

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

Материалы Международной научной конференции

22 – 25 мая 2019 г.



Томск 2019

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Полифункциональные химические материалы и технологии. Сборник статей. Том 1. / Под ред. Ю.Г.Слижова. «Офсет Центр», Томск, 2019. 196 с.

ISBN 978-5-6042143-9-8

В сборнике представлены материалы Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии»

Для широкого круга специалистов, работающих в области химии, химического материаловедения, экологии, химической технологии и инновационных разработок в химии.

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ

Ответственность за содержание публикуемых материалов несут их авторы

ISBN 978-5-6042143-9-8

© Томский государственный университет, 2019

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

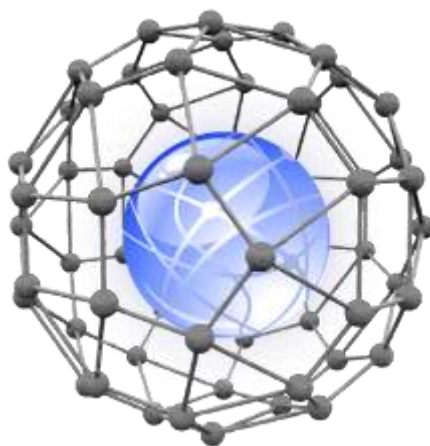
NATIONAL RESEARCH TOMSK STATE UNIVERSITY

CHEMISTRY DEPARTMENT

MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES

Abstracts International scientific conference

May 22 – 25, 2019



Tomsk 2019

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ
П 501

П 501 Multifunctional chemical materials and technologies. Digest of articles.
Vol. 1. / Edited by Yu. G. Sliznov. "Ofset Center", Tomsk, 2019. 196 с.

ISBN 978-5-6042143-9-8

The abstracts of the International Scientific Conference "Multifunctional chemical materials and technologies" are presented in the collection.

It will be useful for a wide range of professionals working in the field of chemistry, chemical materials science, ecology, chemical technology and innovation in chemistry.

УДК 541.64:539.2;620.22
ББК Г 115.3+ЖЗ

Responsibility for the content of published materials are their authors

ISBN 978-5-6042143-9-8

© Tomsk State University, 2019

СЕКЦИЯ 1

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ И
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

SECTIONS 1

**PHYSICAL AND CHEMICAL LAWS OF CREATION AND MODIFICATION
OF MULTIFUNCTIONAL MATERIALS**

УДК 544.6.018.42-16, 54-185

**СОЗДАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОТНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
CREATION OF EUTECTIC COMPOSITES AS A WAY TO INCREASE DENSITY OF CERAMICS BASED ON SOLID ELECTROLYTES**

Алябышева И.В., Христова М.О., Кочетова Н.А., Анимитца И.Е.

Alyabysheva I.V., Khristova M.O., Kochetova N.A., Animitsa I.E.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

e-mail: I.V.Alyabysheva@urfu.ru

Composite samples containing the solid solution $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}$ and the phase Ba_2InNbO_6 were studied. It is shown that the interaction between the components is eutectic. Processing samples above the eutectic temperature leads to an increase in the density of ceramics up to 95%. The total electrical conductivity of composites relative to the matrix decreases slightly.

Разработка и совершенствование электрохимических устройств, так как топливные элементы, газовые сенсоры и приборы дозированной подачи газов, определяет необходимость создания керамики с высокой ионной, в частности, кислородно-ионной и протонной, проводимостью, а также с высокими значениями плотности. При попытке увеличить электропроводность образцов применяется гомогенное допирование, что в некоторых случаях может приводить к ухудшению плотности и прочности итоговой керамики. Для улучшения плотности используются различные спекающие добавки, что может приводить к существенному снижению проводимости всей системы. В настоящей работе предлагается использовать в качестве добавки фазу, образующую с матрицей эвтектическую смесь.

В работе были изучены композиционные образцы, содержащие твердый раствор $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}$ (70 мол. %) и фазу Ba_2InNbO_6 (30 мол. %). Фаза $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}$ имеет структуру дефектного перовскита с кубической симметрией и представляет собой твердый раствор на основе известного кислородно-ионного и протонного проводника индата бария $Ba_2In_2O_5$ с частичным замещением позиций In^{3+} на W^{6+} . Такое замещение приводит к стабилизации высокопроводящей модификации индата бария до комнатной температуры [1-2]. Однако для данного образца не удается получить керамику с плотностью выше 60%, что является неприемлемым с практической точки зрения. Фаза Ba_2InNbO_6 обладает структурой перовскита [3].

Показано, что взаимодействие между компонентами композита носит эвтектический характер. Температура эвтектики была установлена методом ДСК и составила 1415 °С. На основании этого были получены два образца композита с верхней температурой обработки 1350 °С и 1430 °С, что выше и ниже температуры эвтектики, соответственно. Проведена фазовая аттестация, исследованы их электрические свойства в сухой и влажной атмосферах, проведено исследование морфологии поверхности и оценка плотности керамики, изучена способность к внедрению воды из газовой фазы.

По данным РФА образцы представляют собой композит, содержащий фазу твердого раствора $Ba_2In_{1.7}W_{0.3}O_{5.45}$ и фазу Ba_2InNbO_6 , параметры элементарных ячеек обеих фаз сохраняются.

Установлено, что эвтектическое взаимодействие обуславливает получение керамики высокой плотности (95 %); плотность керамики, обработанной при 1350 °С составляет 70 %. Образец, обработанный при 1430 °С имеет проводимость в 1,5 раза выше, чем образец при 1350 °С. Такое различие объясняется большой пористостью второго образца, так как при введении поправки на пористость различие в значениях величины электропроводности обоих образцов исчезает.

Общая электропроводность композитов на 0,5 порядка ниже проводимости матрицы - $Ba_2In_{1,7}W_{0,3}O_{5,45}$, однако, относительно недопированного индата бария, композиты имеют проводимость выше на 1 порядок величины.

Композиционные образцы также сохраняют возможность внедрения воды и появления протонного переноса.

