-10 масс. %. Только следует отметить, что в этих атмосферах скорость коррозии образцов без покрытий на 1-2 порядка ниже, чем в случае атмосферы сероводорода.

Индустриальное масло И-20А также обеспечивает высокую защитную эффективность $Z = 97,4 \%$ стали в атмосфере сероводорода H_2S (таблица 2), добавка 3-7 масс. % М-531 приводит к увеличению Z на 0,5-2%, при 10 масс. % ингибитора защитная эффективность падает.

Таблица 2 - Результаты экспозиции образцов с масляными покрытиями с И-20А в модельных атмосферах с высокими концентрациями стимуляторов коррозии (10 суток)

№ п/п	Покрытие		Модельные атмосферы					
	Масло	М-531, масс. %	30 мг/м ³ H ₂ S		60 мг/м ³ NH ₃		0,60 об. % CO ₂	
			К, г/м ² ·ч	Z, %	К, г/м ² ·ч	Z, %	К, г/м ² ·ч	Z, %
1	Без покрытия		0,1633		0,0112		0,0078	
2	И-20А	0	0,0042	97,4	0,0020	82,1	0,0039	50,0
3		3	0,0034	97,9	0,0006	94,6	0,0032	60,0
4		5	0,0034	97,9	0,0006	94,6	0,0022	71,8
5		7	0,0009	99,4	0,0006	94,6	0,0015	80,8
6		10	0,0050	96,9	0,0027	75,8	0,0052	33,3

В двух других модельных атмосферах защитная эффективность И-20А, как и в случае М10Г₂к снижается.

В атмосфере с повышенным содержанием аммиака оптимальной является концентрация М-531, равная 3-7 масс. %, Z в этом случае составляет 94,6 %, при повышении концентрации ингибитора до 10 масс. % Z = 75,8 %.

Следует отметить, что в целом композиции на основе И-20 А хуже работают в атмосфере с повышенным содержанием углекислого газа, максимальную Z в этом случае (80,8 %) наблюдали при добавке 7 масс. % М-531, дальнейшее повышение концентрации ингибитора приводит к резкому снижению защитной эффективности композиции, при 10 масс. % М-531 Z = 33,3 %.

Таблица 3 - Результаты экспозиции образцов с масляными покрытиями с ММО в модельных атмосферах с высокими концентрациями стимуляторов коррозии (10 суток)

№ п/п	Покрытие		Модельные атмосферы					
	Масло	М-531, масс. %	30 мг/м ³ H ₂ S		60 мг/м ³ NH ₃		0,60 об. % CO ₂	
			К, г/м ² ·ч	Z, %	К, г/м ² ·ч	Z, %	К, г/м ² ·ч	Z, %
1	Без покрытия		0,1633		0,0112		0,0078	
2	ММО	0	0,0109	93,3	0,0021	81,7	0,0003	96
3		3	0,0108	93,4	0,0020	82,5	0,0003	96
4		5	0,0069	95,8	0,0014	87,5	0,0003	96
5		7	0,0046	97,2	0,0014	87,5	0,0003	96
6		10	0,0005	99,7	0,0027	75,8	0,0003	96

Как показывают результаты, полученные для композиций с ММО в модельных атмосферах с высокими концентрациями стимуляторов коррозии (таблица 3) добавление 3-10 масс. % М-531 повышает защитную эффективность в среде с сероводородом с 93,3 до 99,7 %, не оказывает никакого влияния в среде с углекислым газом.

В среде с аммиаком оптимальная концентрация М-531 5-7 масс. %, при этом $Z= 87,5 \%$, повышение концентрации ингибитора до 10 масс. % приводит к снижению Z .

Таким образом, масляные композиции на основе 10 масс. % комбинированного ингибитора коррозии М-531 практически полностью ($Z= 99,7 \%$) защищают поверхности из углеродистой стали в атмосферах с сероводородом в концентрациях в три раза превышающих предельно допустимые для животноводческих помещений.

В атмосферах с повышенными концентрациями аммиака оптимальная концентрация М-531 5-7 масс. %, при этом $Z= 87,5 \%$, повышение концентрации ингибитора до 10 масс. % приводит к снижению Z . Для защиты от коррозии в атмосферах с повышенным содержанием углекислого газа введение М-531 в масла не требуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Knyazeva L.G., Tsygankova L.E., Dorokhov A.V., Kur`yato N.A. Protective efficiency of oil compositions with Cortec VpCI-368D // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. 2021. Vol. 10, no. 2. P. 551-561.

2. Вигдорович, В.И. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помещений / В.И. Вигдорович, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля, В.Д. Прохоренков, А.В. Дорохов, Е.Г. Кузнецова, А.А. Урядников // Российская сельскохозяйственная наука. - 2017. - № 1. - С. 55-58.

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР ДЛЯ
РАСПОЗНАВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ
НАПРОКСЕНА НА ОСНОВЕ ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ХЕЛАТНЫМ
КОМПЛЕКСОМ НИКЕЛЯ (II)**

Напроксен (Nар) относится к классу эффективных нестероидных противовоспалительных препаратов (НПВП) и оказывает выраженное противовоспалительное, анальгезирующее и жаропонижающее действие. Nар существует в двух оптически изомерных формах - R- и S-энантиомеры. Фармацевтическая активность S-Nар в 28 раз сильнее, чем у R-изомера и в отличие от двух других высоко потребляемых НПВП, ибупрофена и кетопрофена, которые распространяются в виде рацемических смесей, на рынке продается только S-энантиомер Nар, поскольку R-изомер гепатотоксичен. Следовательно, разработка эффективных и надежных методов распознавания и определения энантиомеров напроксена имеет важное значение. Для этих целей в последнее время все чаще применяются электрохимические методы, в частности вольтамперометрия. Они привлекли большое внимание благодаря тому, что обладают рядом достоинств, таких как низкая стоимость, простота выполнения, экспрессность, высокая чувствительность, возможность миниатюризации и работы в полевых условиях. В отличие от других широко применяемых методов (хиральной хроматографии и капиллярного электрофореза), обычно предполагающих предварительное разделение и концентрирование определяемых компонентов, энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры [1-5] могут применяться вне лабораторий после незначительной пробоподготовки.

Цель нашего исследования заключалась в разработке и исследовании нового хирального вольтамперометрического сенсора для распознавания и определения энантиомеров напроксена и оценке его аналитических возможностей. Нами разработан и оптимизирован способ модифицирования наночастиц графитированной термической сажи (ГПЭ) Carboblack C хиральным комплексным соединением Ni(II), создан пастовой электрод на его основе для распознавания и определения энантиомеров Nар. Аналитические сигналы энантиомеров на немодифицированном ГПЭ совпадают, а на модифицированном элект-

троде наблюдаются различия в потенциалах и токах пиков окисления (рис.1). Установлено, что сенсор ГПЭ/Ni(II)-Cl-(S) обладает хорошей селективностью к энантиомерам напроксена ($I_{pS1}/I_{pR1}=1.43$; $I_{pS2}/I_{pR2}=1.27$) для первого и второго пиков соответственно.

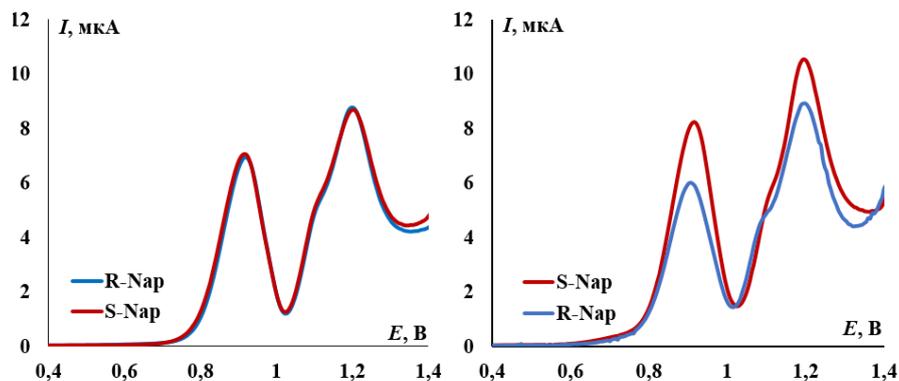


Рисунок 1 – Дифференциально-импульсные вольтамперограммы:
(а) 1 мМ растворы энантиомеров напроксена на ГПЭ в фосфатном буферном растворе; (б) 1 мМ растворы энантиомеров напроксена на ГПЭ/Ni(II)-Cl-(S) в фосфатном буферном растворе.

Изучены аналитические характеристики предложенного сенсора: установлен линейный диапазон концентраций от $5.0 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М и от $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ М, с пределами обнаружения для первого и второго пиков $5.03 \cdot 10^{-6}$ М и $4.70 \cdot 10^{-6}$ М для S-Nap и $7.01 \cdot 10^{-6}$ и $6.43 \cdot 10^{-6}$ для R-Nap соответственно. Наибольшую чувствительность (6.44 и 6.90 мкА/мМ для первого и второго пиков) сенсор проявляет к S-Nap.

Предложенный сенсор успешно апробирован для определения энантиомеров напроксена в смесях, в биологических жидкостях, таблетированных формах. При этом относительное стандартное отклонение в моче колеблется в пределах 2.0–3.9 %, в плазме крови в диапазоне 1.6-4.7%, в таблетированных формах лекарственных препаратов в пределах 1.7-2.6%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00340, [https:// rscf.ru/project/23-23-00340/](https://rscf.ru/project/23-23-00340/)

ЛИТЕРАТУРА

1. Rational design of highly Enantioselective composite voltammetric sensors using a Computationally predicted Chiral modifier / R. A. Zilberg, I. V. Vakulin, Yu. B. Teres [et al.] // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34. – No 11. – P. 1472-1488. – DOI 10.1002/chir.23502. – EDN JWSNCA.
2. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg,

T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10. – No 8. – P. 117. – EDN CLFIKF.

3. Вольтамперометрический сенсор на основе полиэлектролитного комплекса и аминокислотного комплекса меди (II) для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 4. – С. 877-885. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.4. – EDN FCVYOR.

4. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана, на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю. А. Яркаяева, Е. Н. Исламуратова, Л. Р. Загитова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 11. – С. 1038-1048. – DOI 10.31857/S0044450221110177. – EDN PVDKZG.

5. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 193-204. – DOI 10.15826/analitika.2021.25.3.006. – EDN YRSOSI.

УДК 543.4:691

М. Аббуд, О.В. Черноусова, О.Б. Рудаков
ФГБОУ ВО «ВГТУ» (г. Воронеж, Россия)

КОНТРОЛЬ ЦВЕТНОСТИ ЦЕМЕНТОВ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ СМАРТФОНОВ

Цифровая цветометрия (ЦЦМ) позволяет проводить внелабораторный контроль, что особенно важно для оперативного принятия решений о качестве сырья и продукции. В качестве инструмента для регистрации аналитического сигнала в ЦЦМ используют различные цифровые устройства: фотоаппараты, сканеры, планшеты и смартфоны. В последнее время идет тенденция применения смартфонов, для которых существует широкая линейка программного обеспечения (ПО) по обработке электронных изображений. В наше исследование входило сравнение и анализ такого ПО. Актуальность работы вытекает из часто встречающихся случаев массовой фальсификации и контрафактной реализации цемента и сухих строительных смесей. Быстрый контроль качества цемента на местах является очень востребованным. Метод ЦЦМ был использован для оценки содержания минеральных добавок в цементах в более ранних работах [1-3]. При этом

важно провести сравнение возможностей использования смартфонов разных ценовых линеек.

В качестве детекторов для получения аналитического сигнала использовали смартфоны разного ценового уровня: Realme c11 (≈ 10 тыс. р.) и Samsung Galaxy a20s (≈ 40 тыс.р.). Условий съемки стандартизировали: применяли лампы дневного света, режим съемки - ISO 80, S 1/50 s, постоянная автофокусировка, автоматический режим баланса белого. Строительные смеси помещали в микропланшеты UniCell. Как основу использовали белый портландцемент М-400 и пигменты: минеральный красный FEPREN TP303 (Чешская республика), коричневый железоксидный № 686 (КНР), краску сухую пигментную для побелки органическую желтого цвета (ТУ 6-15-757-12) и розовый органический (FBB, КНР). Смеси готовили на технических весах ($\pm 0,001$ г). Содержание минеральных пигментов в цементе было от 0 до 15%, органических – от 0 до 3%. Стандартом белого цвета был порошок $BaSO_4$, ч.д.а., ГОСТ 3158–75. Нами найдено [1], что для бинарных смесей портландцемента с минеральными монохромными добавками (мел, известь, зола уноса), зависимости параметров цветности смеси от содержания добавки имели вид линейной функции, а при добавках цветного пигмента к белому цементу эти зависимости нелинейные, но могут хорошо линеализоваться в виде полулогарифмических анаморфоз ($R^2 \geq 0,95$).

На основе анализа бесплатного и доступного для смартфонов ПО найдены программы исключительно для оценки параметров цветности изображений: Color Picker (компания Mikhail Gribanov), Color Detector - Палитра цветов и распознаватель, Color Pikcer AR, Color Grab Определение цвета, Pixolor, Color Picker (компания Ratonera Inc), Color Lab, RGB Color Detector, Color Harmony, ColorMeter Free - color picker, MixPaint, Color Detector & Catcher, Color Code Picker, Color Picker (компания Xiaozhao inc), Color Picker (компания Black Developers), Color Detector (компания mobialia.com), Color Analyzer и др. Ряд этих ПО апробировано в работах [1-3]. Отметим, что применение разных ПО и смартфонов позволяет получать сопоставимые результаты. Полученные относительные погрешности определения величин интенсивностей компонент цветности составляют от 5 до 12 %. Но, для сопоставления результатов измерений на разных детектирующих устройствах рекомендуется использовать относительные интенсивности цветовых компонент $F'_i = F_i / F_{i,st}$, где $F_{i,st}$ – интенсивности каналов цветности стандарта белизны ($BaSO_4$), полученные параллельно результатам. Такой подход позволяет снизить систематические погрешности, вызванные аппаратной зависимостью системы RGB.

Использование смартфонов дает возможность измерять параметры цветности в месте хранения, реализации и использования строительных смесей, выявить грубые фальсификации строительной продукции, контролировать устойчивость цвета к различным внешним факторам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудаков, О.Б. Цветометрическое определение минеральных примесей в цементах с использованием мобильных устройств / Рудаков О.Б., Черноусова О.В., Черепяхина Р.Г. и др. // Аналитика и контроль. – 2020. – Т. 24, № 2. – С. 114-123.

2. Рудаков, О.Б. Контроль содержания пигментов в цветных цементах с помощью мобильных устройств / О.Б. Рудаков, О.В. Черноусова, С.А. Садыков // Строительные материалы. – 2020. – №9. – С. 21–26.

3. Рудаков, О.Б. Контроль параметров цветности цемента, содержащих минеральные добавки и пигменты / О.Б. Рудаков, А.М. Хорохордин, Я.О. Рудаков, О.В. Черноусова // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28, № 4. – С. 195-200.

УДК 543.552.054.1

А.Ф. Мухаметьярова, Р.А. Зильберг
Уфимский университет науки и технологий
(г. Уфа, Россия)

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ПАСТОВОГО ЭЛЕКТРОДА МОДИФИЦИРОВАННОГО КОМПЛЕКСНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ НИКЕЛЯ (II) С ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ ЛИГАНДАМИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАСПОЗНАВАНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ АТЕНОЛОЛА

Доступный, стабильный энантиоселективный вольтамперометрический сенсор (ЭВС) с достаточной энантиоселективностью является главным компонентом вольтамперометрических методов анализа оптически активных действующих веществ в модельных растворах, в присутствии широкого спектра вспомогательных веществ или в биологических жидкостях [1]. Качественный ЭВС способен обеспечить одновременно доступность и экспрессность таких видов анализа лекарственных препаратов как установление подлинности и срока годности, энантиочистоты, классификации по производителю, что не представляется возможными с помощью других аналитических мето-

дов. В отличие от широко применяемых методов (хроматография, капиллярный электрофорез и др.), обычно предполагающих предварительное разделение и концентрирование определяемых компонентов, ЭВС могут применяться в полевых условиях после незначительной (или даже отсутствия) пробоподготовки.

Повышение доступности, надежности распознавания энантиомеров, чувствительности и других характеристик в первую очередь обеспечивается хиральными селекторами, используемыми для построения таких сенсоров. Спектр соединений, используемых в качестве хиральных селекторов весьма разнообразен, однако лишь небольшая их часть обеспечивает требуемое сочетание характеристик – надежность распознавания энантиомеров, воспроизводимость, чувствительность, стабильность, доступность, и самое главное простоту изготовления ЭВС. В последнем случае перспективными представляются использование комплексов переходных металлов с органическими хиральными лигандами [2-5]. Структура хирального лиганда с координационным числом металла комплексообразователя имеет решающее значение на селективность и прочие характеристики ЭВС. При этом себестоимость таких комплексов значительно ниже, чем у модифицированных циклодекстринов или хиральных нанотрубок. Благодаря успехам синтетической органической химии открываются широкие возможности регулирования свойств образующихся комплексов за счет формирования лигандов заданной структуры, геометрии и необходимого хирального окружения, что позволит целенаправленно проектировать высокоселективные, устойчивые и стабильные во времени ЭВС. Таким образом, исследование свойств хиральных комплексов переходных металлов в качестве энантиоселекторов в ЭВС является актуальной задачей и имеет большие перспективы.

Данная работа посвящена разработке вольтамперометрического сенсора на основе пастового электрода из графитированной термической сажи Carboblack C (ГПЭ), модифицированной комплексным соединением никеля (II) с оптически активными лигандами, для определения и распознавания энантиомеров атенолола и оценке его аналитических возможностей.

Изучены характеристики модифицированного электрода. По результатам сканирующей электронной микроскопии установлено, что модификатор равномерно распределён на поверхности ГПЭ. Рассчитана среднеквадратичная шероховатость ($S_q=33\text{ мкм}$) сенсора ГПЭ/(S)-ВРВ-Gly-Ni(II)-4. По результатам ЦВ и СЭИ с использованием стандартной редокс-системы на основе ферроцианидов калия установлен затрудненный перенос электрона для модифицированного сенсора.

Эффективная площадь поверхности ГПЭ/(S)-BPB-Gly-Ni(II)-4 составила $7.51 \pm 0.53 \text{ мм}^2$.

Изучены аналитические характеристики предложенного сенсора: линейный диапазон определяемых концентраций от $1 \cdot 10^{-4}$ до $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, предел обнаружения $4.51 \cdot 10^{-6}$ для R-Atn и $2.76 \cdot 10^{-6}$ для S-Atn. Наибольшую чувствительность (11.72 мкА/мМ) сенсор проявляет к S-Atn. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.7 %. Предложенный сенсор успешно апробирован для определения и распознавания энантиомеров атенолола в присутствии мешающих компонентов таблетированных форм ($Sr = 0.6\text{--}3.4 \%$), в смесях энантиомеров, в биологических жидкостях (Sr мочи $1.3\text{--}3.5 \%$, Sr плазмы крови $1.1\text{--}4.1 \%$).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант № 23-23-00340

ЛИТЕРАТУРА

1. Майстренко, В. Н. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе хиральных материалов / В. Н. Майстренко, Р. А. Зильберг // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75. – № 12. – С. 1080-1096. – DOI 10.31857/S0044450220120105. – EDN ZJLBKT.

2. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р. А. Зильберг, Л. Р. Загитова, И. В. Вакулин [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76. – № 12. – С. 1111-1122. – DOI 10.31857/S004445022112015X. – EDN KHIJYY.

3. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R. A. Zilberg, T. V. Berestova, R. R. Gizatov [et al.] // Inorganics. – 2022. – Vol. 10. – No 8. – P. 117. – EDN CLFIKF.

4. Вольтамперометрический сенсор на основе аминокислотного комплекса меди (II) для определения энантиомеров триптофана / Р. А. Зильберг, Ю. Б. Терес, Л. Р. Загитова [и др.] // Аналитика и контроль. – 2021. – Т. 25. – № 3. – С. 193-204. – DOI 10.15826/analitika.2021.25.3.006. – EDN YRSOSI.

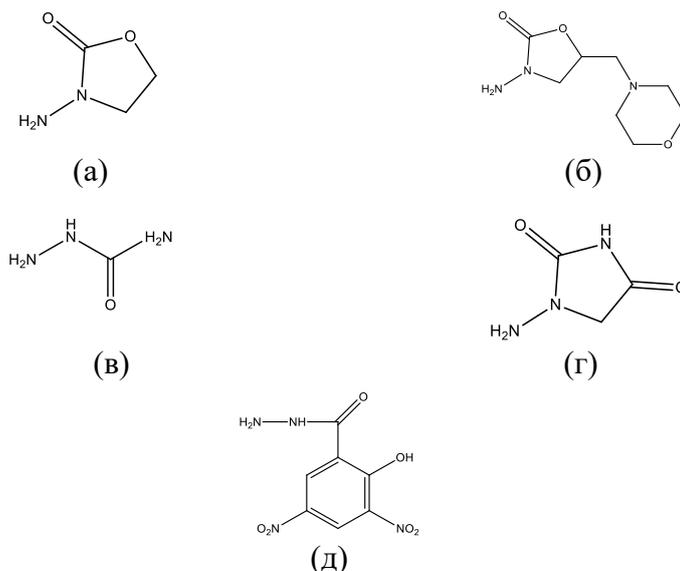
5. Вольтамперометрическое определение энантиомеров тирозина в фармацевтических и биологических образцах / Р. А. Зильберг, Г. Р. Каримова, А. С. Терентьева [и др.] // Вестник Башкирского университета. – 2021. – Т. 26. – № 1. – С. 84-92. – DOI 10.33184/bulletin-bsu-2021.1.14. – EDN UHMZSC.

УДК 614.31:637.5

Д.Ю. Некрасов, А.Е. Жедулов, И.В. Батов, А.В. Сорокин
Всероссийский государственный Центр качества и стандартизации
лекарственных средств для животных и кормов (ФГБУ «ВГНКИ»)
(г. Москва, Российская Федерация)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСТАТОЧНОГО СОДЕРЖАНИЯ МЕТАБОЛИТОВ НИТРОФУРАНОВ В ПРОДУКЦИИ ЖИВОТНОВОДСТВА МЕТОДОМ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНОЙ ЖИДКОСТНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Нитрофураны являются синтетическими антибактериальными средствами, получившими широкое применение в медицине и ветеринарии. Токсикологические исследования показали канцерогенные, тератогенные и мутагенные свойства нитрофуранов и их метаболитов. Поэтому данные соединения относят к запрещенным лекарственным средствам.



**Рисунок – 1 Структурные формулы метаболитов нитрофуранов:
3-амино-2-оксазолидинон (АОЗ) (а), 3-амино-5-метилморфолино-2-
оксазолидинон АМОЗ (б), семикарбазид (СЕМ) (в), 1-амино-гидантоин
(АГД) (г), 3,5-динитросалициловой кислоты гидразид (ДСГ) (д)**

Существуют расхождения между нормативными актами ЕС и Таможенного Союза, регулирующими содержание нитрофуранов и их метаболитов в продукции животноводства. Появилась необходимость разработки актуального арбитражного метода определения, применимого в рамках законодательства Таможенного союза и имеющего предел количественного определения на уровне 0,5 мкг/кг.

Нитрофураны не определяют непосредственно. Главная стратегия – определение маркерных дериватов метаболитов нитрофуранов. В организме нитрофураны метаболизируют, метаболиты, извлекаемые из пробы, подвергают процедуре дериватизации, дериваты идентифицируют и количественно определяют. В качестве дериватирующего агента чаще всего выступает 2-нитробензилальдегид (НБА) [1]. Опробовано применение других дериватирующих агентов, например 4-(карбазол-9-ил)бензилхлорформиата [2], 7-(диэтиламино)-2-оксохромен-3-карбальдегида [3]. Следует отметить, что большинство новых дериватирующих агентов не используют в методе ВЭЖХ-МС/МС, который является наиболее чувствительным среди подтверждающих методов количественного анализа.

Для приложения МС/МС интересным решением является новый дериватирующий агент 5-нитро-2-фуральдегид (**5-НФА**) [4]. Процедура дериватизации позволяет получить начальные нитрофураны. Авторы также описали модификацию подготовки проб.

В исследовании использовались следующие стандартные образцы метаболитов нитрофуранов и их изотопные аналоги: АОЗ АМОЗ, АГД, СЕМ, 3,5-динитросалициловой кислоты гидразид (ДСГ), d4-АОЗ, d5-АМОЗ, 1,2-N15, C13-СЕМ, (C13)3-АГД. Растворы стандартных образцов приготовили в метаноле и хранили в морозильной камере при минус 20 °С.

Таблица 1 – Хроматографические условия разделения метаболитов нитрофуранов

Время, мин.	Поток, см ³ /мин	Фаза А (об.%)	Фаза В (об.%)
0,0	0,25	95	5
2,0	0,25	95	5
2,1	0,25	75	25
10,1	0,25	0	100
11,4	0,25	0	100
11,5	0,25	95	5
15	0,25	95	5

Хроматографическое разделение проводили при помощи хроматографа Agilent 1290 (США) и обращённо-фазовой колонки Agilent Pursuit 5 C18 (150 мм × 2,0 мм, 5 мкм). Подвижная фаза А – вода с 0,5 % муравьиной кислоты, формиат аммония с концентрацией 2 г/л, подвижная фаза Б – ацетонитрил-вода 9-1 с 0,25 % муравьиной кислоты, формиат аммония с концентрацией 2 г/л. Разделение анализов проводили в градиентном режиме. Параметры приведены в таблице 1.

Масс-спектрометрический анализ проводили с помощью детектора AB Sciex QTRAP 6500 с ионизацией электроспреем (ESI). Детек-

тирование проводили в двух режимах: положительном для НФ-АОЗ, НФ-АМОЗ, НФ-АГД, НФ-СЕМ и отрицательном для НФ-ДСГ. Параметры МС-детектора приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Параметры MRM-переходов метаболитов нитрофуранов

№	Аналит, Режим детектирования	Материнский ион, m/z	Дочерние ионы, m/z	Потенциал декластеризации, В	Энергия в ячейке соударений, эВ
1	НФ-АОЗ (+)	236.100	134.100*	80	21
			104.100	80	31
2	НФ-АМОЗ (+)	335.200	291.100*	80	17
			262.100	80	25
3	НФ-АГД (+)	249.100	134.100*	50	18
			104.100	60	27
4	НФ-СЕМ (+)	209.100	192.100*	85	15
			166.100	85	15
5	НФ-ДСГ (-)	374.000	226.000*	-100	-32
			182.900	-100	-35
6	НФ-АОЗ-d4 (+)	240.100	134.100	141	23
7	НФ-АМОЗ-d5 (-)	340.300	296.100	116	17
8	НФ-АГД-3C ¹³ (+)	252.100	134.000	111	23
9	НФ-СЕМ-2N ¹⁵ ,C ¹³ (+)	212.100	195.100	120	17

* – рекомендуемый ион-продукт для проведения количественного определения

Подготовка проб основана на ГОСТ 32014, но переработана и модернизирована. К 3,0 г образца добавляют 8 см³ 0,1 М раствора соляной кислоты и 150 мм³ раствора НБА в метаноле и выдерживают при температуре 37 °С 16 часов. После гидролиза и дериватизации добавляют 0,6 см³ 0,3 М раствора фосфата натрия доводят рН до значения (7,0 ± 0,5) 2М раствором гидроксида натрия.

К нейтрализованному образцу добавляют 5 см³ этилацетата, встряхивают в шейкере, центрифугируют. Органический слой отбирают. Описанную процедуру экстракции проводят еще один раз.

Экстракты объединяют и упаривают на термостатируемом модуле при температуре 40 °С до объема 50-100 мм³. Добавляют 0,6 см³ раствора вода:фаза А 1 : 1, проводят очистку гексаном и используют для ВЭЖХ-МС/МС анализа. Объем инъекции 20 мм³. Допускается дополнительная очистка твердофазной экстракцией.

В ходе экспериментов были построены градуировочные зависимости на матричных образцах мышечной ткани, молока, молочной

продукции, субпродуктов, жировой ткани, яиц, рыбы, креветок, раков. Проведена оценка линейности и воспроизводимости методики, получены метрологические характеристики. Нижний предел количественного определения АОЗ, АМОЗ, СЕМ, ДСГ – 0,3 мкг/кг, АГД – 0,5 мкг/кг.

Методические указания прошли метрологическую аттестацию и находятся в процессе регистрации в Федеральном реестре методик выполнения измерений. В результате исследований разработана надёжная, воспроизводимая и актуальная методика определения метаболитов нитрофуранов методом ВЭЖХ-МС/МС, отвечающая всем требованиям пищевой безопасности Таможенного Союза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jorge Barbosa Detection, Accumulation, Distribution, and Depletion of Furaladone and Nifursol Residues in Poultry Muscle, Liver, and Gizzard / Jorge Barbosa, Andreia Freitas, Sara Moura, Jose Luis Mourao, Maria Irene Noronha da Silveira and Fernando Ramos // J. Agric. Food Chem. – 2011. – 59. – С. 11927–11934

2. Yu Y. Novel fluorescence labeling reagent 4-(carbazole-9-yl)-benzyl chloroformate and its application in the determination of nitrofuran metabolites compounds in foodstuffs by high performance liquid chromatography with fluorescence detection / Yu Y., Li N., Jin Q., Ji Z., Sun Z., Li G., Zhang S., You J. // Microchem. J. – 2019. – V. 145. – С. 9

3. Luo X. Determination of nitrofuran metabolites in marine products by high performance liquid chromatography-fluorescence detection with microwave-assisted derivatization / Luo X., Sun Z., Wang X., Li G., You J. // New J. Chem. – 2019. – V. 43. – С.2649

4. Мелехин А. О. Быстрый гидролиз и дериватизация метаболитов нитрофуранов с новым дериватирующим агентом 5-нитро-2-фураальдегидом при их ВЭЖХ-МС/МС-определении в курином мясе / А. О. Мелехин, В. В. Толмачева, Ю. Н. Холявская Е. С. Седых, С. Г. Дмитриенко, В. В. Апяри, А. Л. Баиров // Журнал аналитической химии – 2022. – том 77, № 10, С. 938–946.

УДК 543.068.8

В.А. Сафронова, И.С. Нестеренко, А.Д. Прийма, К.А. Бакай
Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение «Всероссийский
Государственный Центр Качества и Стандартизации Лекарственных Средств
для Животных и Кормов» (ФГБУ «ВГНКИ»)
(г. Москва, Россия)

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ИММУНОФЕРМЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛЕВРОМУТИЛИНОВ В КОРМАХ И КОРМОВЫХ ДОБАВКАХ

Плевромутилины – относительно новый класс антибактериальных препаратов, которые впервые были выделены в 1950 году (продукт базидиомицета *Pleurotus mutilis*) [1]. Основными представителями данного класса являются вальнемулин и тиамулин. Тиамулин применяется в ветеринарии для лечения дизентерии, энзоотической пневмонии, плевропневмонии и микоплазменного артрита, а вальнемулин для профилактики респираторных заболеваний и желудочно-кишечных инфекций, а также для таких заболеваний как дигитальный дерматит, дигитальный пододерматит и дигитальный некробациллез. Данные антибактериальные препараты добавляются непосредственно в корм для животных, что в дальнейшем приводит к повышению вероятности присутствия остаточных количеств данных соединений в органах и тканях животных. В соответствии с законодательством ЕС и России, как процесс производства, так и использование лечебных кормов должны строго отслеживаться и контролироваться для выявления незаконного использования плевромутилинов в кормах и кормовых добавках.

Для тиамулина и вальнемулина действующее законодательство Таможенного союза [2] устанавливает предельно допустимые концентрации содержания в продукции животноводства от 50 до 1000 мкг/кг. В Российской Федерации на данный момент не существует скрининговых методик по определению содержания плевромутилинов в кормах и кормовых добавках для животных. Основным методом для определения плевромутилинов является высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим детектированием. С помощью данных методик можно не только количественно определить содержание анализируемого соединения, но и точно установить химическую структуру соединений, присутствующих в образце. Однако для их проведения необходима сложная и длительная пробоподготовка, а также дорогостоящее оборудование. Поэтому для быстрого выявления потенциально несоответствующих образцов необходимо разрабатывать быстрые скрининговые методы. Наиболее

подходящими для этих целей являются иммунохимические методы, основанные на специфическом взаимодействии антиген-антитело.

Для разработки методики определения остаточного количества плевромутилинов за основу метод твердофазного непрямого конкурентного иммуноанализа [3]. Так как плевромутилины являются низкомолекулярными соединениями для создания методики были проведены синтезы конъюгатов вальнемулина с белками-носителями, такими как бычий сывороточный альбумин, овальбумин, гемоцианин лимфы улитки, карбодииимидным методом.

Полученными белковыми конъюгатами была проведена ежемесячная иммунизация кроликов и получены специфические поликлональные сыворотки, из которых в дальнейшем были отобраны наиболее специфичные.

Таблица 1 – Выбор оптимального разведения сыворотки и реагентов для проведения ИФА

Антиген, сорбированный на планшете	Сыворотки	Разведение	IC ₅₀ (ВАЛ), нг/мл
ВАЛ-БСА	Анти-ВАЛ-БСА	1/30000-1/128000	Отсутствует конкурентное связывание
	Анти-ВАЛ-ГЛУ	1/15000-1/45000	0,5-20
ВАЛ-ОВА	Анти-ВАЛ-БСА	1/2000-1/15000	Отсутствует конкурентное связывание
	Анти-ВАЛ-ГЛУ	1/3000-1/10000	100-150
ВАЛ-ГЛУ	Анти-ВАЛ-БСА	1/12000-1/30000	Отсутствует конкурентное связывание
	Анти-ВАЛ-ГЛУ	1/45000-1/150000	Отсутствует конкурентное связывание

В процессе работы были подобраны оптимальные условия постановки реакции: концентрации и условия сорбции иммунохимических реагентов, время проведения анализа, состав буферных растворов. В качестве ферментной метки использовали пероксидазу хрена. Также были рассмотрены различные способы экстракции плевромутилинов из кормов и кормовых добавок. В качестве экстрагирующего агента был выбран ацетонитрил.

В результате проведенной работы была получена калибровочная зависимость оптической плотности от концентрации вальнемулина (Рис.1). Линейный диапазон определения плевромутилинов составил 1– 50 мкг/кг, а предел обнаружения для вальнемулина составил 1

мкг/кг и для тиамулина – 4 мкг/кг. Время проведения ИФА анализа составило около двух часов с учетом пробоподготовки.

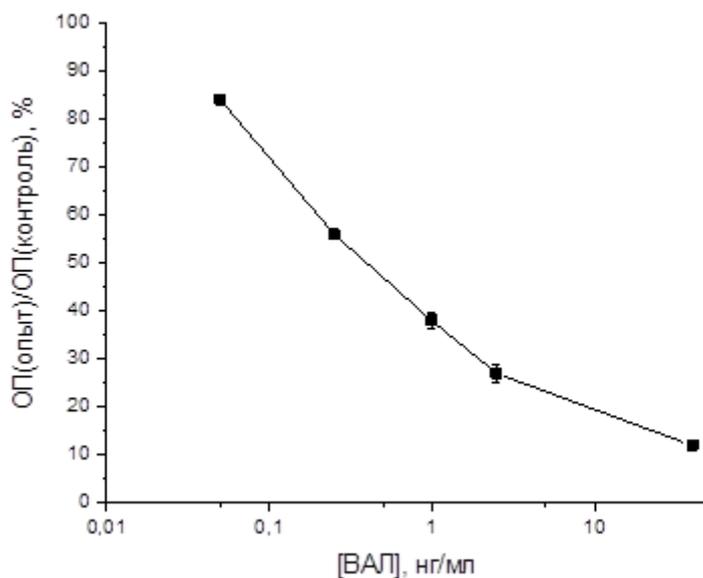


Рисунок 1 – Калибровочная кривая зависимости определения вальнемулина методом иммуноферментного анализа.

В результате проведенной работы был разработан высокочувствительный скрининговый метод определения плевромутилинов методом иммуноферментного анализа. Разработанная методика была апробирована на реальных образцах кормов и кормовых добавок. Было показано, что методика позволяет выявлять остаточные количества вальнемулина и тиамулина в концентрациях согласно установленным нормам, и может стать основой для производства отечественных тест-систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Novak R, Shlaes D.M. The pleuromutilin antibiotics: a new class for human use. // *Curr Opin Investig Drugs*.-2010.- V. 11-№ 2- P. 182-191.
2. Технический регламент таможенного союза ТР ТС 034/2013 «О безопасности мяса и мясной продукции». Утвержден Решением Комиссии Таможенного союза от 9 октября 2013 г. - № 68.
3. Wang Z., Li N., Zhang S., Zhang H., Sheng Y., Shen J. Production of antibodies and development of enzyme-linked immunosorbent assay for valnemulin in porcine liver // *Food Additives & Contaminants: Part A* - 2013- V.30 - № 2– P. 244-252.

**ОПТИМИЗАЦИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ
ПРИ SP-ICP-MS-АНАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦ
ДИОКСИДА ТИТАНА**

Наноразмерный диоксид титана находит широкое применение в промышленности, в том числе в производстве потребительских товаров личного пользования, косметики, фармацевтических препаратов, продуктов питания и др [1]. Относящиеся к группе потенциальных канцерогенов наночастицы диоксида титана требуют контроля своего содержания в контактирующих с человеком товарах и продуктах, в том числе – контроля размеров частиц [2].

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой в режиме детектирования отдельных частиц (SP-ICP-MS) при исследовании содержащих наночастицы диоксида титана образцов позволяет проводить единовременное определение содержания, концентрации, размеров частиц, распределения частиц по размерам в рамках одного анализа [3]. SP-ICP-MS – наиболее оптимальный метод определения размеров наночастиц диоксида титана в многокомпонентных матрицах, позволяющий проводить идентификацию и подсчет наночастиц с высокой производительностью и удовлетворительной воспроизводимостью.