Список литературы

1. Rolle A., Vannier R.N., Giridharan N.V., Abraham F. Structural and electrochemical characterization of new oxide ion conductors for oxygen generation systems and fuel cells // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176, P. 2095–2103.
2. Shimura T., Yogo T. Electrical properties of the tungsten-doped $Ba_2In_2O_5$ // Solid State Ionics. 2004. Vol. 175. P. 345–348.
3. Кочетова Н.А., Алябышева И.В., Матвеев Е.С., Анимица И.Е. Протонный транспорт в перовскитах Ba_2InMO_6 (M = Nb, Ta) // Электрохимия. 2017. Том 53. № 6. С.739–745.

УДК 621.762

СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ ИНВАРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ ПОРОШКОВ PROPERTIES OF IRON-NICKEL INVARS OBTAINED BY POWDER SINTERING

Абдульменова Е.В.¹, Ваулина О.Ю.¹, Кульков С.Н.²
Abdulmenova E.V.¹, Vaulina O.Yu.¹, Kulkov S.N.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

e-mail: eva5@tpu.ru

The work studied the properties of iron-nickel invars obtained by sintering powders. It was shown that sintering of Fe and Ni powders leads to the formation of the face centered structure with the lattice parameters, which correspond to invar compositions. The addition of titanium carbide into the powder system increases microhardness more by about 3 times.

С развитием современных технологий новейших отраслей техники возрастает потребность в материалах с заданными тепловыми свойствами, в том числе с минимальным температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР), к которым относятся инварные сплавы [1]. Однако, несмотря на хорошие перспективы использования инвара, актуальным остаётся вопрос о низкой механической прочности, твердости, что ограничивает области их применения [2, 3, 4]. Актуальным является вопрос о возможности получения инварного сплава методом спекания порошков поскольку можно решить современную проблему о получении изделий методами 3D и/или МИМ технологий.

Цель работы – изучить свойства железоникелевых инваров, полученных спеканием порошков.

Промышленные порошки Fe, Ni и TiC марок ВМ, ПНК-УТ1 и ТУ 6-09-492-75 смешивались в механическом смесителе типа «пьяная бочка». Формование образцов для спекания смесей производили на гидравлическом прессе методом холодного одностороннего прессования (P=125 МПа). Спекание образцов проводили в вакуумной печи СНВЭ 1.3.1/16 при температуре 1300 °С. Концентрация легирующей добавки изменялась от 1 до 10 % масс. Металлографический анализ проводился при помощи металлографического микроскопа марки Лабомет-И. Фазовый состав изучен с помощью дифрактометра с фильтрованным CuK_{α} излучением. Микротвёрдость спечённых образцов измерялась на приборе ПМТ-3 (P=100 г).

На рисунке 1 а представлены фрагменты рентгенограмм спечённых образцов при

разной концентрации TiC в исходной смеси. Из рентгенограмм видно, что после спекания формируется структура инварного сплава состоящая из аустенитной γ -фазы с ГЦК структурой, характерной для Fe–Ni сплавов [2]. С увеличением концентрации TiC в исходной смеси от 5 до 10 % масс. видно, что присутствуют пики, характерные для TiC, а её параметр решётки при 5 % масс. TiC равен 4,3460 Å и 4,3503 Å при 10 % масс. Фаза TiC так же хорошо различима на металлографическом снимке (рис.1 б).

Для оценки механических свойств, спеченных образцов, проводили измерение микротвердости, результаты измерений представлены в таблице 1. Для сопоставления результатов в таблице приведены значения микротвёрдости взятые из литературных данных [2, 5, 6]. Из таблицы видно, что микротвердость увеличивается с увеличением концентрации TiC, в частности при концентрации TiC 10 % масс. в порошковой смеси, микротвёрдость увеличилась примерно в 3 раза по сравнению с образцом без TiC. При этом значение микротвёрдости гораздо выше в сравнении с данными полученными в работах [2, 5] и сопоставима с данными полученными в работе [6].

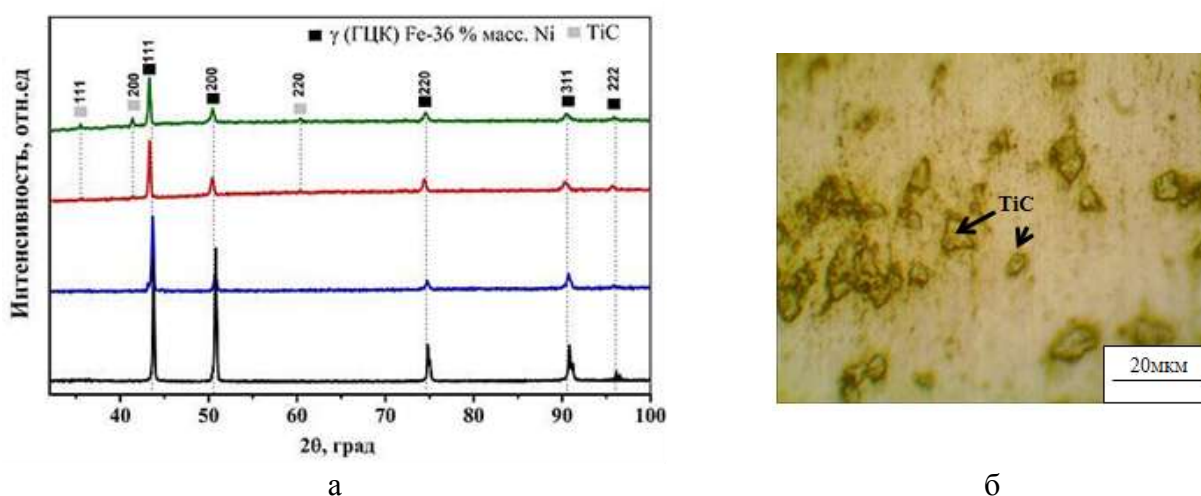


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм спечённых образцов при температуре спекания 1300 °С Fe-36 % масс. Ni с разной концентрации TiC: — 0 % масс., — 1 % масс., — 5 % масс., — 10 % масс. (а). Структура поверхности образца состава Fe–36 % масс. Ni при температуре спекания 1300 °С, карбида титана 5 % масс.