Метод SP-ICP-MS позволяет регистрировать интенсивность сигнала каждой отдельной наночастицы диоксида титана после ее ионизации в плазме. Последовательный ввод наночастиц в систему в результате аспирации крайне разбавленной суспензии образца позволяет получить массив импульсных сигналов с пропорциональной массой ионизованной наночастицы интенсивностью [3]. С другой стороны, анализ отдельных частиц методом SP-ICP-MS осложнен наличием непрерывного фонового сигнала, обусловленного наличием растворенной формы элемента. Импульсные сигналы отдельных частиц малых размеров с низкой интенсивностью, близкой к интенсивности непрерывного фонового сигнала, экранируются в массиве сигналов фона. Тщательно подобранные операционные параметры при SP-ICP-MS-анализе наночастиц титана позволяют улучшить соотношение сигнал-шум, в большей степени разделяя сигналы частиц малых размеров и сигналы фона. Кроме того, принципы метода подразумевает

полную ионизацию исследуемой частицы в плазме, что также требует внимательного выбора параметров для соблюдения данного условия.

Регистрация сигналов отдельных частиц диоксида титана в SP-ICP-MS реализуется в ходе непрерывного последовательного измерения в течении заданного временного промежутка короткими интервалами накопления сигнала (микро- и миллисекунды) на постоянной массе. Ограничением квадрупольных масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой при SP-ICP-MS-анализе является возможность вести измерение сигнала только для одного заданного изотопа, что, с другой стороны, позволяет провести тщательную оптимизацию параметров с целью улучшения чувствительности системы.

В данном исследовании содержащиеся в образцах косметики наночастицы диоксида титана исследовали на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP RQ (Thermo Fisher Scientific, США). Регистрацию сигнала проводили на массе 48 для изотопа ^{48}Ti с распространенностью 73,8%. Операционные параметры выбирали в соответствии с рекомендациями производителя, мощность генератора плазмы (Вт) и поток пробоподающего газа (л/мин) изменяли в диапазонах 1000-1500 Вт и 0,7-1,1 л/мин соответственно для выбора оптимального значения. В рамках предварительного исследования раствор с известным содержанием ионной формы титана анализировали в заданных условиях для определения оптимальных параметров с наилучшей чувствительностью системы.

На рис.1 приведены зависимости изменения интенсивности сигнала на массе 48 в условиях изменения мощности генератора плазмы (Вт) при постоянной величине скорости потока пробоподающего газа (л/мин) (рис. 1а) и скорости потока пробоподающего газа (л/мин) при постоянной величине мощности генератора плазмы (Вт) (рис. 1б).

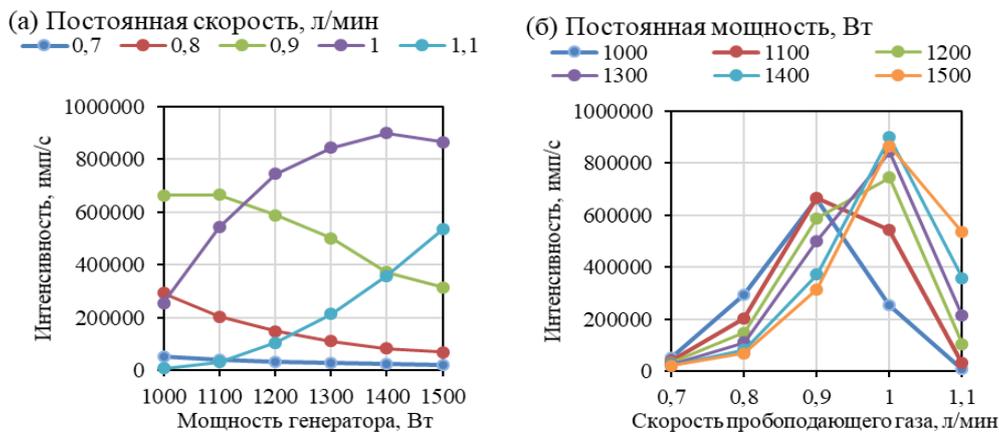


Рисунок 1 – Зависимости изменения интенсивности сигнала на массе 48 при изменении мощности генератора плазмы (а) и скорости потока пробоподающего газа (б)

Следует отметить, что в данном эксперименте параметр глубины пробоотбора оставался постоянным, как следствие – изменение интенсивности сигнала при изменении указанных параметров (принимая эффективность ионизации близкой к 100% в каждом случае) происходило предположительно в результате смещения зоны ионизации относительно положения конуса сэмплера.

На рис. 1а заметна тенденция к увеличению интенсивности сигнала с ростом мощности генератора плазмы при высокой скорости потока пробоподающего газа – зависимости при скорости 1 и 1,1 л/мин восходящие, хотя не во всех точках характеризуются наибольшими значениями интенсивности сигнала в рамках общей зависимости. Зависимости в диапазоне скорости потока пробоподающего газа 0,7-0,9 л/мин нисходящие, интенсивность сигнала с ростом мощности генератора плазмы падает.

На рис. 1б заметно, что меньшая скорость потока пробоподающего газа требует меньшей мощности генератора плазмы – зависимости при мощности генератора плазмы 1000 и 1100 Вт имеют максимум при скорости 0,9 л/мин, тогда как зависимости при мощности 1200 и более Вт – при скорости 1 л/мин.

Наивысшая точка зависимости с максимальной зарегистрированной интенсивностью при комбинации мощности генератора плазмы и скорости потока пробоподающего газа 1400 Вт и 1 л/мин соответственно позволяет предположить, что данные значения представляют наилучший выбор при SP-ICP-MS-анализе наночастиц диоксида титана малых размеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Séby F. Metal and metal oxide nanoparticles in cosmetics and skin care products // *Compr. Anal. Chem.* – 2021. – Vol. 93. – P. 381-427.
2. IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Carbon black, titanium dioxide, and talc // *IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum.* – 2010. – Vol. 93. – P. 1-413.
3. Meermann, B. ICP-MS for the analysis at the nanoscale-a tutorial review / B. Meermann, V. Nischwitz // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2018. – Vol. 33, № 9. – P. 1432–1468.

УДК 543.552.054.1

М.И. Назыров, Я.Р. Абдуллин, С.Д. Рустамов, Ю.А. Яркаяева
Уфимский университет науки и технологий
(г. Уфа, Россия)

ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНЫЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТОЙ ГРАФИТИРОВАННОЙ САЖИ CARBORACK X И НЕОМЕНТИЛЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНАНТИОМЕРОВ КЛОПИДОГРЕЛЯ

Клопидогрел (Клп) – ингибитор агрегации тромбоцитов, оказывает коронародилатирующее действие, широко применяется в профилактике ишемической болезни сердца, инфаркта миокарда и инсульта. В ходе изучения литературных данных было установлено, что только S-энантиомер Клп обладает антитромботической активностью, в то время как R-Клп не оказывает терапевтический эффект. Более того, в литературе встречается сравнительно малое количество работ, описывающих определение и распознавание R- и S-Клп с помощью энантиоселективных вольтамперометрических сенсоров (ЭВС), которые в отличие от конкурентных методов позволяют проводить подобные анализы с минимальным количеством затрачиваемых ресурсов. Всё это говорит об актуальности создания подобных ЭВС. В данной работе для распознавания и определения энантиомеров Клп представлен вольтамперометрический сенсор на основе стеклоуглеродного электрода (СУЭ), модифицированного мезопористой графитированной сажой Carborack X (СрХ) и производным фульвена неоментилциклопентадиеном (NMCP).

В предложенном сенсоре роль хирального селектора выполняет NMCP, однако сенсорный слой оказывается нестабильным, хрупким и малочувствительным к аналиту при простом нанесении вещества на поверхность СУЭ. Для улучшения его характеристик используется комбинация NMCP и СрХ. Благодаря большой площади поверхности и сверхвысокой проводимости СрХ прочно адсорбирует молекулы хирального селектора на поверхности сенсора, при этом улучшая его аналитические и механические характеристики. Это отражается на квадратно-волновых вольтамперограммах (КВВ). Из Рис. 1 видно, что нанесение NMCP на электрод значительно снижает токи пиков, тогда как сенсор на основе СрХ даёт прирост в значениях высот в сравнении с чистым СУЭ, но не обладает энантиоселективностью. Использование СУЭ/СрХ/NMCP позволяет получить отличные друг от друга КВВ R- и S-Клп как по токам пиков, так и по потенциалам ($I_{pR}/I_{pS}=1.29$,

$\Delta E_p = 35$ мВ), при этом значения RSD не превышают 3.5%.

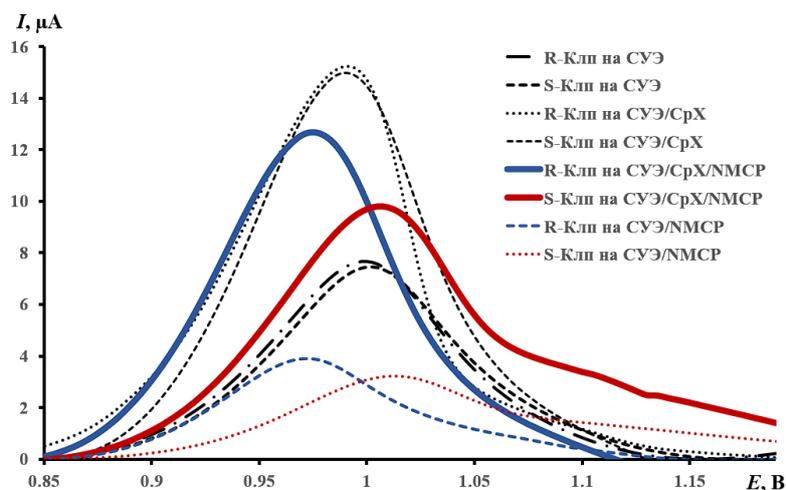


Рисунок 1 – КВВ R- и S-Кли на СУЭ, СУЭ/СрХ/НМСП и СУЭ/СрХ/НМСП

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант № 21-13-00169)

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. A. Yarkaeva / Voltammetric sensor system based on Cu(II) and Zn(II) amino acid complexes for recognition and determination of atenolol enantiomers / Y. A. Yarkaeva, V. N. Maistrenko, L. R. Zagitova // J. Electroanal. Chem. – 2021. – Vol. 903. – P. 115839.
2. L. R. Zagitova / Novel chiral voltammetric sensor for tryptophan enantiomers based on 3-neomenthylindene as recognition element / L. R. Zagitova, V. N. Maistrenko, Y. A. Yarkaeva // J. Electroanal. Chem. – 2021. – Vol. 880. – P. 114939.

УДК 543.552.054.1

A.A. Seluyanova, Yu.B. Teres, R.A. Zilberg
Ufa University of Science and Technology
(Ufa, Russia)

ENANTIOSELECTIVE VOLTAMMETRIC SENSORS BASED ON COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITION METALS FOR RECOGNITION AND DETERMINATION OF NAPROXEN ENANTIOMERS

On the modern pharmaceutical market, there are many drugs and biologically active additives (BAA), which include optically active compounds. Their analysis is important for pharmaceuticals and medicine; therefore, the development of new enantioselective voltammetric sensors (EVS) [1–5] is currently relevant, which allows creating inexpensive and affordable portable quality control systems for modern drugs and BAA. A promis-

ing direction in the creation of EVS is the use of complex compounds of transition metals with organic chiral ligands as modifiers.

To recognize and determine the enantiomers of naproxen (Nap), voltammetric sensors were developed based on a glassy carbon electrode (GCE) modified with a composite of a polyelectrolyte complex of chitosan and N-succinylchitosan (PEC) and mixed chelate complexes $[M(S-Ala)_2(H_2O)_n]-[M(S-Phe)_2(H_2O)_n]$ ($M = Cu(II), Zn(II); n = 0-1$) as chiral selectors. It was found that when only PEC was applied, the difference in the analytical signals of the Nap enantiomers was insignificant. By adding amino acids or chelate complexes, enantioselectivity was increased. The best results were observed on GCE/PEC- $[Cu(S-Ala)_2]-[Cu(S-Phe)_2]$ (1) and GCE/PEC- $[Zn(S-Ala)_2(H_2O)]-[Zn(S-Phe)_2(H_2O)]$ (2) ($i_{pS}/i_{pR} = 1.27$ and $\Delta E = 30$ mV for 1; $i_{pS}/i_{pR} = 1.12$ and $\Delta E = 20$ mV for 2). Linear relationships between the anodic current and the concentration of analyte enantiomers were obtained in the range of $5.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$ Mol L⁻¹ on the (1) sensor and $2.5 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-3}$ Mol L⁻¹ on the (2) sensor. The limit of detection (LOD) (3 s/m) and the limit of quantification (LOQ) (10 s/m) were found to be: 0.38 μ M and 1.25 μ M for R-Nap, 0.30 μ M and 0.99 μ M for S-Nap on the (1) sensor; 0.42 μ M and 1.40 μ M for R-Nap, 0.38 μ M and 1.26 μ M for S-Nap on the (2) sensor. To assess the correctness of the determination of Nap enantiomers by the developed sensors in model solutions, the "added-found" method was used. Relative standard deviation (RSD) ranges from 0.9% to 2.1%, which indicates good reproducibility of the results. Also, to evaluate the analytical capabilities, the sensors were tested for the determination of Nap enantiomers in biological fluids. The relative standard deviation does not exceed 4.7%.

LITERATURE

1. Яркаяева, Ю.А. Вольтамперометрический сенсор на основе композита 3,4,9,10-перилентетракарбоновой кислоты для распознавания и определения энантиомеров тирозина / Ю.А. Яркаяева, Д.И. Дубровский, Р.А. Зильберг, В.Н. Майстренко, В.М. Корнилов // Журнал аналитической химии. – 2020. – Т. 75, № 12. – С. 1108-1118.
2. Zilberg, R.A. Rational design of highly Enantioselective composite voltammetric sensors using a Computationally predicted Chiral modifier / R.A. Zilberg, I.V. Vakulin, Yu.B. Teres, I.I. Galimov, V.N. Maistrenko // Chirality. – 2022. – Vol. 34, No 11. – P. 1472-1488.
3. Яркаяева, Ю.А. Сенсор для распознавания и определения энантиомеров триптофана, на основе модифицированного энантиоморфными кристаллами бромтрифенилметана угольно-пастового электрода / Ю.А. Яркаяева, Е.Н. Исламуратова, Л.Р. Загитова, В.Ю. Гуськов, Р.А. Зильберг, В.Н. Майстренко // Журнал аналитической химии. – 2021. – Т. 76, № 11. – С. 1038-1048.

4. Zilberg, R. A. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R.A. Zilberg, T.V. Berestova, R.R. Gizatov, Yu.B. Teres, M.N. Galimov, E.O. Bulysheva // *Inorganics*. - 2022. - Vol. 10, No 8. - P. 117.

5. Зильберг, Р.А. Энантиоселективные вольтамперометрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р.А. Зильберг, Л.Р. Загитова, И.В. Вакулин, Ю.А. Яркаяева, Ю.Б. Терес, Т.В. Берестова // *Журнал аналитической химии*. - 2021. - Т. 76, № 12. - С. 1111 – 1122.

УДК 543.552.054.1

Yu.B. Teres, E.O. Bulysheva, R.A. Zilberg
Ufa University of Science and Technology
(Ufa, Russia)

COMPOSITE VOLTAMMETRIC SENSORS BASED ON COMPLEX COMPOUNDS OF TRANSITION METALS FOR RECOGNITION AND DETERMINATION OF PROPRANOLOL ENANTIOMERS

In many pharmaceutical preparations, the active substance is an optically active compound, and therefore there is a need for enantiomeric analysis at all stages of the development and use of such preparations. Usually, various electrochemical methods are used for these purposes (NMR spectroscopy, capillary electrophoresis, chromatography, etc.). However, most of the methods do not have sufficient rapidity, so in recent years there has been a constantly growing interest in the development of new methods of enantiomeric analysis, which include methods based on enantioselective voltammetric sensors (EVS) [1-5]. At the moment, EVS based on complex compounds of transition metals with organic chiral ligands are of the greatest interest, which are characterized by simple manufacture, availability, and relative cheapness.

To develop composite voltammetric sensors based on a glassy carbon electrode (GCE), a polyelectrolyte complex of chitosan and N-succinylchitosan (PEC) and mixed chelate complexes $[M(S-Ala)_2(H_2O)_n]-[M(S-Phe)_2(H_2O)_n]$ ($M = Cu(II), Zn(II); n = 0-1$) as chiral selectors. Enantiomers of propranolol (Prp) acted as the analyte. According to the obtained differential-pulse voltammograms, it was concluded that the difference in analytical signals on GCE and GCE/PEC is insignificant. The greatest differences between the analytical signals of Prp enantiomers were observed on GCE/PEC- $[Cu(S-Ala)_2]-[Cu(S-Phe)_2]$ (1) ($i_{pS}/i_{pR} = 1.37$ and $\Delta E = 20$ mV) and

GCE/PEC-[Zn(S-Ala)₂(H₂O)]-[Zn(S-Phe)₂(H₂O)] (2) ($i_{pS}/i_{pR} = 1.12$ and $\Delta E = 20$ mV). The linear nature of the dependence of the current of the Prp oxidation peak on its content in solution remains in the concentration range from 2.5×10^{-5} to 1.0×10^{-3} Mol L⁻¹ with limit of detection (LOD) (3 s/m) of 1.24 μ M and 0.90 μ M and limit of quantification (LOQ) (10 s/m) 4.15 μ M and 3.02 μ M for R- and S-Prp respectively on the sensor (1). For sensor (2), the linear dependence remains in the range from 5.0×10^{-5} to 1.0×10^{-3} Mol L⁻¹, LOD and LOQ are 0.87 μ M and 2.91 μ M for R-Prp, 0.78 μ M and 2.62 μ M for S-Prp respectively. The correctness of determination of Prp enantiomers in model solutions was assessed by the “added–found” method. To evaluate the analytical capabilities, the sensors were tested for the determination of Prp enantiomers in biological fluids. Statistical evaluation of the results using the “added–found” method indicates the absence of a significant systematic error.

LITERATURE

1. Zilberg, R. A. Chiral selectors in voltammetric sensors based on mixed phenylalanine/alanine Cu(II) and Zn(II) complexes / R.A. Zilberg, T.V. Berestova, R.R. Gizatov, Yu.B. Teres, M.N. Galimov, E.O. Bulysheva // *Inorganics*. - 2022. - Vol. 10, No 8. - P. 117.
2. Майстренко, В.Н. Энантиоселективные вольтамперметрические сенсоры на основе хиральных материалов / В.Н. Майстренко, Р.А. Зильберг // *Журн. аналит. химии*. - 2020. - Т. 75, № 12. - С. 1080 – 1096.
3. Zilberg, R.A. Rational design of highly Enantioselective composite voltammetric sensors using a Computationally predicted Chiral modifier / R.A. Zilberg, I.V. Vakulin, Yu.B. Teres, I.I. Galimov, V.N. Maistrenko // *Chirality*. – 2022. – Vol. 34, No 11. – P. 1472-1488.
4. Vakulin, I.V. Semi-empirical methods in RedOx potential calculations of substituted aromatic compounds: Parameterizations, solvation models, approximation by frontier molecular orbital energies / I.V. Vakulin, D.V. Bugaets, R.A. Zilberg, V.N. Maistrenko // *Electrochimica Acta*. – 2019. – Vol. 294. – P. 423-430.
5. Зильберг, Р.А. Энантиоселективные вольтамперметрические сенсоры на основе аминокислотных комплексов Cu(II), Co(III), Zn(II) / Р.А. Зильберг, Л.Р. Загитова, И.В. Вакулин, Ю.А. Яркаяева, Ю.Б. Терес, Т.В. Берестова // *Журнал аналитической химии*. - 2021. - Т. 76, № 12. - С. 1111 – 1122.