Таблица 1

Микротвердость спеченных образцов при разной концентрации карбида титана в порошковой смеси

Концентрация TiC, % масс.	0	1	5	10
HV, МПа для образцов, спеченных при 1300 °С	876±67	1433±84	2177±107	2414±217
Литературные данные				
Invar 36 ЕСАР (12 passes), МПа [6]	2600			
Инвар 36, МПа [2]	1200 и 1700			
Wrought Invar 36, МПа[5]	1300			

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности получения железоникелевого инварного сплава с ГЦК структурой, при спекании порошков Fe, Ni и TiC, с направленным варьированием свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-48-700039 p_a.

Список литературы

1. Maslyuk V.A., Panasyuk O.A., Vlasova O.V. Physical, technological and magnetic properties of powder iron–nickel alloys // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2003. № 42. P. 536–539.

2. *Hidalgo J, Jiménez-Morales A, Barriere T, Gelin J. C., Torralba J.M.* Mechanical and functional properties of Invar alloy for μ -MIM // Powder Metallurgy. 2014. № 2. P. 127–136.
3. *Чукин М.В., Голубчик Э.М., Гун Г.С. и др.* Исследование физико-механических свойств и структуры высокопрочных многофункциональных сплавов инварного класса нового поколения // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2014. № 1. С. 43–47.
4. *Барышников М.П., Голубчик Э.М.* Исследование свойств высокопрочных инварных сплавов нового поколения // Обработка сплошных и слоистых материалов. 2015. С. 13–18.
5. ASM: in 'Metals handbook', Vol. 2, 'Properties and selection – nonferrous alloys and pure metals'. 1979, Metals Park, OH, ASM.
6. *Vinogradov A, Hashimoto S., Kopylov V. I.* Enhanced strength and fatigue life of ultra-fine grain Fe–36Ni Invar alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2003. P. 277–285.

УДК 621.762

МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВ Ti-Ni ВБЛИЗИ ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА И ИХ НАВОДОРАЖИВАНИЕ
MECHANICAL ACTIVATION OF TiNi POWDERS NEAR EQUATOMATIC COMPOSITION AND THEIR HYDROGENATION

Абдульменова Е.В.¹, Кульков С.Н.²
Abdulmenova E.V.¹, Kulkov S.N.²

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

e-mail: eva5@tpu.ru

It has been studied an effect of mechanical activation in a planetary ball milling on the electrochemical hydrogenation of Ti-Ni powder near equiatomic content. Beside, with an increase in the time of mechanical activation was formed state with small the coherently diffracting domain which correspond to quasi-amorphous state of material. Mechanical activation for more than 30 s leads to the formation of the Ti_2NiH_x phase based on the Ti_2Ni and 50 s activation is sufficient to form the $Ti_2NiH_{0,5}$ stoichiometry. For a longer mechanical activation a phase with the stoichiometry $Ti_2NiH_{0,85}$ was formed.

Известно, что система Ti-Ni, близкая к эквиатомному составу, имеет сложный фазовый состав, состоящий из TiNi с ОЦК (B2), Ti_2Ni с ГЦК (E9₃) и $TiNi_3$ с ГПУ (D0₂₄) [1]. Интерметаллическое соединение Ti Ni₃ не способно накапливать водород [2-4], в то время как интерметаллические соединения TiNi [5] и Ti_2Ni [6] могут поглощать большое количество водорода. Эти свойства могут существенно изменяться при наличии в материале дефектов кристаллической структуры, при этом подобные дефекты могут направленно изменяться в порошковых системах. Более того, в порошковом состоянии в никелиде титана могут формироваться дополнительные фазы вследствие концентрационной неоднородности. Поэтому вопрос о физики процесса наводороживания в подобной многофазной системе является вполне актуальным, особенно с точки зрения взаимного влияния фаз и влияния дефектности структуры на аккумулялирование водорода.

Цель работы – изучить влияние механической активации порошка Ti-Ni почти эквиатомного состава на электрохимическое насыщение водородом.

Объектом исследования является порошок $Ti_{0,45}Ni_{0,55}$, производства АО «Полема». Механическая активация (МА) проводилась в планетарной шаровой мельнице «АГО-2». Наводороживание было реализовано электрохимическим методом [6]. Исследования морфологии частиц и их распределения по размерам выполняли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) TESCAN VEGA 3SBH и лазерной дифракции (ЛД) с использованием анализатора частиц SALD-7101 от Shimadzu (Япония). Анализ фазового состава и параметров кристаллической структуры порошка проводился методом дифракции

рентгеновских лучей на дифрактометре с Cu-K α -фильтрованным излучением. Удельную площадь поверхности порошка измеряли методом БЭТ на приборе серии Sorbi. Средний размер $d_{ЛД}$ с увеличением времени МА уменьшается от 8 мкм до 0,5 мкм, в то время как средний размер $d_{БЭТ}$ изменяется не значительно с 3,94 мкм до 1,71 мкм, в отличие от среднего размера $d_{СЭМ}$, где значение уменьшается от 11,1 мкм до 7,8 мкм, а затем возрастает до 33,2 мкм.

Исходный порошок никелида титана имеет сложный фазовый состав и в нём присутствуют фазы TiNi, Ti₂Ni (кубическая сингония), TiNi (моноклинная сингония), TiNi₃ (гексагональная сингония). После МА происходит накопление дефектов, на это указывает уширение дифракционных профилей (рис.1 а), а при МА в течение 300 с рентгенограмма соответствует рентгеноаморфному состоянию, ОКР составляет порядка 5 нм).

После наводораживания, с увеличением времени механической активации более 10 с, начинает формироваться фаза Ti₂NiH_x (кубическая сингония) на основе фазы Ti₂Ni (рис.1 б), а параметры решёток других фаз не изменились. В таблице 1 представлено изменение параметров кристаллической решётки Ti₂Ni от времени механической активации до и после наводораживания. Видно, что после МА параметр решетки Ti₂Ni уменьшается по сравнению с литературой 1,13193 нм [PDF2 №72-0442]. После наводораживания, параметр решетки Ti₂Ni увеличивается и при МА 30 с достигает стехиометрии Ti₂NiH_{0,5} (параметр решетки Ti₂NiH_{0,5} 1,15 нм [pdf2 №27-0346]). Более длительная МА позволяет достичь стехиометрию Ti₂NiH_{0,85}.

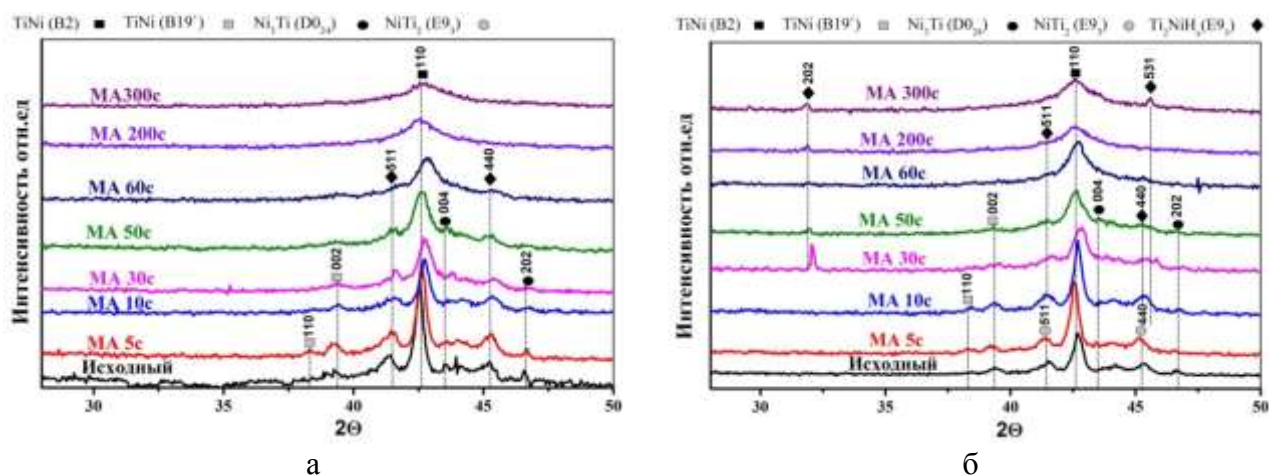


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм порошка ПН55Т45 до (а) и после (б) наводораживания: в исходном состоянии — и после механической активации: 5 с —, 10 с —, 30 с —, 50 с —, 60 с —, 200 с —, 300 с —

Таблица 1

Изменение параметра кристаллической решётки Ti₂Ni от времени механической активации до и после наводораживания

	0с	5с	10с	30с	50с	60с	200с	300с
а, нм (до наводораживания)	1,13402	1,13234	1,13187	1,13177	1,13144	1,12796	-	-
а, нм (после наводораживания)	1,13242	1,13601	1,13264	1,14142	1,15168	1,15308	1,15978	1,16256

Таким образом, с увеличением времени МА образуется состояние с очень малым ОКР, которое может соответствовать рентгеноаморфному состоянию материала. Размер ОКР значительно меньше, чем d (ЛД и БЭТ), то есть частицы порошка состоят из нескольких кристаллитов, число которых увеличивается в среднем от $5 \cdot 10^4$ до $13 \cdot 10^6$ с увеличением

времени МА. Существует время, когда гидрирование не протекает. МА в течение более 30 с приводит к образованию фазы Ti_2NiH_x на основе Ti_2Ni . Времени 50 с достаточно для формирования стехиометрии $Ti_2NiH_{0,5}$. Более длительная механическая активация позволяет сформировать фазу со стехиометрией $Ti_2NiH_{0,85}$.

Работа выполнена в рамках Программы III.23 РАН на 2013-2020 годы, проект III.23.2.3

Список литературы

1. *Massalski T.B., Murray J.L., Bennett L.H., Baker H.* Binary Alloy Phase Diagrams // ASM International. 1990. Vol. 3. P. 2874–2876.
2. *Justi E.W., Ewe H.H., Kalberlah A.W. et al.* Electrocatalysis in the Nickel-Titanium System // Energy Conv. 1970. Vol. 10. P. 183.
3. *Guiose B., Cuevas F., De'campes B. et al.* Solid-gas and electrochemical hydrogenation properties of pseudo-binary (Ti,Zr)Ni intermetallic compounds // Int. J. Hydrog. Energy. 2008. Vol. 33. P. 5795–5800.
4. *Saito T., Yokoyama T., Takasaki A.* Hydrogenation of TiNi shape memory alloy produced by mechanical alloying // J. Alloy. Compd. 2011. Vol. 509. P. 779–781.
5. *Van Rijswick M.H.J.* Metal hydride electrodes for electrochemical energy storage // Hydrides for Energy Storage: Proceedings of an International Symposium Held in Geilo, 1978. P. 261–271.
6. *Buchner H., Gutjahr M.A., Beccu K-D. et al.* Wasserstoff in intermetallischen Phasen am Beispiel des Systems Titan–Nickel Wasserstoff // Zeitschrift Fur Metallkunde. 1972. Vol. 63. P.497–500.

УДК 544.723: 543.054

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ОКСИХИНОЛИНА НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИАМИНАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ REGULARITIES OF FIXATION OF 8-HYDROXYQUINOLINE DERIVATIVES ON SILICA MODIFIED WITH VARIOUS POLYAMINES

Алоференко Р.В., Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В.

Aloferenko R.V., Didukh-Shadrina S.L., Buyko O.V.

Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

e-mail: aloferenko.regina@yandex.ru

The physicochemical regularities of the fixation of 8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid and 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid on the surface of silica modified with polymeric polyamines (polyhexamethyleneguanidine, polybrene) were studied in order to obtaining new sorption materials for environmental analysis.

Сорбционное концентрирование широко используется в пробоподготовке образцов для дальнейшего анализа. К настоящему времени предложено большое количество сорбентов и способов их получения. Одним из наиболее простых и удобных является нековалентное модифицирование, основанное на последовательном закреплении реагентов на поверхности носителя за счет нековалентных взаимодействий (образования водородных связей и электростатического взаимодействия).