И.П. Трифонова, Ю.А. Родичева,
Д.А. Трофименко, Е.Д. Тесля, В.А. Бурмистров
Ивановский государственный химико-технологический университет
(г. Иваново, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИДРОГЕЛЕЙ КРАХМАЛА НА РЕОМЕТРЕ С ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМОЙ «КОНУС-ПЛИТА»

Метод ротационной вискозиметрии основывается на создании деформации сдвига в жидкости расположенной между двумя поверхностями, движущимися относительно друг друга. Ротационные вискозиметры могут быть трех типов: коаксиальные цилиндры, система конус – плита; система плита – плита. Ротационные вискозиметры с измерительной системой «конус–плита» обеспечивают однородность скорости сдвига в измерительном зазоре. Такие вискозиметры применяются для измерения зависимости вязкости от скорости сдвига у вязкоупругих жидкостей, т. е. проявляющих ярко выраженные неньютоновский характер течения. Измеряемыми величинами являются обороты и крутящий момент движущегося элемента системы. Данные интегральные характеристики позволяют вычислить другие величины: касательные напряжения, скорости сдвига и такие реологические параметры системы как вязкость.

Все измерения проводились на реометре Anton Paar MCR 102 с измерительной системой конус – пластина CP50-1 (диаметр 50 мм, угол конуса 1 градус). Контроль температуры системы проводился с помощью элемента Пельтье Р-PTD. Как реометр, так и систему управления температурой контролировали программным обеспечением RheoCompass™ от Anton Paar. Системы конус – пластина во время теста взаимодействуют с образцом только в определенном объеме 0,5 г между зафиксированной пластиной и измерительным конусом. Такие системы выполнены с соблюдением стандартов ISO 3219-1993, которые точно устанавливают утвержденную геометрию. Образец геля помещали непосредственно на нижнюю нагревательную пластину. Клиновидное пространство между валом и пластиной приводит к тому, что на исследуемый образец имеет постоянную скорость сдвига по всему объему – это значительное преимущество, которое позволяет измерять значения абсолютной вязкости.

Кривые течения для композиций на основе кукурузного крахмала и глицерина получали при температуре 25 °С (с точностью 0,01°С) в интервале скоростей сдвига (1-150) 1/с (точность 0,1 1/с).

Крахмальный гидрогель с концентрацией крахмала 4% готовили путем смешивания с дистиллированной водой и нагревания до 90°C. Содержание глицерина основано на предварительных тестах. Глицерин вводили двумя разными способами: смешение компонентов на магнитной мешалке в течение 40 минут (способ 1); обработкой крахмального гидрогеля в роторно-импульсном аппарате в течение 4 с и смешением компонентов (способ 2).

На рис. 1 представлены экспериментально полученные зависимости вязкости от скорости сдвига исследованных образцов.

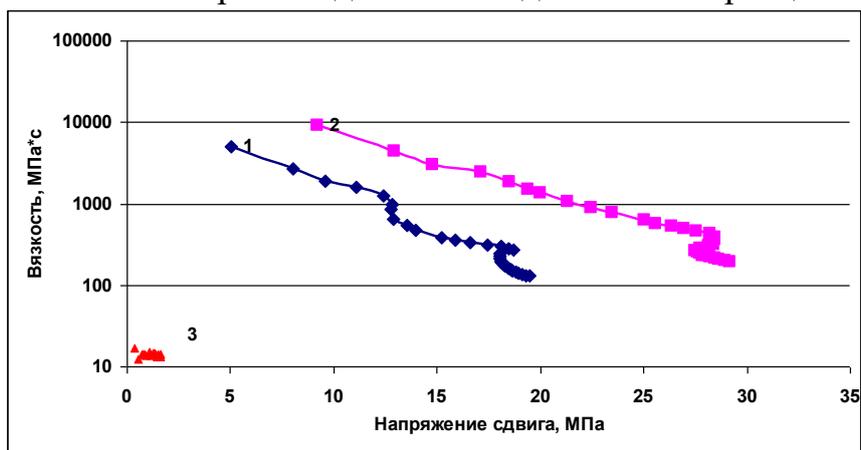


Рисунок 1 – Зависимость вязкости от напряжения сдвига для композиций: 1 - исходный крахмальный гидрогель, 2 - крахмальный гидрогель с глицерином (способ 1), 3 - крахмальный гидрогель с глицерином (способ 2)

Вязкость композиции, полученной по способу 2, снижается весьма значительно.

Экспериментальные реологические кривые (рис.2) были описаны уравнением Оствальда – де Ваале (1) и Бингама (2) [1]:

$$\tau = k \cdot \gamma^n \quad (1)$$

$$\tau = \tau_0 + k \cdot \gamma, \quad (2)$$

где τ – напряжение сдвига, Па; τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па; k – коэффициент консистенции (структурированности), Па·сⁿ; γ – скорость сдвига, с⁻¹; n – показатель неньютоновского течения раствора (индекс течения).

Аппроксимация кривых течения уравнением Оствальда – де Ваале дает лучшие результаты для гидрогеля без добавок и для композиции, полученной по способу 1.

Кривая 3 для композиции с предварительно обработанным гидрогелем крахмала аппроксимируется уравнением Бингама с высоким коэффициентом корреляции (см. табл.).

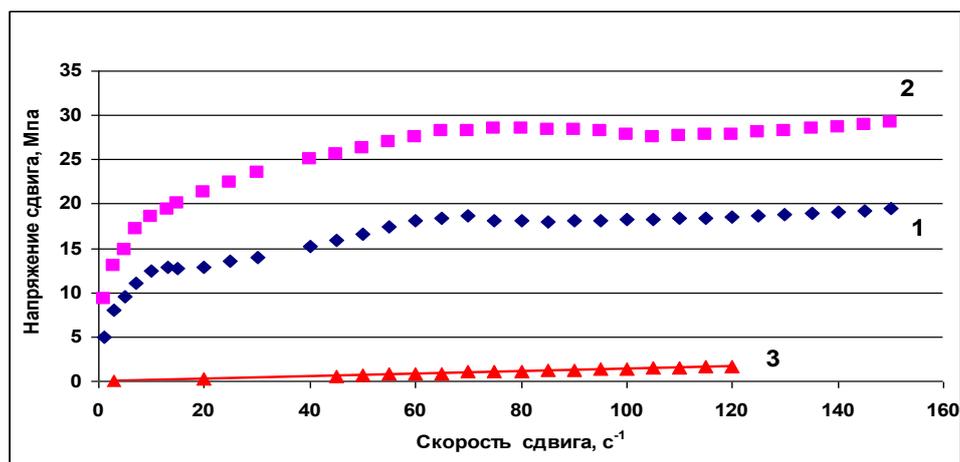


Рисунок 2 – Реологические кривые для композиций:
1 - исходный крахмальный гидрогель, 2 - крахмальный гидрогель с глицерином (способ 1), 3 - крахмальный гидрогель с глицерином (способ 2)

Таблица – Коэффициенты реологических уравнений

Композиция	k	n	τ_0	r^2
исходный крахмальный гидрогель	6,4	0,23	-	0,95
крахмальный гидрогель с глицерином (способ 1)	10,9	0,21	-	0,95
крахмальный гидрогель с глицерином (способ 2)	0,014	1	0,016	0,99

Общая структурная особенность неньютоновских жидкостей состоит в присутствии единиц течения, размеры которых намного превышают размеры молекул жидкости, таких как кластеры, агрегаты и т.д. Таким образом, вязкая жидкость рассматривается как сплошная дисперсионная среда, а любые частицы – как дисперсная фаза [2]. Механическая обработка гидрогелей крахмала по методике, предложенной в работе [3] приводит к разрушению межмолекулярных связей, уменьшению размеров структурных единиц, благодаря чему характер течения композиции становится близким к Ньютонскому.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. СПб: Профессия, 2007. 560 с.
2. Кирсанов Е.А., Матвеев В.Н. Неньютоновское поведение структурированных систем. Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2016. 384 с.
3. Юсова А. А. Влияние гидроакустического воздействия на состояние и гелеобразующую способность крахмальных суспензий/ Юсова А. А., Лосев Н. В., Липатова И. М. // *Журнал прикладной химии.* - 2015. - Т. 88. Вып. 4. –С.631-638.

ИННОВАЦИОННЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СООТНОШЕНИЯ КАЛЬЦИЙ : МАГНИЙ В РАСТВОРАХ

В настоящее время главной задачей аналитической химии является проведение эффективного, быстрого и точного анализа. Поэтому вопросы разработки или усовершенствования различных методов проведения анализа с целью повышения их эффективности с наименьшими затратами – одна из современных мировых тенденций.

Оптимальный режим жизнедеятельности живого организма обеспечивается поступлением из окружающей среды различных микро- и макроэлементов. Особенно важно не только стабильное поступление, например, металлов, но и их сбалансированность. Жизнедеятельность живого организма напрямую зависит от поступления в него кальция и магния.

Для оптимального функционирования человеческого организма соотношение кальция : магний в организме должно быть 2:1 [1]. Контроль этого соотношения важен как в физиологических растворах организма (слюна, кровь, лимфа, моча), так и в окружающей среде, откуда поступают эти металлы (почва, вода, растения), так как, например, при активном насыщении организма кальцием кости приобретают хрупкость, мышцы твердеют и суставы теряют свою подвижность. Поэтому, контроль соотношения кальция и магния в различных растворах актуален.

Целью данной работы является разработка инновационного способа анализа соотношения кальция и магния в растворах, исключающего многооперационность, использование большого количества реактивов, большие затраты времени на проведение анализа.

Известно комплексонометрическое определение кальция и магния титрованием исследуемого раствора Трилоном Б сначала суммы кальция и магния, затем отдельно кальция, содержание магния определяют по разности результатов титрования [2]. Недостатками являются многооперационность, приготовление и дополнительное использование кислоты/щелочи и буферного раствора для изменения кислотности среды.

Проблемой является и малая производительность из-за необходимости проведения дополнительных подготовительных операций. Известен способ фотометрического определения магния с титановым

желтым в присутствии кальция [3], по которому влияние кальция устраняют связыванием его с сахарозой или маннитом в растворимый комплекс. Недостатком этого метода является отсутствие возможности определения содержания кальция, а значит и соотношения кальция : магний.

Нами впервые был разработан способ [4], позволяющий количественно и быстро установить присутствие магния и кальция в одной подготовленной пробе растворе при одном и том же значении $pH > 12$.

Задачей, на решение которой направлен разработанный нами способ, является оперативный и точный анализ содержания магния, а также кальция в одном подготовленном растворе при одном и том же значении $pH > 12$.

Поставленная задача решается тем, что в анализируемый раствор, содержащий соли кальция и магния, добавляется несколько крупинок сахарозы или маннита для удержания кальция в растворе в виде комплекса с константой нестойкости равной $1,79 \cdot 10^{-3}$. И далее осуществляется спектрофотометрический анализ магния с титановым желтым при 545 нм.

По этому способу не мешает определению магния даже пятикратный избыток кальция. После спектрофотометрического определения магния используется комплексометрический метод определения кальция при этом же значении $pH > 12$ в той же аликвоте приготовленного раствора титрованием Трилоном Б в присутствии мурексида по ГОСТ 26487, п. 2.4.2. В результате определения содержания магния и кальция устанавливается соотношение магний : кальций в анализируемом объекте.

Такое техническое решение обеспечивает оперативность определения, исключает приготовление, а также использование кислот, щелочей и буферных растворов для корректировки pH среды, что значительно упрощает процесс.

Возможность осуществления показана примерами.

Пример 1. Пробу воды из истока реки Волга объемом 10 мл помешали в мерную колбу на 50 мл, добавляли раствор NaOH до $pH > 12$ и дистиллированную воду до метки. Аликвоту приготовленного раствора титровали Трилоном Б в присутствии мурексида. Установлено содержание кальция 7,21 мг/л.

Пример 2. Пробу воды из реки Волга в районе г. Твери объемом 10 мл помешали в мерную колбу на 50 мл, добавляли раствор NaOH до $pH > 12$ и дистиллированную воду до метки. Аликвоту приготовленного раствора титровали Трилоном Б в присутствии мурексида. Установлено содержание кальция 37,00 мг/л.

Пример 3. Пробу воды из истока реки Волга объемом 10 мл помешали в мерную колбу на 50 мл, добавляли несколько крупинок сахарозы для удержания кальция в растворе в виде комплекса, добавляли раствор NaOH до $pH > 12$, 0,2 мл 0,1% раствора титанового желтого и дистиллированную воду до метки. Аликвоту окрашенного раствора фотометрировали при $\lambda = 545$ нм. Установлено содержание магния 2,92 мг/л.

Пример 4. Пробу воды из реки Волга в районе г. Твери объемом 10 мл помешали в мерную колбу на 50 мл, добавляли несколько крупинок сахарозы для удержания кальция в растворе в виде комплекса, добавляли раствор NaOH до $pH > 12$, 0,2 мл 0,1% раствора титанового желтого и дистиллированную воду до метки. Аликвоту окрашенного раствора фотометрировали при $\lambda = 545$ нм. Установлено содержание магния 11,00 мг/л.

Определяли соотношение кальция : магний в истоке реки Волга $7,21 : 2,92 = 2,5$ и в реке Волга в районе г. Твери $37,00 : 11,00 = 3,36$. Полученные результаты анализа опубликованы в научном журнале «Водные ресурсы» [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. Практическое руководство под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш. шк., 2001, С. 243-244.
2. Инструкция НСАМ 175-х. Химические методы. Магний. Фотометрическое определение магния с титановым желтым в породах и рудах, Мин. геологии СССР, ВИМС, М.: 1980.
3. Пат.2788746 Российская Федерация, МПК G01N 31/22 G01N 31/16 G01N 21/25. Способ определения соотношения кальция : магний в растворах / Уварова С.С, Никольский В.М., Толкачева Л.Н., Гридчин С.Н., заявитель и патентообладатель ТвГУ. – №2022111702. заявл. 28.04.22, опубл. 24.01.23, Бюл. № 3. – 5 с.
4. Тихомиров, О.А. Региональный ретроспективный анализ воды и донных отложений верхней Волги / О.А. Тихомиров, А.В. Бочаров, В.М. Никольский, Н.Е. Сердитова, С.Н. Смирнов // Водные ресурсы. –2022. – Т. 49, № 3. – С. 325-332.

ИЗУЧЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ПОЛИЛАКТИДА С ХИТИНОМ И ХИТОЗАНОМ

Полимер полилактид (ПЛА), получаемый на основе молочной кислоты, является очень перспективным полимером для применения в медицине в качестве биоразлагаемых материалов. Однако, скорость биоразложения у ПЛА невысокая. Добавление к ПЛА других биоразлагаемых полимеров, например, таких полимеров как хитин (ХТ) и хитозан (ХТЗ), может стать выходом из сложившейся ситуации, которые обладают комплексом ценных свойств. Кроме повышения скорости биоразложения, введение этих полимеров может придать материалу на основе ПЛА способность бороться с бактериальной инфекцией. Варьируя количество вводимого в композицию ХТ или ХТЗ, можно целенаправленно изменять степень водопоглощения материала, а стало быть, и уровень биодеструкции. Однако, при создании композиционных материалов путем переработки расплава ПЛА, может возникнуть проблема, связанная с неспособностью ХТ и ХТЗ при нагревании переходить без разложения в вязкотекучее состояние. Целью работы стало изучение возможности получения композитов на основе смесей ПЛА с ХТ и ХТЗ путем переработки расплава, а также влияние введенного наполнителя на способность к водопоглощению композиционного материала.

В работе использовали два образца ПЛА: марки bio-101 (ПЛА-1) и марки L175 (Product Data Sheet Luminy) (ПЛА-2), два образца ХТЗ: ХТЗ-1 с молекулярной массой 334000 и ХТЗ-2 с молекулярной массой 116000 производства ЗАО Биопрогресс (Щелково, Россия) и один образец ХТ. Процесс получения композитов осуществляли на лабораторном пластографе «Plastograph EC» (Brabender, Германия) при нагрузке 200 Н. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе «AutoMH-NE» (Carver, США). В ряде случаев образцы ХТ и ХТЗ-1 были расфракционированы на три фракции: фракция 1 (частицы со средним размером 0.5 мм), фракция 2 (частицы со средним размером от 0.3 мм) и фракция 3 (частицы с размером порядка 0.15 мм). ХТЗ-2 фракционированию не подвергался, он изначально содержал частицы со средним размером 0.05 мм.

Установлено, что наличие в композиции наполнителя и его дисперсность сказывается на способности композитов к водопоглощению. Чем больше наполнителя присутствует в композиции (рис. 1) и чем меньше его размер (рис. 2), тем больше степень сорбции паров воды и выше скорость процесса. Наибольшей степенью и скоростью сорбции характеризуются образцы ПЛА, наполненные ХТЗ-2, наименьшей – наполненные крупной фракцией ХТ (рис. 3).

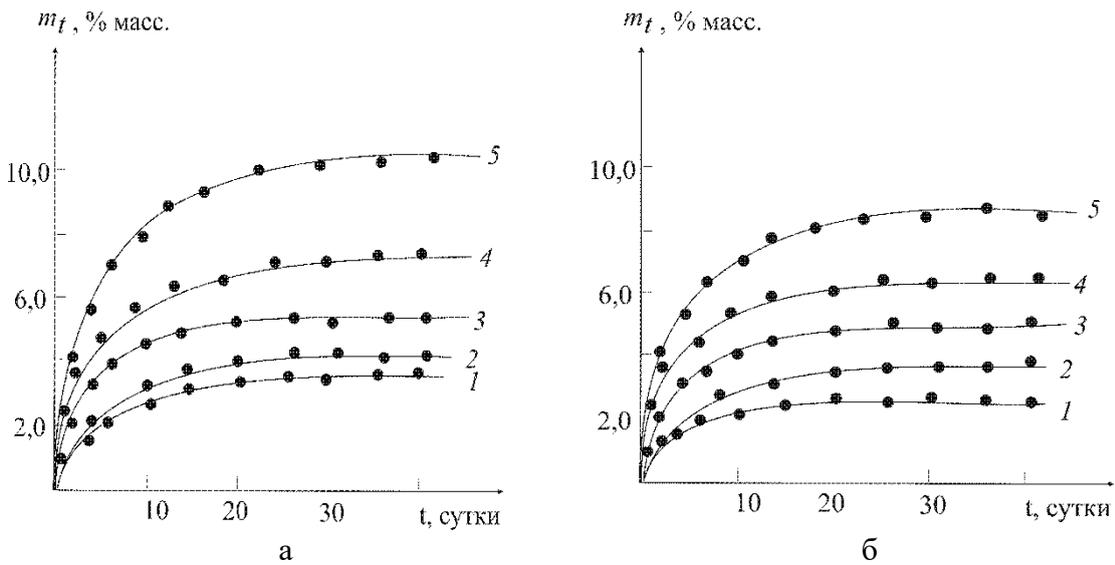


Рисунок 1 – Сорбция паров воды композитами на основе ПЛА-1 (рисунок а) и ПЛА-2 (рисунок б), содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 20 (4) и 50 (5) м.ч. ХТЗ-1.

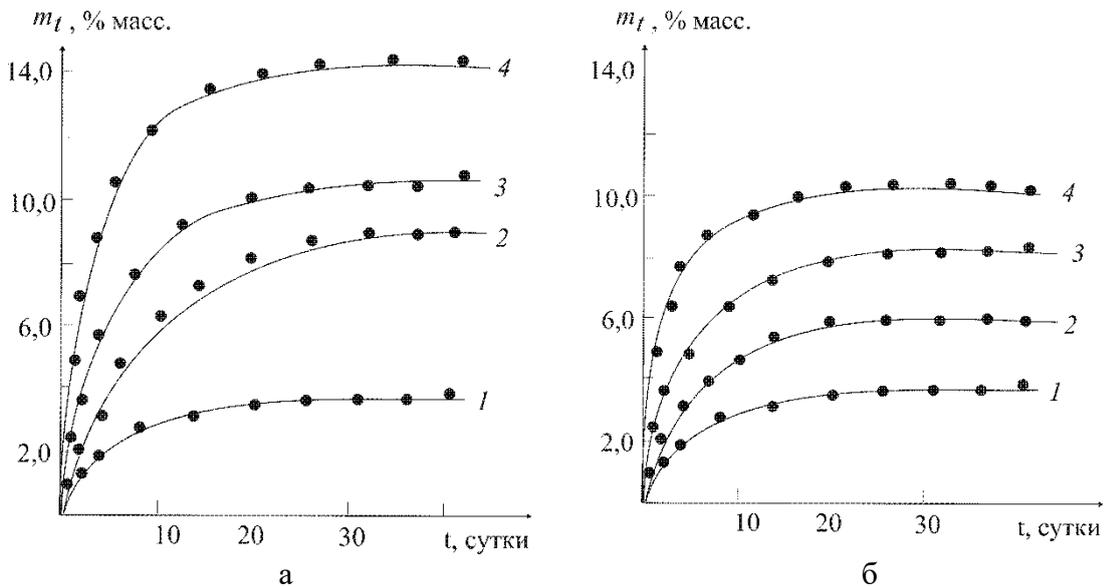


Рисунок 2 – Сорбция паров композитами на основе ПЛА-2 (1), содержащей 20 м.ч. ХТЗ-1 (рисунок а) и ХТ (рисунок б) (2-4) фракции 1 (2), фракции 2 (3) и фракции 3 (4).

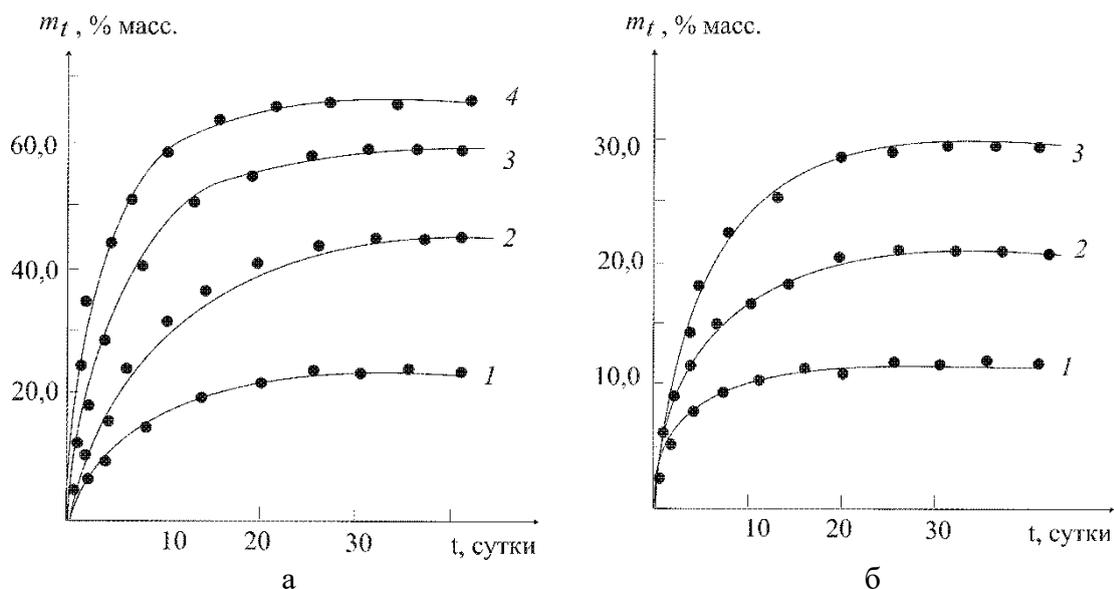


Рисунок 3 – Сорбция паров воды образцами ХТЗ (рисунок а) и ХТ (рисунок б) фракции 1(1), 2 (2), 3 (3) и ХТЗ-2 (4).

Таким образом, наибольшей степенью и скоростью сорбции характеризуются композиты полилактида, наполненные мелкодисперсным образцом хитозана, наименьшими – наполненные крупнодисперсной фракцией хитина, что коррелирует со степенью и скоростью сорбции самих наполнителей. Наличие наполнителя в полилактидной матрицы увеличивает ее способность к водопоглощению в 4-5 раз.

УДК 541.6

А.С. Шуршина, М.А. Афанасьева, Е.И. Кулиш
Уфимский университет науки и технологий (г. Уфа, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ ПЕКТИН-ВОДА-ГЛИЦЕРИН

Создание современных материалов для медицины и фармации, например, лекарственных форм пролонгированного действия на сегодняшний день невозможно представить себе без использования полимеров. Среди них – пектин, полимер природного происхождения, являющийся структурным компонентом клеточных стенок растений. Он обладает хорошими гелеобразующими свойствами, отличается биodeградируемостью и биосовместимостью с живыми организмами. Отсутствие токсичности, биологическая активность, способность к образованию комплексных соединений и другие его свойства, делают пектин крайне перспективным полимером для создания материалов биомедицинского назначения. При этом актуальной является проблема разработки методов управления структурой полимера в растворе как

способа регулирования комплекса формируемых материалами свойств.

Самым распространенным способом изменения уровня структурообразования в растворах является регулирование природы растворителя, за счет использования модифицирующих добавок или со-растворителей. Целью данной работы стало изучение влияния модифицирующей добавки (со-растворителя) глицерина на свойства водных растворов пектина.

Объектом исследования служил пектин (ПК) цитрусового происхождения производства SIGMA-ALDRICH с содержанием галактуроновой кислоты 74.0 % и значением характеристической вязкости, определенной при 25°C, $\eta = 5.0$ дл/г. В качестве растворителя использовалась бидистиллированная вода. В качестве модифицирующей добавки (со-растворителя) использовали глицерин. Объемное соотношение в смешанном растворителе вода : глицерин составляло 90 : 10; 80 : 20 и 70 : 30.

Реологические измерения водных растворов ПК проводили на модульном динамическом реометре Haake Mars III при температуре $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в осцилляционном режиме при частоте осцилляции от 0.01 до 10 c^{-1} с определением значений комплексной вязкости η^* , модуля накоплений G' и модуля потерь G'' .

Известно, что система полимер – смешанный растворитель характеризуется более ранним формированием сетки зацеплений по сравнению с раствором полимера в индивидуальном растворителе. Как следствие, протекающие процессы агрегации макроцепей способствуют формированию системы с вязкоупругими свойствами. Судить об этом можно по данным реологических измерений, проведенных в режиме осцилляции.

В ходе работы установлено, что вязкость растворов ПК небольшой концентрации (до 5 г/дл) в определенном диапазоне частот не зависит от частоты осцилляции, т.е. раствор представляет собой ньютоновскую жидкость. Повышение содержания ПК в растворе приводит к типичному для псевдопластичных жидкостей уменьшению вязкости с увеличением частоты осцилляции.

Добавление со-растворителя приводит к двум эффектам: во-первых, к увеличению вязкости ПК и, во-вторых, к более раннему формированию сетки зацеплений, вследствие которой уменьшается значение концентрации, при которых раствор ПК перестает вести себя как ньютоновская жидкость. Например, раствор ПК с концентрацией 5 г/дл, который при использовании в качестве растворителя воды вел себя как ньютоновская жидкость, в смешанном растворителе

вода:глицерин ведет себя как псевдопластичная жидкость. При этом прирост вязкости обусловлен не только ростом вязкости растворителя, вследствие добавления более вязкого, чем вода, глицерина, но и процессами структурирования полимера в присутствии модифицирующей добавки.

Определение значений модуля накоплений G' и модуля потерь G'' для растворов ПК показало, что для концентраций ПК ниже 10 г/дл модуль потерь в исследуемом диапазоне частот осцилляции имеет большие значения, чем модуль накоплений ($G' < G''$). Этот факт свидетельствует о том, что растворы ПК ведут себя как вязкоупругие жидкости.

По мере концентрирования раствора полимера частотная зависимость модуля накоплений и потерь изменяется. При концентрации ПК в растворе порядка 11 г/дл, модуль накоплений в изученном диапазоне частот пересекается со значением модуля потерь. Для растворов ПК с концентрацией 20 г/дл и выше значения модуля накоплений имеют большие значения, чем значения модуля потерь ($G' > G''$) во всем исследуемом интервале частот, что свидетельствует о формировании упруго-вязкого тела и формировании полимерного геля.

Определение частотной зависимости модуля накоплений и потерь в смешанном растворителе вода-глицерин позволяет отметить следующее. Во-первых, для сопоставимых концентраций ПК в растворе и G' , и G'' имеют большие значения, чем при использовании в качестве растворителя воды. Во-вторых, пересечение модуля накоплений и потерь происходит при меньших значениях концентрации ПК. В-третьих, переход в гелеобразное состояние в присутствии со-растворителя глицерина происходит при значительно меньших концентрациях ПК, нежели в его отсутствии. Фактически, уже раствор ПК с концентрацией 9 г/дл в изученном диапазоне осцилляций представляет собой упруго-вязкое нетекучее тело.

Таким образом, изучение растворов ПК в режиме осцилляции в присутствии со-растворителя глицерина позволяет говорить о том, что данная модифицирующая добавка может с успехом использоваться, например, при создании мягких лекарственных форм, поскольку введение глицерина позволяет существенно увеличить вязкость раствора и придать раствору свойства упруго-вязкого геля.

УДК 541.64.183.12

Ҳайдаров Бекзод Ҳамза ўғли, Эгамова Мунира Қаршибоевна,
Ибодуллаева Гавҳар Ҳусниддин кизи
Янгиерский филиал Ташкентского химико-технологического института
(г. Янгиер, Узбекистан)

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОИАНИЛИНА И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ИЗУЧЕНИЕ ИХ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Аннотация. Ушбу мақолада полианилин ва полиакрил килота асосида олинган композицион системаларнинг кимёвий хоссаларини ўрганишда инфрақизил спектроскопия усулидан фойдаланиш ҳақида маълумот берилган.

Калит сўзлар: полианилин, полиакрил, кислота, композиция, гель, инфрақизил, спектр, электр ўтказувчан, кополимеризация, поли-орто-толодин, тебраниш.

Аннотация. В данной статье представлена информация об использовании инфракрасной спектроскопии для исследования химических свойств композитных систем на основе полианилина и полиакриловой кислоты.

Ключевые слова: полианилин, полиакрил, кислота, композиция, гель, инфракрасные, спектр, электропроводящие, сополимеризация, поли-орто-толоудин, колебание.

Annotation. This paper provides information on the use of infrared spectroscopy in the study of the chemical properties of composite systems based on polyaniline and polyacrylic acid.

Keywords: polyaniline, polyacryl, acid, composition, gel, infrared, spectrum, electrically conductive, copolymerization, poly-ortho-toloudine, vibration.

Композиционные системы на основе электропроводящих полимеров - полипиррола и полианилина (ПАНИ)-и гидрогелей являются новыми объектами, объединяющими свойства двух классов современных полимерных материалов: электропроводность и способность к направленному изменению геометрических размеров. Композиты, содержащие проводящие полимеры, могут быть использованы как компоненты электронных, сенсорных и электромеханических систем. В данной работе по данным ИК-спектроскопии произведен анализ химического строения композиционных систем на основе геля сшитой полиакриловой кислоты (ПАК) и электропроводящего полимера полианилина (ПАНИ).

Гидрогели ПАК получали стандартным методом радикальной сополимеризации акриловой кислоты с бифункциональным сшивателем. Мольное соотношение акриловая кислота/сшиватель составляло 300/1, концентрация акриловой кислоты была 25% по массе. Композиционные системы ПАК/ПАНИ получали двух стадийным методом.

Образец равновесно набухшего в воде гидрогеля ПАК помещали в водный раствор анилина, после чего в раствор окислителя-пероксидисульфата аммония в соляной кислоте (0.1 моль/л). Мольное соотношение анилин/окислитель составляло 1/1.125. Обнаружено, что повышенное сродство основного мономера к кислотным группам ПАК приводит к его концентрированию внутри геля, что способствует увеличению степени набухания гидрогеля с исходных 10 до 150–200 г/г в зависимости от концентрации анилина в окружающем геле растворе. При помещении геля с мономером в раствор окислителя образец коллапсировал и становился непрозрачным-в нем протекала полимеризация анилина, значительного образование ПАНИ снаружи геля не происходило. ИК-спектр композиционной системы представляет собой сумму полос поглощения характерных для обоих компонентов композита. При этом можно утверждать, что ПАК в композиционной системе находится в кислотной форме, что подтверждается наличием интенсивного пика при 1700 см^{-1} . Отчетливая полоса поглощения $1110\text{-}1090\text{ см}^{-1}$ указывает на образование ПАНИ в солевой форме. Пики в области $1550\text{-}1540$ и 1500 см^{-1} относят к колебаниям хиноидных и бензольных колец, соответственно. Эти результаты свидетельствуют об образовании в композите соли эмеральдина. Однако противоионом для ПАНИ является не ПАК, а соляная кислота. Степень набухания композитов сопоставима со степенью набухания исходной матрицы ПАК (10 г/г). Увеличение содержания ПАНИ приводит к закономерному снижению степени набухания в результате образования жесткого каркаса электропроводящего полимера.

Электропроводность полученных композитов составляла $(1.0\text{--}5.0)\cdot 10^{-7}\text{ См/см}$. Отсутствие в ИК-спектре композитов ПАК/ПАНИ плато проводимости указывает на малую длину цепи сопряжения синтезированного электропроводящего полимера. Можно предполагать, что влияние гидрогеля ПАК на процесс полимеризации анилина состоит в том, что он способствует повышенному образованию разветвлений, нарушающих компланарность колец полианилиновой цепи. Таким образом, разработан метод получения композиционных систем ПАК/ПАНИ различного состава на основе полимеризации анилина в гидрогеле ПАК. Композиты сочетают способность к набуханию матрицы ПАК с электропроводящими свойствами ПАНИ. На основании исследования химической структуры ПАНИ, сформированного в матрице гидрогеля ПАК, установлены факторы, влияющие на проводимость композиционной системы.

Результаты проведенных ИК-спектроскопических исследований показывают, что ИК-спектры исходных компонентов и полученных

интерполимерных комплексов, совпадают с полосами поглощениями соответствующих групп полимеров. В ИК спектрах мономера акриловой кислоты и полиакриловой кислоты 1600 см^{-1} волн характерные полосы поглощения бензольного кольца отсутствует (рис.1).

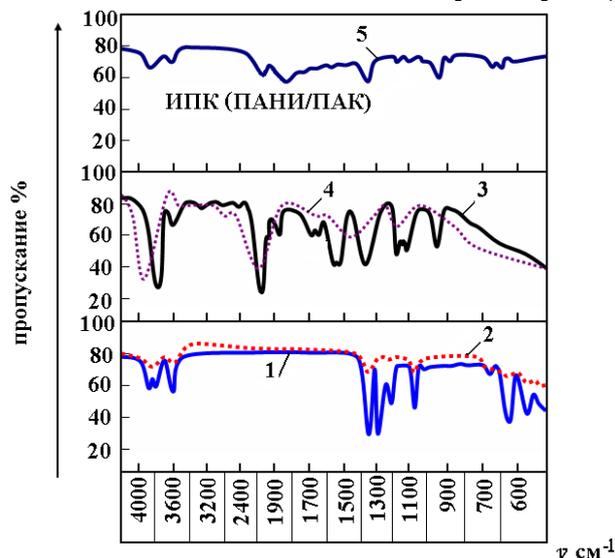


Рисунок 1 ИК-спектры: 1-анилин, 2-полианилин, 3-акриловая кислота, 4-полиакриловая кислота, 5-интерполимерный комплекс ПАНИ/ПАК

В ИК спектрах полианилина также отсутствует характерные полосы поглощения в $1720-1735, 1700 - 1150 \text{ см}^{-1}$ частотах валентные колебания карбоксильных групп не наблюдались. В интерполимерном комплексе полианилина с полиакриловой кислоте ПАНИ/ПАК в пределах $3600-600 \text{ см}^{-1}$ частотах наблюдаются все интенсивные полос поглощений групп колебаний.

В ИК-спекторов полианилина и поли-орто-толуидина отмечены в областях частот $2930-2970, 3000 \text{ см}^{-1}$ присутствии симметричные ассиметричные колебания аминогруппы и в области поглощения частот от 1650 см^{-1} наблюдается присутствие колебания ароматического ядра высокой интенсивности, бензольного кольца которую, соответствуют полианилину и поли-орто-толуидину. В области поглощения частот 1460 см^{-1} наблюдается появление валентного колебания CH_3 групп в цепях поли-орто-толуидина. Из полученных ИК-спектров интерполимерных комплексов полианилина полиакриловой и полиитактовой кислот видно, что структурная связь расположения цепи полимеров полностью отражается соответствующих частотах. Но во многих местах наблюдается разглаживание пиков поглощения функциональных групп. Например, в интерполимерном комплексе поли-орто-толуидина с полиакриловой кислотой, индивидуальные ИК - спектры поли - орто-толуидина в 1600 см^{-1} частотах проявляется ярко выраженные колебания ароматического кольца, в 1460 см^{-1}

частотах деформационные колебания метильных групп. В ИК спектрах полиакриловой кислоты в $1400-1410 \text{ см}^{-1}$ частотах наблюдается симметричные и ассиметричные валентные колебания карбоксильных групп и в 960 см^{-1} частотах наблюдали неплоские деформационные колебания остатков карбокислот. В ИК-спектрах интерполимерного комплекса поли-орто-толуидина с полиакриловой кислоты наблюдается в 1600 см^{-1} частотах разглаживания пиков поглощения колебания симметричных и ассиметричных ароматических ядер высокой эффективности а в $750-700 \text{ см}^{-1}$ частотах наблюдается неплоские колебания ароматических колец. Это можно объяснить образованием интерполимерного комплекса так как, происходит электронно-го экранирования двух приближающихся полимерных цепов.

Особенно нужно отметить, что полученные ИК-спектры интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами подтверждает закономерную взаимосвязь двух полимеров. В образцах интерполимерных комплексов полианилинов с поликапрамидом в частотах $1720-1735, 1700, \text{ и } 1150 \text{ см}^{-1}$ наблюдается валентные колебания в карбоксильных группах, в частотатах $960-690$ деформационные колебания иминных групп.