В данной работе исследованы закономерности закрепления 8-оксихинолин-5-сульфо кислоты (8-оксин) и 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислоты (феррон) на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) или гексадиметринбромидом (полибрен, ПБ). В результате последовательной обработки кремнезема полиамином и сульфопроизводным 8-оксихинолина на поверхности образуется сложная структура реагентов связанных между собой нековалентными связями (рис. 1).

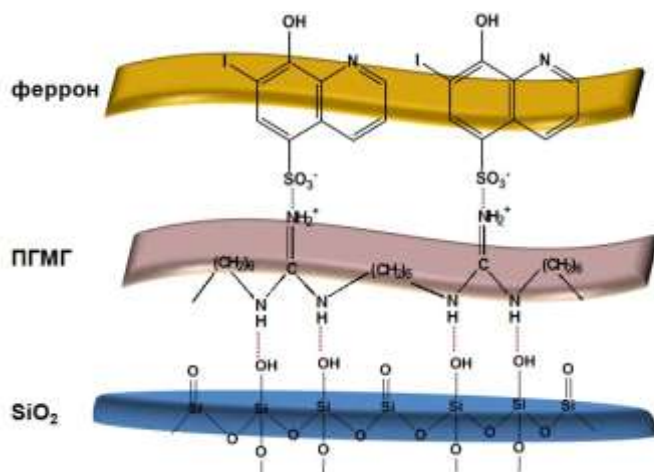


Рис. 1. Схема сорбента на основе кремнезема, последовательно модифицированного ПГМГ и ферроном

SiO₂-ПГМГ количественно ($R > 95\%$) извлекает феррон в диапазоне pH 3,4–6,2, а SiO₂-ПБ при pH 3,3–5,4. Различный диапазон pH количественного извлечения реагента связан с различием природы и олигомерного состава полиамина на поверхности кремнезема. Полигексаметиленгуанидин – полимер, который имеет в своем составе гуанидиновые группы и может закрепляться на поверхности кремнезема за счет водородных и электростатических связей, а полибрен – полимер, являющийся четвертичным аммониевым основанием, для которого может осуществляться преимущественно электростатическое взаимодействие с поверхностью и реагентом. При этом полигексаметиленгуанидин представляет собой смесь олигомеров и полимеров с различной молекулярной массой, а полибрен состоит из полимеров с молекулярной массой ~ 4000–6000. Обработка кремнезема, модифицированного полиаминами, раствором 1М HCl приводит к десорбции олигомеров с малой молекулярной массой и уменьшению диапазона pH количественного извлечения феррона SiO₂-ПГМГ до 3,4–5,5, а для SiO₂-ПБ диапазон остается неизменным.

Состав и природа полиамина не влияют на время установления сорбционного равновесия по отношению к производным 8-оксихинолина и не превышает 10 мин.

SiO₂-ПГМГ количественно ($R > 95\%$) извлекает 8-оксин в диапазоне pH 3,9–6,2. Различия в диапазоне pH количественного извлечения сульфопроизводных 8-оксихинолина связаны с различными значениями pK_{a1} для исследуемых реагентов. Поскольку сульфопроизводные 8-оксихинолина извлекаются в первую очередь за счет электростатического взаимодействия депротонированных сульфогрупп реагента с аминогруппами модифицированного кремнезема, то феррон ($pK_{a1} = 2,50$) извлекается при более низких значениях pH, чем 8-оксин ($pK_{a1} = 3,40$).

Сорбционная емкость кремнезема, модифицированного полиаминами, по отношению к сульфопроизводным 8-оксихинолина определена из горизонтальных участков изотерм сорбции и составляет для SiO₂-ПГМГ ~ 0,10–0,11 ммоль/г, а для SiO₂-ПБ ~ 0,05 ммоль/г. Предварительная обработка SiO₂-ПГМГ раствором 1М HCl снижает сорбционную емкость по отношению к феррону до 0,06 ммоль/г, сорбционная емкость SiO₂-ПБ после обработки существенно не изменяется. Хотя обработка SiO₂-ПГМГ раствором 1М HCl приводит к снижению сорбционной емкости SiO₂-ПГМГ по феррону, но увеличивает устойчивость полученного сорбента в разбавленных растворах кислот, за счет того, что на поверхности остаются полимеры с большей молекулярной массой, которые образуют большее количество связей с поверхностью кремнезема.

Исследованные физико-химические закономерности закрепления сульфопроизводных 8-оксихинолина на поверхности кремнезема, модифицированного полиаминами, использованы для усовершенствования методики получения сорбционных материалов. Полученные сорбенты использованы в анализе объектов окружающей среды (рис. 2).