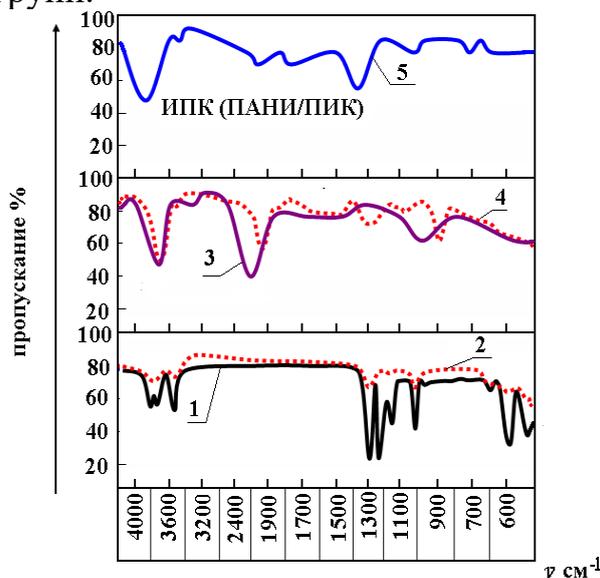


Рисунок 2 – ИК-спектры: 1-анилин), 2-полианилин, 3-итаконная кислота, 4-полиитаконная кислота, 5-интерполимерный комплекс ПАНИ/ПИК

В рассмотренных ИК спектрах тоже происходит разглаживания пиков поглощений карбоксильных и иминных групп. Причина является в следующем: во-первых, поликапрамид в своей цепи имеет карбоксильную группы и иминную группу, полианилины тоже в своих цепях имеют аминную, иминную и бензольно хиноидную группу. В результате интерполимерной реакции происходит взаимодействия

карбокисильных групп карбамида с амино-иминных групп, бензольных и хиноидных звеньев в цепи полианилинов. Поэтому происходит некоторое разглаживание пиков поглощения частот иминных групп полиапрамида, а также разглаживание пиков поглощения полианилина и поли-орто-толуидина. Несмотря на все этого полученные результаты подтверждают межцепного взаимодействия при образовании интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами. Показывают при этом структурную расположения функциональных групп и элементарных звеньев полимер - полимерных комплексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аскарлов М.А, Авлянов Ж.К, Набиев А.Н. Интерполимерные комплексы на основе полиароматических аминов и поликислот. г. Москва тезисы докладов. Сентябрь, 1990 г. 56-57 с.
2. Авлянов Ж.К, Набиев А.Н, Аскарлов М.А. Водорастворимые интерполимерные комплексы полианилина с поликислотами. Всесоюзная конференция г. Иркутск тезисы докладов. 1990 г. 65 с.
3. Аскарлов М.А, Авлянов Ж.К, Набиев А.Н. Молекулярно-массовые характеристики полианилина и поли-орто-толуидина. Узбекский химический журнал. 1996 г. № 6. 52 с.
4. Каримова Д.А. ИК-спектроскопические исследования интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами. Наука. Мысль: электронный периодический журнал» Science. Thought: electronic periodic journal”. Россия. № 2-2017. 157-162 с.
5. Каримова Д.А. Разработка оптимальных составов композиционных полимер-полимерных сорбентов и технология их получения. «UNIVERSUM: технические науки». г. Москва. №12(45). 2017. 51-53 с.
6. Каримова Д.А. Изучение термостабильности интерполимерных комплексов полианилинов с поликислотами. European research XXIII international scientific and practical conference “European research: Innovation in science, education and technology”. №12 (23). London, December 28-29, 2016. 16-18 с.

М.Р. Яхшимуратов¹, М.Д. Сабирова¹,
Ш.Б. Хасанов², З.Ш. Абдуллаева², Ф.К. Халлаков³
¹Ургенчский государственный университет,
²Хорезмская академия Маъмуна,
³Институт ядерной физики
(Республика Узбекистан)

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И СИНТЕЗ КООРДИНАЦИОННОГО СОЕДИНЕНИЯ М-КРЕСОКСИАЦЕТАТА С МЕДИ (II) ФОРМИАТА

В настоящее время изучение механизма действия лекарственных средств на организм человека является одной из актуальных проблем медицинской химии и фармакологии. Использование современных инновационных технологий играет важную роль в создании эффективных инструментов. Из литературы известно, что крезоксиацетат и его производные обладают иммуномодуляторами, уменьшают количество микробов в организме, обладают гепатопротекторной и многими другими биологическими свойствами [1].

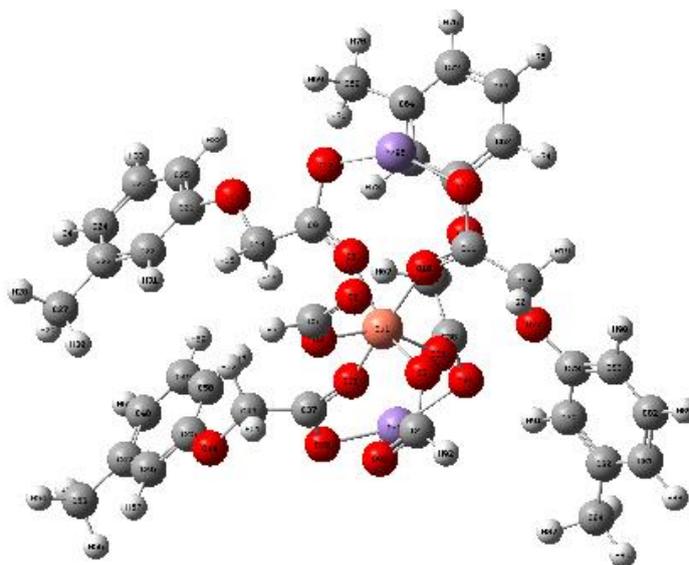


Рисунок 1 – Структура комплексного соединения,
содержащего $[\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2] \cdot 2\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2$

При определении пространственной структуры и координационного числа центрального атома в координационном соединении $[\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2] \cdot 2\text{Mn}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_3)_2$ входной файл создавался неэмпирическим методом программы HyperChem 8.07 в приближении MINIMAL STO-3G, а оптимизация проводилась в неэмпирическом приближении 3-21G V3LYP в программе Gaussian 9.0 [2]. Рассмотр-

рены четыре варианта возможной координационной структуры формиата кобальта и ацетата свинца(II) с координационными числами 4 и 6 в соотношении 1:1 и координационными числами 6 и 8 в соотношении 1:2. Стабильность комплексных соединений анализировали по минимальной теплоте образования. Таким образом, установлено, что координационное число кобальта, равное 6, в комплексном соединении, полученном при соотношении солей 1:2, является стабильным.

Синтез комплексного соединения проводили по следующей методике: 0,01 молькобальтформиат растворяли в 15 мл воды. В другом стакане 0,04 мольмарганецметакреоксиацетат растворяли в 20 мл смеси вода:ацетонитрил (1:1) при нагревании на водяной бане (при температуре 50-55°C). Затем Cu(II) по каплям над раствором формиата, марганецдобавляли горячий раствор метакреоксиацетата и смесь упаривали в течение 4 ч до уменьшения объема в 1,5 раза [3]. Полученный раствор оставляли на 2 дня. Полученный порошок растворяли в смеси 2 мл дистиллированной воды и 2 мл спирта и оставляли на 72 часа для перекристаллизации [4]. Выход массы полученного вещества по отношению к массе исходного вещества составил 79,7%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов И.А., Воронков М.Г., Расулов М.М., Нурбеков М.К. Иммуномодулирующее действие крезоксиацетата трис-2(оксиэтил)аммония и его механизм // Научный электронный архив. URL: <http://econf.rae.ru/article/6916>
2. Ш.А. Кадырова, З.Ш. Абдуллаева, Ш.Б. Хасанов. Гетерометаллический комплекс формиата никеля (II) с ацетатом цинка // Универсум: Химия и биология: электрон. научн. Журнал. – 2021. – № 8(86). – С. 46–49.
3. Суюнбекова А. Взаимодействие формиатов, ацетатов, сульфатов, бивалентных металлов с амидами и свойствами твердых фаз Автореферат дисс. канд. хим. наук Бишкек, – 1999. – 25 с.
4. З. Ш. Абдуллаева, Ш. А. Кадырова, Ш. Б. Хасанов, Н. К. Рузметова. Синтез и спектроскопическое исследование координационных соединений кобальта (II) с ацетатом натрия и барием // Вестник НУУз. – Ташкент, 2021. – № 3/1. – С. 254–257.

SYNTHESIS AND STRUCTURAL ANALYSIS OF InSb-Mg₃Sb₂ COMPOSITES

ABSTRACT

InSb-Mg₃Sb₂ systems are synthesized by the vertical Bridgman–Stockbarger method. InSb and Mg₃Sb₂, a form of lamellar eutectic. XRD analysis and microstructural study of InSb-Mg₃Sb₂ composites show that Mg₃Sb₂ lamellar uniformly distributed in the InSb matrices. The initial and final melting temperatures for InSb-Mg₃Sb₂ eutectic alloys are 770K and 772K, respectively.

Keywords: XRD, SEM and EDX analysis, eutectic alloy, lamellar, Raman spectra.

1. Introduction

Remarkable achievements have been in the development of high-performance thermoelectric (TE) materials in recent years. Although challenges still exist in further enhancing ZT and developing highly efficient thermoelectric devices for commercial applications, which require multidisciplinary and intense effort, the TE field will have a future [1-3].

Thermoelectric materials provide a clean and reliable way of generating electricity from waste heat. The deployment of thermoelectric materials for deriving an enhanced figure of merit (ZT) for power generation in inexpensive is important.

The Mg₃Sb₂-based Zintl compound is a promising candidate for a high-performance thermoelectric material with the advantage of the component elements being low cost, non-toxic and earth-abundant. Since the ZT of the Mg₃Sb₂ compound is very low and degrades above 900 K the pure phase is not a good candidate for thermoelectric applications. Further investigation of the InSb+Mg₃Sb₂ eutectic composite along with the correlation of microstructure to thermoelectric properties might be worthwhile for the optimization of this system [4-9]. Here, we investigate a Zintl compound of Mg₃Sb₂ and InSb+Mg₃Sb₂ eutectic composites' physical-chemical properties and applications.

2. Experimental

InSb-Mg₃Sb₂ eutectic composites were prepared by using the vertical Bridgman method. InSb and Mg₃Sb, form a lamellar eutectic. The eutectic concentration is 2.2 percent by weight Mg₃Sb₂. The rate of the crystalliza-

tion front was about 1.2 mm/min. XRD intensity data were collected on an Advance-D8 diffractometer using CuK α radiation. Scanning Electron Microscope (SEM), equipped “With Oxford EDS” и “And HKL EBSD”, were used to characterize the morphology of the specimens and to obtain qualitative information on the elemental composition of the samples, respectively.

3. Results and discussion

Diffraction patterns of the InSb-Mg₃Sb₂ eutectic composite are shown in Fig. 1. The most intense peaks corresponding to the (111), (220), (311), (400), (311), (422) və (511) Muller index are identical to the InSb matrix, while the weak peaks found at $2\theta = 34.08^\circ$, 47.12° , and 57° coincide with the lamellar Mg₃Sb₂ line.

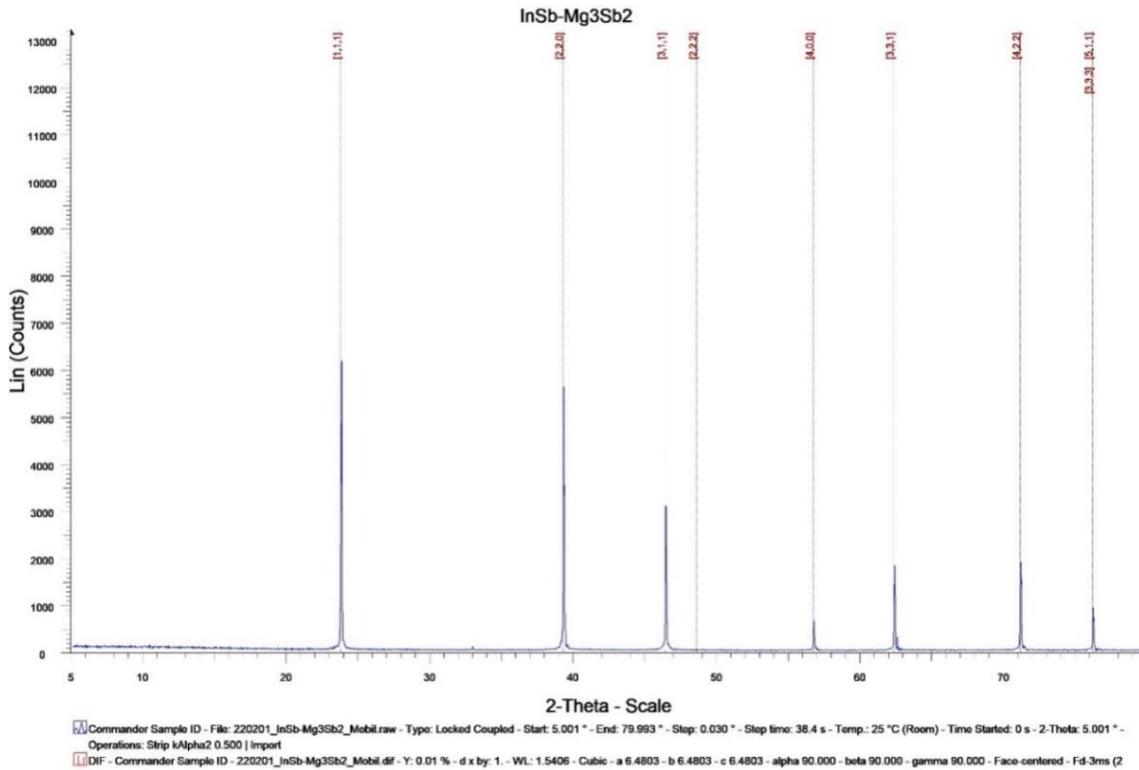


Fig. 1 – X-ray spectrum of InSb+Mg₃Sb₂eutectic composite

Based on SEM examinations (Fig.2), the Mg₃Sb₂ lamellar inclusions with a length of 20÷50 μm and a density of $\sim 6,4 \times 10^4 \text{ mm}^{-2}$ are uniformly and parallel distributed in the InSb matrix. It was found that the InSb-Mg₃Sb₂ eutectics contains In = 47.83wt%, Mg = 1.12wt%, and Sb = 51.05 wt%. The data correspond to the stoichiometric composition of the matrix and inclusions.

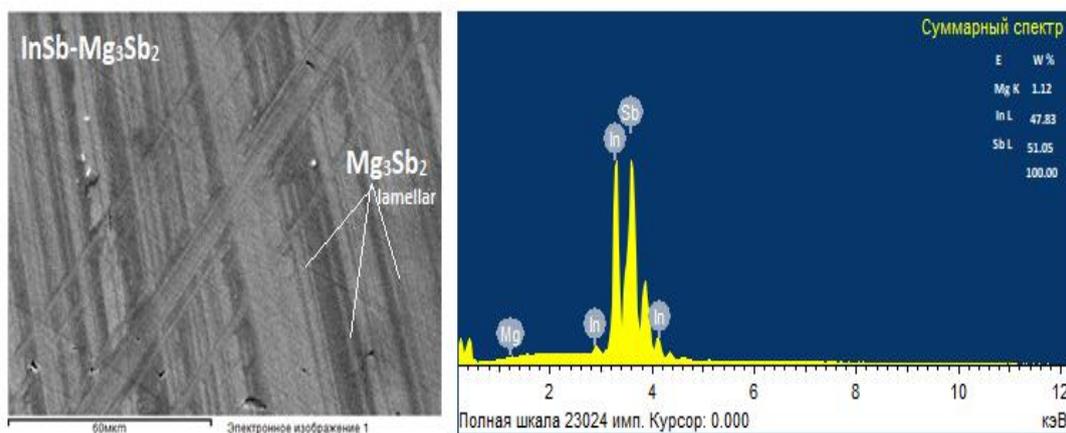


Fig. 2. X-ray spectra of InSb+Mg₃Sb₂ eutectic composite obtained with SEM–EDX from the lamellar and matrix phases along the lateral directions of the specimens

In this paper, we analyzed InSb-Mg₃Sb₂ systems using Raman spectroscopy (Fig.3). These samples consist of two phases which are a consequence of eutectic reactions.

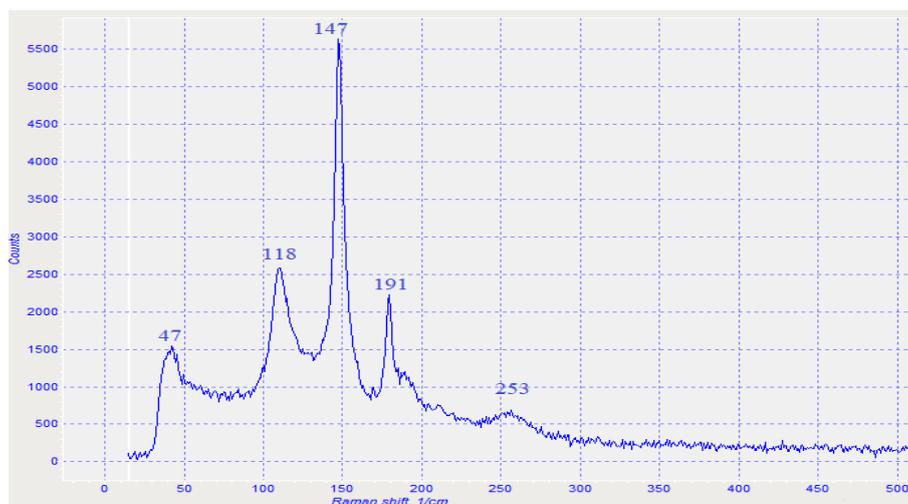


Figure 3 – Raman spectrum of the InSb-Mg₃Sb₂ bulk sample at 300 K

Analysis of microscopic areas of larger samples and identification of coexisting phases were carried out by micro-Raman spectroscopy. By analyzing the Raman spectra, phases have been identified. Raman spectra of InSb-Mg₃Sb₂ eutectic composites were experimentally obtained for the first time. The Raman analysis is an important tool to study atomic interactions in semiconductors and the dynamics of the crystal lattice [10]. Raman analysis was investigated to confirm the existence of two-phase and inter-phase zones in the InSb-Mg₃Sb₂ lamellar eutectic composites at room temperature. Fig.7 shows the Raman lines at about 47cm⁻¹, 118 cm⁻¹, 191 cm⁻¹ are the

mode LO InSb-Mg₃Sb₂eutectic composite, and 118 cm⁻¹, 253 cm⁻¹ for Mg₃Sb₂ compound.

4. Conclusions

The electron microscopy (SEM) and XRD studies of InSb-Mg₃Sb₂ eutectic have confirmed that the systems consist of a semiconductor matrix (InSb) and oriented (Mg₃Sb₂) lamellar inclusions. The initial and final melting temperatures for this eutectic composite are 770K and 772K, respectively. It has been found that the peaks detected in the Raman spectra correspond to the InSb-Mg₃Sb₂ alloys and Mg₃Sb₂ bond.

REFERENCES

1. A. Bhardwaj, A. Rajput, A. K. Shukla, et al., Mg₃Sb₂-based Zintl compound: a non-toxic, inexpensive and abundant thermoelectric material for power generation, *RSC Adv.*, 2013, 3, 8504–8516.
2. Ye Q., Scheffler R., Kumari J., Leverenz R. Growth and characterization of single crystalline InSb nanowires for thermoelectric applications. *NSTI Nanotech.* 2007; 1:237–240.
3. Jun Mao et al., Manipulation of ionized impurity scattering for achieving high thermoelectric performance in n-type Mg₃Sb₂-based materials, *PNAS*, vol. 114, no. 40 (2017) 1-6.
4. M.V. Kazimov, Synthesis and structural analysis of InSb-CrSb, InSb-Sb, GaSb-CrSb eutectic composites, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 2020, 12(3), 67 – 72.
5. A.Müller, M.Wilhem, Das Eutektikum InSb-Mg₃Sb₂, *J. Phys. Chem. Solids*, (1966) 555-661.
6. Rahimov R. N., Kazimov M.V., Arasly D.H., and Khalilova A.A., Mammadov I.Kh., Features of Thermal and Electrical Properties of GaSb-CrSb eutectic composite // *Journal Ovonic Research*, 2017, v. 13, N° 3, pp. 113 – 118 123.
7. M. V. Kazimov, D. H. Arasly, et al., Magnetic and electrical properties of GaSb-CrSb eutectic system, *Journal of Non-Oxide Glasses* Vol. 12, No. 1, January - March 2020, p. 7–11.
8. Kazimov M.V., İbragimov G.B., İsakov G.I., Dadasheva S.Kh., Dadashev E.Kh, Synthesis and structural analysis of InSb-CrSb and InAs-CrAs eutectic composites, VI International Scientific and Practical Conference "Actual Scientific Research", Penza, 5 June 2022, pp. 35-38.
9. M.T. Agne et al., Heat capacity of Mg₃Sb₂, Mg₃Bi₂, and their alloys at high temperature, *Materials Today Physics*, 6, (2018), 83-88.
10. A. Okamoto, T. Yoshida, S. Muramatsu, I. Shibusaki, Magneto-resistance effect in InSb thin film grown using molecular beam epitaxy, *J. Cryst. Growth* 201/202 (1999) 765-768.

СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Одним из перспективных подходов сокращения уровня «теплого загрязнения» является преобразование отработанного тепла в электроэнергию. Этот подход реализуется с помощью различных термоэлектрических генераторов (ТЭГ), работающих в разных диапазонах температур. На практике модуль ТЭГ используется в качестве основного блока выработки электроэнергии, который объединяет источник тепла, источник охлаждения и теплообменник в систему ТЭГ, а затем вырабатывает электроэнергию для питания электронных устройств. В основе работы модуля лежит эффект Зеебека, явление, при котором в твердом теле генерируется напряжение при сохранении разницы температур. Материалы, используемые для таких устройств, называются термоэлектрическими (ТЭ) материалами.

Среди различных типов ТЭ материалов оксидные термоэлектрики выделяются за счет таких неоспоримых преимуществ как: доступность исходных прекурсоров, низкая стоимость и экологичность производства, химическая стабильность при высоких температурах. Однако по сравнению с традиционными термоэлектрическими материалами, их добротность, выражающаяся формулой (1), все еще остается низкой, так как оксиды обладают низкой электропроводностью и высокой теплопроводностью.

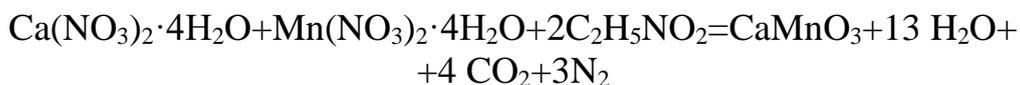
$$zT = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa} T \quad (1)$$

где α – коэффициент термоЭДС (Зеебека), σ – удельная электропроводность, κ – теплопроводность.

Для увеличения zT общепризнанными являются два подхода. Первый направлен на увеличение электропроводности материала за счет его легирования элементом с высокой проводимостью и увеличения концентрации свободных носителей заряда, а второй заключается в снижении теплопроводности путем синтеза композитов с целью создания дополнительных центров рассеяния фононов на границе фаз, а также генерирования различных дефектов в структуре для рассеяния фононов на примесях и вакансиях. В обоих случаях микроструктура играет важную роль, оказывающую влияние на термоэлектрические свойства конечного материала.

Для создания определенной микроструктуры важно выбрать метод получения как порошка, так и объемного материала. Что касается синтеза CaMnO_3 , то большинство методов включают как минимум две стадии: получение прекурсора и его прокаливание до образования конечного сложного оксида. Второй этап обычно является самым продолжительным, поэтому требуются новые подходы для получения порошков. Классический, относительно простой и легко масштабируемый подход, такой как твердофазный синтез CaMnO_3 из оксидов, имеет определенное преимущество перед другими методами. В данном случае возможен одновременный синтез целевой фазы и ее спекание. Однако данный подход приводит к увеличению размера зерен продукта, что в свою очередь ведет к повышению длины свободного пробега фононов, повышению теплопроводности и снижению эффективности материала в целом. Широкое применение для синтеза оксидных термоэлектрических материалов нашли методы синтеза так называемой мягкой химии, основанные на смешении жидкофазных компонентов реакции и их дальнейшем преобразовании, а именно: химическое осаждение, синтез горением реакционных растворов и гелей, золь-гель синтез. Основным недостатком данных методов синтеза является сложность масштабирования в связи с такими дополнительными этапами как сушка, фильтрация, выщелачивание, прокаливание и измельчение. В сравнении с вышеперечисленными подходами предложенный в данной работе синтез CaMnO_3 горением реакционных аэрозолей обладает значительными преимуществами. Благодаря высокоэкзотермической самоподдерживающейся реакции между компонентами прекурсора, метод позволяет получить кристаллический продукт в течение короткого промежутка времени (секунды) и исключить стадию прокаливания. В предыдущей работе [1] обсуждались некоторые методы синтеза, основанные на термических реакциях в водных средах. Было продемонстрировано преимущество подхода синтеза горением раствора в аэрозоле, который сочетает в себе концепции синтеза горения раствора и спрей-пиролиза.

В данной работе порошки термоэлектрического материала CaMnO_3 были получены методом горения реакционных аэрозолей на основе стехиометрического водного раствора нитратов марганца и кальция с добавлением глицина, выполняющего роль как хелатирующего агента, так и активного восстановителя. Все расчеты произвелись согласно уравнению:



Для получения объемного материала порошок CaMnO_3 консолидировали методом холодного прессования под давлением 5 тонн. Полученные образцы в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой около 2 мм, спекали в течение 4 часов на воздухе при температуре 1200 °С.

На рис. 1 (а) представлены дифрактограммы порошка и спеченного образца. После спекания в образце обнаружено небольшое содержание вторичной фазы CaMn_2O_4 (около 10 %). Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа компоненты спеченного образца находятся в следующем соотношении - $\text{Ca}_{0,96}\text{Mn}_{0,97}\text{O}_{3,1}$. На рис. 1 (б) представлена микрофотография порошка, полученного после горения реакционных аэрозолей. Частицы продукта полые внутри и имеют сферическую форму.

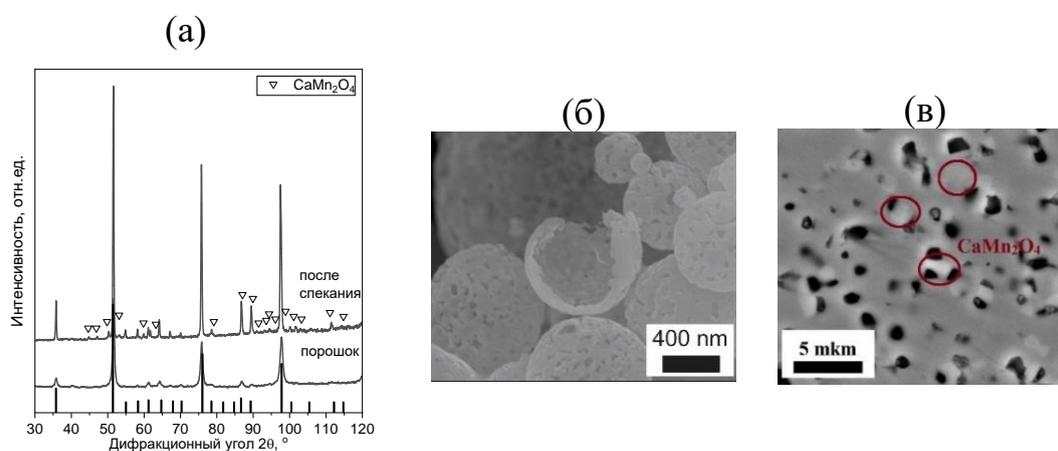


Рисунок 1 - Структура синтезированных материалов: дифрактограммы порошка CaMnO_3 и спеченного образца (а), SEM-изображение порошка после синтеза (б), SEM-изображение спеченного образца (в)

На рисунке 2 показаны термоэлектрические характеристики консолидированного $\text{Ca}_{0,96}\text{Mn}_{0,97}\text{O}_{3,1}$. Значения теплопроводности (рис. 2 (а)) полученного материала ниже по сравнению с данными из литературных источников, что вероятно является результатом рассеяния фононов на границах зерен и вторичных фазах. По характеру температурных зависимостей электрофизических свойств (рис. 2 (б, в)) можно сделать вывод, что материал является полупроводником с *n*-типом проводимости. Термоэлектрическая эффективность, температурная зависимость которой приведена на рис. 2 (г) выше значений, представленных в ранее опубликованных работах [2-4], что возможно является следствием снижения теплопроводности, достигнутой за счет микроструктуры оптимальной для сохранения высокого коэффициента термоЭДС.

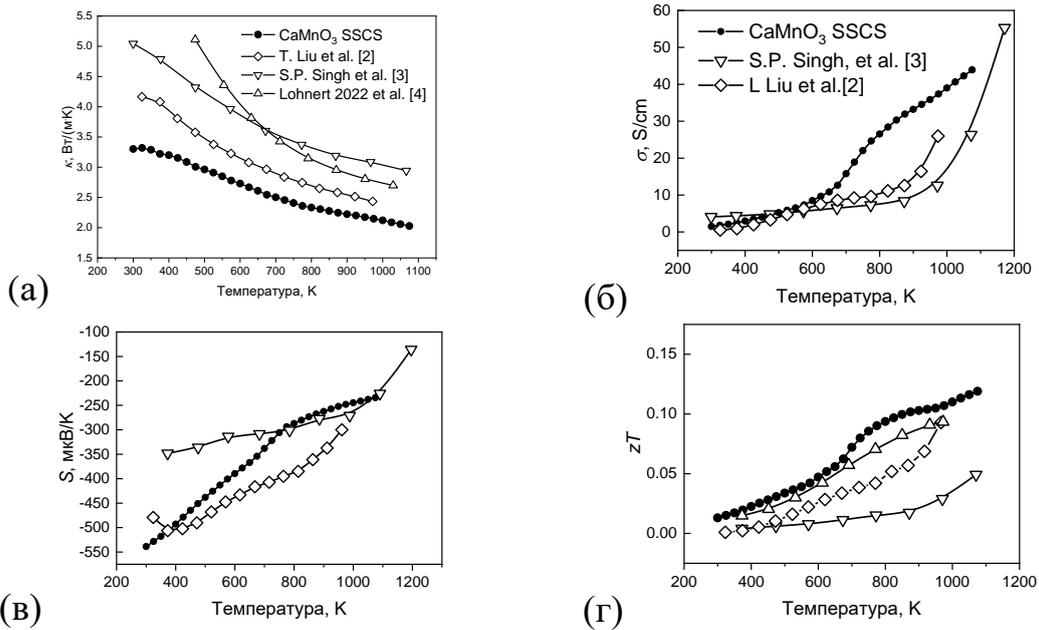


Рисунок 2 - Термоэлектрические свойства полученного образца: теплопроводность (а), удельная электропроводность (б), коэффициент Зеебека (в), термоэлектрическая эффективность (г)

*Исследование выполнено при финансовой поддержке
Российского Научного Фонда (проект № 22-79-10278)*

ЛИТЕРАТУРА

1. Trusov G. V. et al. Spray solution combustion synthesis of metallic hollow microspheres // The Journal of Physical Chemistry C. – 2016. – Т. 120. – №. 13. – С. 7165-7171.
2. Liu L. et al. Influence of transition metal electronegativity on the oxygen storage capacity of perovskite oxides // Chemical Communications. – 2016. – Т. 52. – №. 68. – С. 10369-10372.
3. Singh S. P. et al. Thermoelectric properties of non-stoichiometric $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ composites formed by redox-activated exsolution // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Т. 40. – №. 4. – С. 1344-1351.
4. Löhner R., Töpfer J. Enhancing the thermoelectric properties of $\text{CaMnO}_{3-\delta}$ via optimal substituent selection // Journal of Solid State Chemistry. – 2022. – Т. 315. – С. 123437.

Коржов А.Н.¹, Лоза С.А.¹, Мугтамов О.А.¹, Коржова М.А.², Гузик Т.В.²

- 1 - "Кубанский государственный университет" (ФГБОУ ВО «КубГУ»),
Россия, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149
2 - Кубанский государственный технологический университет, 350072,
Россия, Краснодарский край, г. Краснодар, ул. Московская, д. 2
e-mail: *shtrih_ooo@mail.ru*

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНЕРГИИ МЕТОДОМ ОБРАТНОГО ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

Ключевые слова: обратный электродиализ, ионообменная мембрана, электропроводность, диффузионная проницаемость.

В последнее время в следствии постоянного роста энергопотребления растет интерес к альтернативным источникам энергии. Одним из перспективных направлений в энергетике, с использованием бароэлектромембранных технологий, является обратный электродиализ (RED), основанный на преобразовании градиента солёности в электроэнергию. Примером может служить градиент концентрации, который наблюдается, при смешивании соли морской и речной воды в мембранной ячейке, в которой их потоки разделены полимерными ионселективными мембранами к образованию разности потенциалов на мембранной ячейке.

При определении мощностных характеристик RED большую роль играют гидродинамический режим в каналах аппарата, межмембранное расстояние в камере с пресной водой, состав раствора, выбор редокс-систем, температура и главным образом свойства мембран [1].

Одним из ключевых свойств мембран является их селективность. Мощность процесса обратного электродиализа определяется сопротивлением и величиной потенциала разомкнутой цепи (OCV), которая с учётом селективности рассчитывается по уравнению:

$$E^{OCV} = N \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c_b \gamma_b^{\pm}}{c_d \gamma_d^{\pm}} \right) \left(\frac{T_{CEM}^+ - t^+}{1 - t^+} + \frac{T_{CEM}^- - t^-}{1 - t^-} \right) \quad (1)$$

где T_{CEM}^+ , T_{CEM}^- это число переноса противоиона в катионообменной и анионообменной мембране; t^+ , t^- это число переноса противоиона для данной мембраны в растворе, N - число парных камер в мембранном пакете.

Селективность мембран можно определить, зная значения числа переноса противоиона в мембране. Использование микрогетерогенной модели позволяет рассчитать истинные числа переноса ионов через ионообменную мембрану, зная концентрационные зависимости электропроводности и диффузионной проницаемости.

Объектами исследования являлись российские гетерогенные ионообменные мембраны МК-40, МА-41, МА-40 (Shchekinoazot, Russia), чешские гетерогенные ионообменные мембраны Ralex CM, Ralex AMH (Mega a.s., Czech Republic). Для мембран МК-40, Ralex AMH, Ralex CM были выбраны два образца представляющие мембраны различных партий и годов выпуска.

Для исследования электропроводности мембран использовался ртутно-контактный метод [2]. Диффузионная проницаемость рассчитывалась с использованием непроточной двухкамерной ячейки. Согласно микрогетерогенной модели числа переноса определяются совместным действием двух факторов – электропроводности мембраны и её диффузионной проницаемости, которые зависят друг от друга. Вследствие этого электромиграционные числа переноса могут быть рассчитаны следующим уравнением:

$$t_g^* = \frac{L_g}{L_g + L_{co}} \quad (2)$$

где L_g и L_{co} являются коэффициентами электродиффузии переноса ионов. Их значения определяются с использованием следующих соотношений.

В установке, показанной на рисунке 1, состоящей из чередующихся катионо- и анионообменных мембран, между которыми протекает соленая и пресная вода, на мембранах возникает разность потенциалов, которая суммируется и может быть использована в качестве источника энергии. Для преобразования ионного тока в электричество в электродных камерах должна происходить окислительно-восстановительная реакция. Термодинамические расчеты показывают, что при смешивании 1 м³ речной воды (концентрация - 1 г/л NaCl) с 1 м³ морской воды (30 г/л NaCl) можно получить 1,4 МДж энергии (эквивалентно 0,4 кВт*ч). Можно увеличить мощность путем использования более соленой воды, морская. В случае смешивания 1 м³ насыщенного рассола NaCl (350 г/л NaCl) и 1 м³ речной воды можно получить приблизительно 17 МДж (эквивалентно 4,7 кВт*ч). Теоретически, 2400 ГВт электроэнергии может быть получено путем смешивания всех стоков речных вод на Земле с морской водой, из которых

технически можно получить 1000 ГВт. Основной проблемой, препятствующей массовому использованию метода обратного электродиализа, является большое внутреннее электрическое сопротивление ячейки, что ограничивает получаемую мощность.