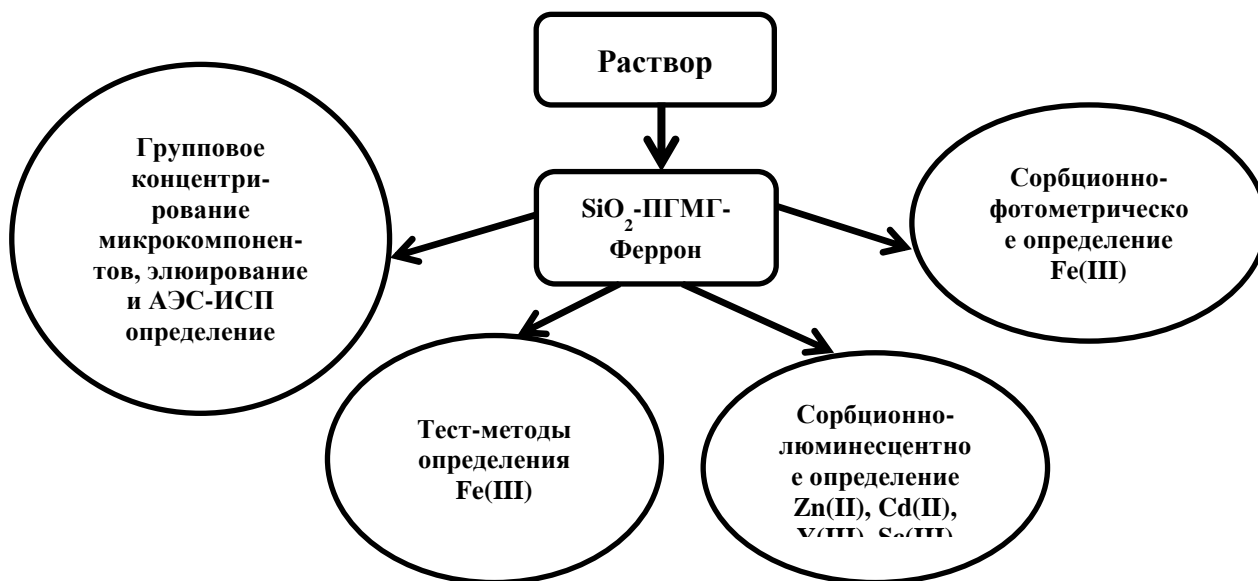


Рис. 2. Схема вариантов применения SiO_2 -ПГМГ-феррон в анализе объектов окружающей среды

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и правительства Красноярского края в рамках научного проекта № 18-43-243004.

УДК 544.7: 666.189.24:666.11.01

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМО- И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF THERMALLY AND CHEMICALLY MODIFIED OPTICAL NANOPOROUS SILICATE GLASSES

Антропова Т.В., Анфимова И.Н.

Antropova T.V., Anfimova I.N.

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences, Saint-Petersburg, Russia

e-mail: antr2@yandex.ru

The parameters of the pore structure of porous silicate glasses obtained as a result of through etching of two-phase sodium borosilicate glass in aqueous acid and alkaline solutions, depending on the temperature of their heat treatment and chemical treatment conditions, as well the microhardness of the glasses have been studied.

В ИХС РАН разработаны физико-химические основы технологии и впервые на основе оптических нанопористых стекол [1] получены стеклообразные висмут-содержащие композиционные материалы (ВКМ), которые обладают люминесценцией в спектральном диапазоне от видимой до ближней ИК области благодаря формированию различных активных центров висмута (Bi^{3+} , Bi^{2+} , Bi^0) [2]. Способ получения ВКМ заключается во введении в матрицы из силикатных пористых стекол (ПС-матрицы) солей висмута и последующей термообработке полученных композитов вплоть до смыкания пор с целью формирования кристаллических фаз оксида висмута в монолитном кварцoidном стекле. ПС-матрицы оптически прозрачны: в зависимости от толщины пластин (≤ 3 мм)

светопропускание в видимой области составляет 85-100 % [3]. Для оптимизации технологии получения ВКМ с регулируемыми характеристиками актуальным является исследование параметров пор и механических свойств ПС-матриц в зависимости от режима их термо- и химического модифицирования.

Для получения исходного ПС типа МИП (в поровом пространстве содержится вторичный кремнезем) использовано двухфазное щелочноборосиликатное (ЩБС) стекло 8В-НТ состава по анализу, мас. 6,74 Na₂O, 20,52 В₂O₃, 72,59 SiO₂, 0,15 Al₂O₃[4]. В результате его сквозного выщелачивания в водных растворах HNO₃ и дополнительной тепловой или химической обработки были синтезированы ПС, содержащие (мас. %): 0,2–0,4 Na₂O, 3–4 В₂O₃, 94–96 SiO₂, 0,10–0,15 Al₂O₃. Термическое модифицирование МИП ПС проводили путем изотермической выдержки в воздушной атмосфере при температуре T_{то} в интервале (120–870) °С в течение 1 ч. Обработке в водном растворе КОН подвергали ПС МИП с T_{то} = 120 °С, в результате чего получали ПС типа МАП (без вторичного кремнезема).

Было установлено, что при термообработке ПС МИП до начала вязкого течения в каркасе (T_{то} ≤ 700 °С) происходит только переконденсация микропор из-за спекания вторичного кремнезема, что сопровождается уменьшением удельной поверхности пор (от ~ 200 м²/г до ~ 130 м²/г), но не может привести к существенному изменению объемной пористости (~ 27 %) и кажущейся плотности (ρ_{каж} ~ 1.6 г/см³). При T_{то} ≥ 750 °С происходит увеличение кажущейся плотности (ρ_{каж}) образцов ПС МИП, что свидетельствует об уменьшении объемной пористости, особенно существенном при T_{то} = 870 °С, при которой величина ρ_{каж} ~ 2,15 г/см³ приближается к значениям плотности кварцевого стекла (ρ_{каж} = 2,20 г/см³). В рассматриваемом интервале T_{то} ПС МИП величина среднего диаметра пор (D ~ 3,5 нм) практически не меняется до 650 °С; при увеличении T_{то} до 750 °С значение D резко увеличивается до ~ 12 нм, а при 870 °С происходит схлопывание пор и получение монолитного кварцеидного стекла.

Известно, что особенности процесса спекания ПС обусловлены, помимо указанного структурно-геометрического фактора, также и химическим состоянием внутренней поверхности пор (см. обзор в [5]). Известно, что поверхность пор высококремнеземных ПС, получаемых путем кислотного выщелачивания двухфазных ЩБС стекол, в водных растворах гидратирована. На поверхности пор ПС обнаруживаются силанольные группы и кислотные центры, которые связаны с наличием в ПС примеси В₂O₃ [6]. В процессе спекания ПС по мере повышения температуры образца происходит конденсация гидроксильных групп на поверхности стенок пор и частиц вторичного кремнезема с образованием силоксановых связей и с выделением воды, приводящая к гелеобразованию вторичного кремнезема и сопровождаемая упомянутыми процессами переконденсации пор и вязкого течения в каркасе. Кроме того, при нагревании ПС при температурах выше 600 °С, помимо процессов дегидратации и дегидроксилирования поверхности пор, происходят процессы миграции атомов трехкоординированного бора из толщи кремнеземного каркаса к границе раздела с поверхностью пор. При этом возможна частичная кристаллизация В₂O₃ на внутренней поверхности пор.

Химическое модифицирование ПС МИП при обработке в щелочном растворе позволяет существенно увеличить диаметр пор (ПС МАП) [7] за счет удаления вторичного кремнезема из порового пространства до размеров ликвационных каналов исходного двухфазного стекла (~ 20 нм) и выше – за счет частичного растворения стенок кремнеземного каркаса ПС при условии сохранения его прочности.

Следует отметить, что при прочих равных условиях увеличение размеров пор в указанных пределах приводит к уменьшению светопропускания в видимой области спектра. Для полностью спеченного ПС (без кристаллизации кремнезема) характерен возврат к высокому светопропусканию.

Исследование микротвердости изученных стекол по методу Виккерса (HV) показало,

что формирование пористой структуры в результате выщелачивания исходного двухфазного стекла существенно снижает величину HV образцов (от ~ 4 ГПа до ~ 0,9 ГПа). Микротвердость полностью спеченного ПС близка к значению HV двухфазного ЩБС стекла.

Работа выполнена в рамках темы проекта, поддержанного грантом РФФИ (№ 18-03-01206).

Список литературы

1. Антропова Т.В. Неорганические функциональные стеклообразующие материалы на основе ливизирующих щелочноборосиликатных систем // В кн. «ИХС РАН-80 лет. Современные проблемы неорганической химии». Под общей редакцией академика В.Я. Шевченко. СПб.: Арт.-Экспресс, 2016. 340 с. ISBN: 978-5-4391-0197-9. С.117–137.
2. Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварццидного материала на основе высококремнеземного пористого стекла / Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н. и др.; № 2015117713; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
3. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф. Влияние состава и температуры тепловой обработки пористых стекол на их структуру и светопропускание // Физика и химия стекла. 2009. Т. 35. №. 6. С. 755–766.
4. Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.. Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // Journal of Luminescence. 2018. Vol. 193. P. 29–33.
5. Антропова Т.В., Дроздова И.А., Василевская Т.Н. и др. Структурные преобразования в термически модифицированных пористых стеклах // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 2. С. 154–170.
6. Цыганова Т.А., Маякин С.В., Курындин И.С., Рахимова О.В. Влияние условий получения на функциональный состав поверхности высококремнеземных пористых стекол // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 6. С. 94–97.
7. Kreisberg V.A., Antropova T.V. Changing the relation between micro-and mesoporosity in porous glasses: The effect of different factors // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. Vol. 190. № 1. P. 128–138.

УДК 535.37, 541.14

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ КОНКУРЕНЦИИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ QUANTUM-CHEMICAL MODEL OF STUDYING COMPETITION OF PHOTOPHYSICAL AND PHOTOCHEMICAL PROCESSES

Артюхов В.Я., Базыль О.К., Майер Г.В.
Artykhov V.Ya., Bazyl O.K., Mayer G.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: victor.art@rambler.ru

It is known that the methods of quantum chemistry in many cases allow to give a theoretical interpretation of the mechanisms of primary photophysical processes. This report presents a quantum-chemical model for studying competition of photophysical and photochemical processes during dissociation of single chemical bonds in excited molecule. To refine the model, we used the results of experimental studies of monomolecular photoreactions, in which spectral-luminescent properties of molecules were studied in the most detailed way and the primary stages of actual chemical reaction were proposed. Quantum-chemical researchs have shown that in the studied heteroaromatic molecules, photolysis of chemical bonds is carried out according to the mechanism of predissociation, mainly in the triplet state T, which is localized on the broken bond.

Известно, что методы квантовой химии позволяют во многих случаях дать теоретическую интерпретацию механизмов первичных фотофизических процессов.

С точки зрения теоретической химии реакционная способность химических соединений анализируется в двух аспектах: термодинамической (химическое равновесие, состав продуктов реакции) и кинетической (вероятность, скорость превращения реагентов). Из такого разделения ясно, что термодинамическое рассмотрение имеет дело со

стационарными состояниями, кинетическое – с явлениями, зависящими от времени. При протекании фотохимической реакции добавляется еще одна нестационарность, связанная с тем, что реакция происходит в возбужденной молекуле.

Именно поэтому А.Н. Теренин объединил в фотонике органических соединений взаимосвязанные фотофизические и фотохимические процессы [1]. «Будет наблюдаться или нет данная фотохимическая реакция, зависит ... от соотношений между константами скорости этой реакции и константами конкурирующих процессов диссипации энергии» [2].

Нами была поставлена задача разработки квантово-химической модели изучения конкуренции фотофизических и фотохимических процессов при диссоциации одиночных химических связей в возбужденной молекуле. Для отработки модели были использованы результаты экспериментальных исследований мономолекулярных фотореакций, в которых наиболее детально изучены спектрально-люминесцентные свойства молекул и предложены первичные стадии собственно химической реакции.

Квантово-химический подход к исследованию фотолиза органических соединений, основан на следующих исходных положениях [3-6]:

- процесс разрыва химической связи должен затрагивать σ -электроны электронной оболочки, образующие остов молекулы;
- вероятность разрыва химической связи определяется, во-первых, степенью локализации энергии возбуждения на разрываемой связи, во-вторых, снижением прочности связи при возбуждении.
- энергия фотодиссоциативного состояния должна быть выше энергии диссоциации связи;
- эффективное заселения фотодиссоциативного состояния либо непосредственным возбуждением данного состояния, либо путем внутримолекулярных процессов релаксации энергии электронного возбуждения.

Природа электронно-возбужденного состояния, степень локализации энергии электронного возбуждения на связи, заселенности связей и изменения их при возбуждении определялись в рамках квантово-химического расчета. В качестве характеристики, отвечающей за прочность связи, использовались заселенности связи между атомами А и В (по Малликену). На основе оценки констант скорости делались выводы о протекании фотофизических процессов в молекуле, формировании ее спектрально-люминесцентных свойств, возможности заселения фотодиссоциативных синглетных и триплетных состояний.