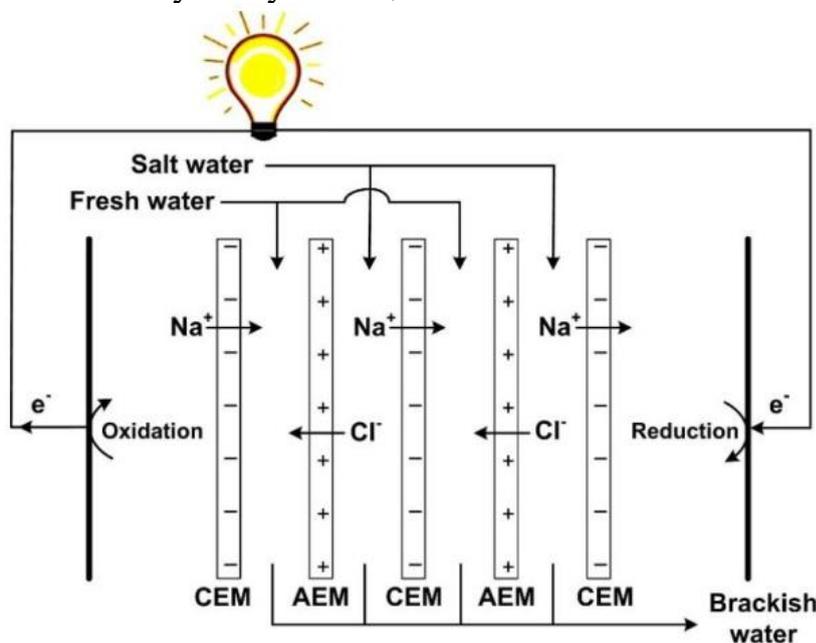


Рис. 1 - Схема обратного электродиализа (RED) [3]

Так же в настоящей работе показана возможность использования микрогетерогенной модели для описания свойств ионообменных мембран и расчёта характеристик обратного электродиализатора с использованием полученных данных. Были изучены свойства восьми образцов гетерогенных катионообменных мембран. Показано, что для гетерогенных ионообменных мембран МК-40 и МА-41 свойства образцов могут отличаться в значительной степени. Отличаются как электропроводность, так и диффузионная проницаемость, что в итоге приводит к широкому разбросу полученных значений чисел переноса противоионов. Для мембран Ralex столь существенных различий между различными образцами не наблюдалось. Возможность расчёта чисел переноса и предсказания на этой основе потенциала разомкнутой цепи позволит в дальнейшем отбирать лучшие мембранные пары для процесса обратного электродиализа на основании измерения их физико-химических характеристик [4-5]. Полученные при этих измерениях данные по электропроводности ионообменных мембран также могут быть использованы для расчёта омических составляющих внутреннего сопротивления электродиализатора. Проведён расчёт удельной мощности обратного электродиализатора. Результаты расчёта показали хорошее согласие с полученными экспериментальными ре-

зультатами. На основе полученных результатов исследования разработаны рекомендации по использованию имеющихся в литературе данных по электропроводности и диффузионной проницаемости ионообменных мембран для выбора лучшей мембранной пары для процесса обратного электродиализа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки РФ проект госзадание FZEN-2023-0006 23/20Т.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ran, J.; Wu, L.; He, Y.; Yang, Z.; Wang, Y.; Jiang, C.; Ge, L.; Bakangura, E.; Xu, T. Ion exchange membranes: New developments and applications. *J. Memb. Sci.* - 2017, Т.522, 267–291.

2. Karpenko, L.V.; Demina, O.A.; Dvorkina, G.A.; Parshikov, S.B.; Larchet, C.; Auclair, B.; Berezina, N.P. Comparative Study of Methods Used for the Determination of Electroconductivity of Ion-Exchange Membranes. *Russ. J. Electrochem.* - 2001, Т.37, 287–293.

3. S A Loza, A N Korzhov, N V Loza and N A Romanyuk, Energy generation by reverse electrodialysis / IV International Scientific and Technical Conference “Energy Systems” // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2020. Т.791 – 012057, doi:10.1088/1757-899X/791/1/012057.

4. Davydov D. Use of the microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of generating electricity from a concentration gradient / D. Davydov, E. Nosova, S. Loza, A. Achoh, A. Korzhov, M. Sharafan, S. Melnikov // *Membranes.* – 2021. – Т, 11. - № 6 - DOI: [10.3390/membranes11060406](https://doi.org/10.3390/membranes11060406).

5. Davidov, D.V. Using a microheterogeneous model to assess the applicability of ion-exchange membranes in the process of reverse electrodialysis / D. V. Davidov, E. N. Nosova, S. A. Loza, A. R. Achoh, A.N. Korzhov, S. S. Melnikov // *Chimica Techno Acta.* – 2021. – V. 8(2). – № 20218205.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Белоусов А.И., Карпов В.С., Кобылко Д.А., Ченцова Е.В.</i> Влияние органических веществ на железнение в кислых растворах	5
<i>Жуманазар Н.Н., Корольков И.В., Есжанов А.Б., Здоровец М.В.</i> Модификация ПЭТФ трековых мембран прививочной сополимеризацией метакриловой кислоты, и 2-гидроксиэтилметакрилата для обнаружения ионов Pb^{2+} и Cd^{2+}	9
<i>Калашиникова В.М., Элинсон М.Н., Рыжкова Ю.Е.</i> Электрокаталитический многокомпонентный синтез спиро[фуоро[3,2- <i>b</i>]-пиран-2,5'-пиримидинов... ..	11
<i>Moroz I., Guliaeva V., Prokhorov Y., Kislyi A., Klevtsova A., Mareev S.</i> Anodic oxidation of organic compounds using a Ti_4O_7 granulated electrode	14
<i>Носова Е. Н., Мельников С. С., Заблоцкий В.И.</i> Конверсия карбоната натрия в щелочь биполярным электродиализом	16
<i>Пасечная Е.Л., Цыгурина К.А., Письменская Н.Д.</i> Применение метода ИК-спектроскопии для изучения механизмов взаимодействия полифенолов с различными полимерными матрицами коммерческих ионообменных мембран	19
<i>Гульпа Д.Ю., Кузьмар И.И., Кушнер Л.К., Бразаускас Г.А.</i> Кинетические характеристики процессов формирования покрытий на основе олова	23
<i>Бухаров Д.Н.</i> Моделирование металл-углеродных микроспанджей	26
<i>Голубев Э.В., Сулова Е.Н., Лебедев А.Е.</i> Получение и исследование свойств светопропускаемых неорганических аэрогелей	29
<i>Ду Яфэн, Божко И.А.</i> Исследование структурно-фазового состояния титанового сплава, имплантированного низкоэнергетическими металлического алюминия	33
<i>Зинина Э.М., Брусенцева А.Л., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Бузов А.А., Чуев В.П., Сигаев В.Н.</i> Наполнитель композиционного пломбирочного материала с улучшенными технологическими свойствами	37
<i>Иванова Е.Д., Зинина Э.М., Савинков В.И., Клименко Н.Н., Бузов А.А., Чуев В.П., Романенко А.А., Сигаев В.Н.</i> Стеклообразный наполнитель с повышенным содержанием фтора для стеклоиономерных цементов	39
<i>Коробатова Н.М., Королева О.Н.</i> Зависимость характеристик пористых стекол от соотношения Na_2O/K_2O в исходном составе	41
<i>Лю Я., Годымчук А.Ю.</i> Влияние состава среды на осаждение наночастиц Zn	44
<i>Ван Н., Годымчук А.Ю.</i> Влияние рН на коллоидные свойства наночастиц TiO_2 в растворе глицина.....	48
<i>Золотухин Д.С., Леньшин А.С., Середин П.В., Мизеров А.М.</i> Исследования особенностей наноразмерных гетероструктур GaN и AlGaN, полученных методом плазменно-активированной молекулярно-пучковой эпитаксии на кремниевых подложках с использованием буферного слоя пористого кремния	51
<i>Королева Е.В., Фукина Д.Г., Корягин А.В., Шилова Е.В., Сулейманов Е.В.</i> Исследование фотокаталитической активности соединения $\alpha-Te_2MoO_7$...	53
<i>Телегин С.В., Утманцева Д.В., Сулейманов Е.В.</i> Влияние условий хранения на фазовую стабильность сложных оксидов $Va_2In_{2-x}Fe_xO_5$ ($x=0-1.0$)	56
<i>Супрунчук В.Е., Тарала Л.В., Бражко Е.А., Тищенко В.П., Тарала В.А.</i> Влияние концентрации активатора на оптические свойства люминесцентной керамики $Y_3Al_5O_{12}:Ce$	58
<i>Тимоненкова А.С., Скорина М. Ю., Паньков В.В.</i> Исследование особенностей экологически чистых методов синтеза металлоорганических координационных полимеров на основе хрома	61

<i>Найзабеков А.Б., Волокитина И.Е., Толкушкин А.О.</i> Изменение структуры меди в ходе предварительной термической обработки и последующего деформирования ее на стане радиально-сдвиговой прокатки	65
<i>Лежнев С.Н., Толкушкин А.О., Куис Д.В.</i> Изучение с помощью компьютерного моделирования нового совмещенного способа получения упрочненной винтовой арматуры	69
<i>Трофимова Т.С., Мазурина Е., Гордеева А., Останина Т.Н.</i> Оценка стабильности каталитических свойств пен никеля	73
<i>Федосенко В.С., Остапук О.О., Горох Г.Г.</i> Синтез Vi-Te содержащих композитов в порах анодного оксида алюминия методами жидкой химии	76
<i>Фукина Д.Г., Железнова А.А., Корягин А.В., Титаев Д.Н., Сулейманов Е.В.</i> Исследование электронного строения соединений NaVMoO_6 и KVMoO_6 ...	79
<i>Хэ Я., Годымчук А.Ю.</i> Влияние гуминовых кислот на биологические свойства наночастиц Ni	82
<i>Шилова Е. В., Фукина Д. Г., Корягин А. В., Кузьмичев В. В., Сулейманов Е.В.</i> Разложение метиленового синего с использованием гетероструктурного фотокатализатора $\text{Rb}_{0.9}\text{NB}_{1.625}\text{MO}_{0.375}\text{O}_{5.62}/\text{SNO}_2$	86
<i>Шотина В.А., Фукина Д.Г., Боряков А.В., Сулейманов Е.В.</i> Исследование электронного строения соединений $\text{RbV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ и $\text{CsV}_{0.75}\text{Te}_{1.25}\text{O}_6$ со структурой β -пирохлора	90
<i>Полын И.Ю., Труханов А.В., Паньков В. В.</i> Влияние методов синтеза на морфологию и размер частиц кобальт цинковых ферритов	94
<i>Mikayilova Mehriban Pahlil.</i> Synthesis, physico-chemical properties of ruthenium complexes	97
<i>Поспелов А.В., Касач А.А., Курило И.И.</i> Структура защитного покрытия, сформированного на поверхности легированных редкоземельными элементами сплавов магния методом плазменно-электролитического оксидирования ...	99
<i>Васина Ю.А., Николаев А.А., Погиба А.Ю.</i> Исследование оптических свойств многослойных пленок поливинилхлорида	103
<i>Ахмадова М.А., Бобокулов А.Н., Эркаев А.У., Дормешкин О.Б.</i> Исследование процесса получения дигидрофосфата калия с применением диэтиламина ...	107
<i>Машиарипов А.Т., Хасанов Ш.Б., Абдуллаева З.Ш.</i> Синтез и элементный анализ координационных соединений на основе сульфата кобальта (II) и цефотаксима.....	110
<i>Лебедев М.А., Киселев А.Н., Сырбу С.А.</i> Микроволновый синтез металлокомплексов порфиринов	112
<i>Ковальчук Н.О., Романюк Н.А., Коржов А.Н., Лоза С.А.</i> Разделение компонентов стока гальванического производства методом диффузионного диализа	115
<i>Козлова М.М., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н.</i> Окислительное разложение ионообменных смол с использованием процесса фентона	117
<i>Коржова М.А., Берсенева Е.Т., Коржов А.Н., Гузик Т.В.</i> Краткий обзор: технологии и методы получения и очистки водных растворов	121
<i>Зуи Н.В., Цыганков П.Ю., Меньшиутина Н.В.</i> Получение аэрогелей на основе диоксида кремния и лигнина	125
<i>Чернышова Е.В., Новицкий А.П., Сергиенко И.А., Е.В. Аргунов, Воронин А.И., Ховайло В.В.</i> Сверхбыстрое получение термоэлектрических материалов на основе скуттерудитов Р-типа проводимости	129
<i>Ахмедов У.К., Бахтияров С.Б., Курамбаев Б.Ф.</i> Эффективность получения и применения каолинового адсорбента при адсорбционной очистке хлопкового масла	132

<i>Аймурзаева Л.Г., Жумаева Д.Ж., Зарипбаев К.Ш.</i> Изучение минералогического состава коагулянта-адсорбента АПАК.....	134
<i>Айтбаева Х.Б., Жумабаев Б.А., Шуренбаева У.Т.</i> Применение композиции водорастворимых полимеров для закрепления песков Приаралья	138
<i>Акулова В.М., Соломянский А.Е., Толстая Т.Н.</i> Гидрофобные покрытия на основе перфтордодецилтрихлорсилана	141
<i>Baranova A.S., Petrova E.G., Panibrat O.V., Pankov V.V.</i> Biocompatibility of magnetic nanoparticles based on zinc and magnesium ferrites	144
<i>Бульшеева Е.О., Мухаметдинов Ч.Р., Зильберг Р.А.</i> Нанокompозитные пленки на основе полиэлектролитного комплекса полисахаридной природы модифицированного одностенными углеродными нанотрубками	148
<i>Горшков А.А.</i> Элементный состав и термическая стабильность нанокompозитов на основе оксидов железа, титана и кремния, полученных гидротермальным пероксо-методом	150
<i>Гулей В.А., Леньшин А.С., Полковникова Ю.А.</i> Исследование особенностей осаждения циннаризина в пористый кремний	153
<i>Есжанов А.Б., Корольков И.В., Лисовская Л.И., Здоровец М.В.</i> Модификация трековых мембран на основе полиэтилентерефталата для разделения водомасляных эмульсий	156
<i>Иванов И.А., Нургулеев Д.А.</i> Описание особенностей гетероструктур на базе магнитного полупроводника EУО	159
<i>Леньшин А.С., Ким К.Б., Черненко С.С., Нифталиев С.И.</i> Химическое осаждение меди на пористом кремнии	163
<i>Курникова А.А., Румянцев Р.Н., Смирнов Д.В., Севергина Е.С., Афинеевский А.В., Борисова Т.Н.</i> Морфология и структурные свойства CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ катализаторов синтеза метанола	165
<i>Лисовская Л.И., Ирбаева С.Е., Анисович М., Васильева М., Луджик К., Здоровец М.В., Корольков И.В.</i> Синтез и исследование карборанилсодержащих гидриндонов для бор-нейтронзахватной терапии рака	168
<i>Леньшин А.С., Пешков Я.А., Черноусова О.В., Канныкин С.В., Гречкина М.В., Агапов Б.Л.</i> Влияние режимов травления на морфологию поверхности многослойного пористого кремния	171
<i>Севергина Е.С., Курникова А.А., Румянцев Р.Н., Осадчая, Н.Е., Борисова Т.Н., Афинеевский А.В.</i> Адсорбционные свойства CuO/ZnO/Al ₂ O ₃ катализаторов синтеза метанола	173
<i>Abbasova L.Sh.</i> Kinetic curves of the copolymers of allyl salicylate with methyl methacrylate	176
<i>Mustafayeva F.A., Kakhramanov N.T.</i> Investigation of the melt flow index and effective viscosity of composites based on titanium dioxide and a mixture of low and high density polyethylene	178
<i>Arzumanova N.B., Kakhramanov N.B.</i> Mechanical characterization of polypropylene reinforced with waste hazelnut shell	181
<i>Брыксина В.А., Курьято Н.А., Князева Л.Г., Родионова Л.Д.</i> Исследование защитных свойств масляных композиций на основе трансформаторного масла ...	183
<i>Вахабова В.А., Гулиев К.Г., Рустамова С.К.</i> Синтез и радикальная полимеризация бензамидметакрилата	186

<i>Галимов И.И., Вакулин И.В., Зильберг Р.А.</i> Теоретический метод оценки качества хирального модификатора на основе разности $E_{Red/Ox}$ его энантиомеров	188
<i>Dostuyeva V.M.</i> Study of the esterification reaction of oligopropylene macromonomer with salicylic acid	190
<i>Дымова Д.А., Яркаяева Ю.А.</i> Электрохимический сенсор на основе полимера с молекулярными отпечатками для определения линкомицина	193
<i>Козликова Е.Е., Никольский В.М.</i> Способ определения йода	196
<i>Князева Л.Г., Курьято Н.А., Дорохов А.В.</i> Защита стали масляными композициями в атмосфере, содержащей стимуляторы коррозии	199
<i>Сычева М.А., Масалимова Л.Ф.</i> Вольтамперометрический сенсор для распознавания и определения энантиомеров напроксена на основе пастового электрода, модифицированного хелатным комплексом никеля (II)	203
<i>Аббуд М., Черноусова О.В., Рудаков О.Б.</i> Контроль цветности цементов с помощью программного обеспечения смартфонов	205
<i>Мухаметьярова А.Ф., Зильберг Р.А.</i> Вольтамперометрический сенсор на основе пастового электрода модифицированного комплексным соединением никеля (II) с оптически активными лигандами для определения и распознавания энантиомеров атенолола	207
<i>Некрасов Д.Ю., Жедулов А.Е., Батов И.В., Сорокин А.В.</i> Определение остаточного содержания метаболитов нитрофуранов в продукции животноводства методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием	210
<i>Сафронова В.А., Нестеренко И. С., Прийма А.Д., Бакай К.А.</i> Разработка методики иммуноферментного анализа для определения плевомутилинов в кормах и кормовых добавках	214
<i>Галицкая О.А.</i> Оптимизация чувствительности при SP-ICP-MS-анализе наночастиц диоксида титана	217
<i>Назыров М.И., Абдуллин Я.Р., Рустамов С.Д., Яркаяева Ю.А.</i> Энантиоселективный вольтамперометрический сенсор на основе мезопористой графитированной сажи CARBOPACK X и неоментилциклопентадиена для определения энантиомеров клопидогреля	220
<i>Seluyanova A.A., Teres Yu.B., Zilberg R.A.</i> Enantioselective voltammetric sensors based on complex compounds of transition metals for recognition and determination of naproxen enantiomers	221
<i>Teres Yu.B., Bulysheva E.O., Zilberg R.A.</i> Composite voltammetric sensors based on complex compounds of transition metals for recognition and determination of propranolol enantiomers	223
<i>Трифорова И.П., Родичева Ю.А., Трофименко Д.А., Тесля Е.Д., Бурмистров В.А.</i> Исследование реологических свойств гидрогелей крахмала на реометре с измерительной системой «конус-плита».....	225
<i>Уварова С.С., Никольский В.М.</i> Инновационный способ определения соотношения кальция : магний в растворах	228
<i>Чернова В.В., Бакирова Э.Р., Кулиш Е.И.</i> Изучение водопоглощения композиций на основе смесей полилактида с хитином и хитозаном	231
<i>Шуршина А.С., Афанасьева М.А., Кулиш Е.И.</i> Исследование реологических свойств системы пектин-вода-глицерин	233

<i>Ҳайдаров Бекзод Ҳамза ўғли, Эгамова Мунира Қаришбоевна, Ибодуллаева Гавҳар Ҳусниддин қизи</i> Синтез композиционных систем на основе полианилина и полиакриловой кислоты, изучение их химической структуры методом ИК-спектроскопии.....	236
<i>Яхишмуратов М.Р., Сабирова М.Д., Хасанов Ш.Б., Абдуллаева З.Ш., Халлаков Ф.К.</i> Квантово-химический анализ и синтез координационного соединения м-кресоксиацетата с меди (II) формиата.....	241
<i>Kazimov M.V., Ibragimov G.B.</i> Synthesis and structural analysis of InSb-Mg ₃ Sb ₂ composites.....	243
<i>Чернышова Е., Ермекова Ж., Росляков С., Аргунов Е.</i> Синтез термоэлектрического материала методом горения реакционных аэрозолей.....	247
<i>Коржов А.Н., Лоза С.А., Мугтамов О.А., Коржова М.А., Гузик Т.В.</i> Получение энергии методом обратного электролиза.....	251

Научное издание

ИННОВАЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ-2023

Сборник заочных докладов
международной научно-технической конференции
молодых ученых
Электронный ресурс

В авторской редакции

Ответственный за выпуск:
А.А. Черник

Компьютерная верстка:
О.А. Алисиенок, С.В. Бушева, Е.О. Черник

Усл. печ. л. 14,88. Уч.-изд. л. 15,36.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№1/227 от 20.03.2014. Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.