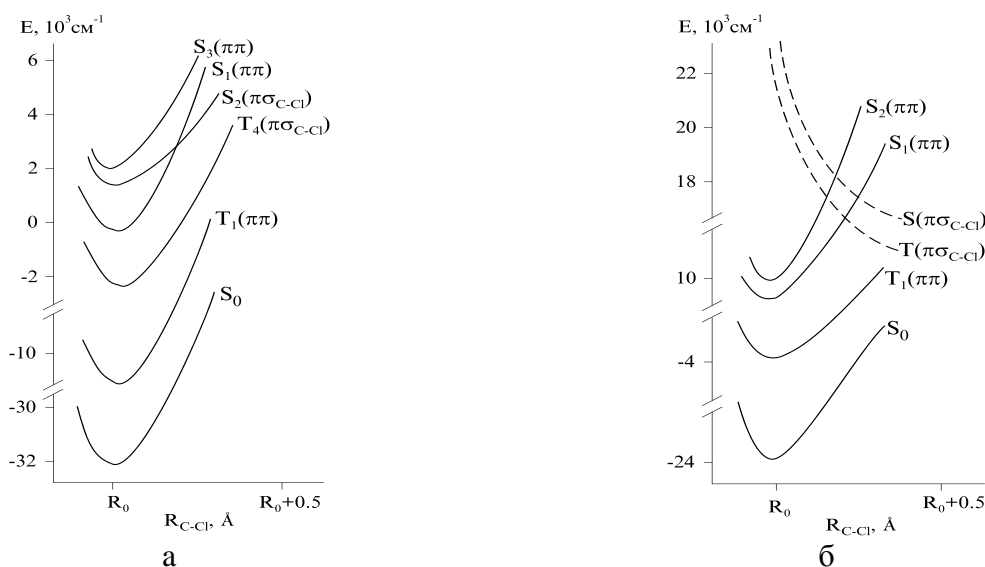


Рис. 1. Кривые потенциальной энергии электронно-возбужденных состояний 1-хлорнафталина (а) и 1-хлорметилнафталина (б) при варьировании длины связи C-Cl

На следующем этапе на основе квантово-химических расчетов с варьированием длины разрываемой связи строились потенциальные кривые электронно-возбужденных состояний с использованием для основного состояния потенциала Морзе. По форме потенциальной кривой можно судить о возможности разрыва исследуемой связи в конкретном электронно-возбужденном состоянии молекулы (рис. 1).

Анализ на основе предложенной модели показал, что в исследованных гетероароматических молекулах фотолиз осуществляется по механизму преддиссоциации преимущественно в триплетном состоянии $T(\pi\sigma^*)$, молекулярная орбиталь σ^* которого локализована на разрываемой связи.

Список литературы

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Ленинград : Наука, 1967. 616 с.
2. Барлтроп Дж., Коил Дж. Возбужденные состояния в органической химии. Москва : Мир, 1978. 446 с.
3. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я., Харитонова С.В. Квантово-химическое исследование механизма реакции фотодиссоциации хлорзамещенных нафталина // Химия высоких энергий, 1994. Т. 28. № 4. С. 297–301.
4. Майер Г.В., Базыль О.К., Артюхов В.Я. Квантово-химическое моделирование фотолиза 2,5-дифенил-оксазола. // Химия высоких энергий, 1996. Т. 30. № 3. С. 165–168.
5. Базыль О.К., Чайковская О.Н., Артюхов В.Я. Влияние комплексообразования на спектрально-люминесцентные свойства и фотолиз метил[(4-аминофенил)сульфонил]карбамата // Оптика и спектроскопия, 2005, Т. 98, № 6, С. 925–930
6. Артюхов В.Я. Базыль О.К., Майер Г.В. Исследование спектрально-люминесцентных свойств и фотохимии многоатомных молекул методами квантовой химии // Химия высоких энергий, 2006, Т. 40, № 3, стр. 195–200.

УДК 544.777

АНТИМИКРОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА ANTIBACTERIAL POLYMERIC COMPOSITES ON THE BASIS OF POLYVINYL ALCOHOL

Багдасарян П.Г.^{1,3}, Казазян А.Г.², Григорян О.Р.³, Саакян А.Э.³
Baghdasaryan P.G.^{1,3}, Ghazazyan A.G.², Grigoryan O.R.³, Saakyan A.E.³

¹ Шушинский Технологический Университет, г. Шуши, НКР

² МЗ РА филиал «Референс лабораторного центра» ГНКО «Национальный центр по контролю и профилактике заболеваний», г.Ереван, Армения

³ МЗ НКР ГТПИ ГНКО «Центр эпидемиологии и гигиены», г. Степанакерт, НКР
e-mail: petros1950@mail.ru

Polyvinyl alcohol-based polymer composites and microcrystalline cellulose in the form of solid gel are obtained, consisting of a molecular complex of iodine with polyvinyl alcohol and argentum iodide nanoparticles, exhibiting high bactericidal activity

Применение водорастворимых полимеров в качестве активной матрицы для получения бактерицидных препаратов, применяемых в терапевтических и дезинфицирующих целях, привело к созданию новых макромолекулярных форм, обладающих значительными преимуществами перед низкомолекулярными формами. Ранее нами были получены полимер-неорганические композиты, представляющие собой гелевый аналог препарата «Йодинол», нанесенный на поверхность оксида алюминия и содержащие наночастицы йодида серебра и показана их высокая бактерицидная активность [1].

Целью данной работы является получение молекулярных комплексов ПВС

(поливиниловый спирт)-йод с наночастицами AgI, нанесенными на микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ). В работе использовался японский ПВС с $M_w=1,09 \cdot 10^5$, молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n=2,1$ и содержанием ацетатных групп $\sim 0,9\%$; МКЦ для тонкослойной хроматографии марки ЛТ (Чехословакия); все остальные реактивы соответствуют марке «ХЧ».

Технология получения композита состояла из следующих этапов:

1. Нанесение (адсорбция) ПВС на поверхность МКЦ;
2. Внесение в реакционную массу расчетного количества йодистого калия;
3. Получение отрицательно заряженного золя AgI путем добавления в течение часа 0.1М раствора нитрата серебра при непрерывном перемешивании реакционной массы;
4. Внесение водного раствора йода, содержащего KI;
5. Получение композита в твердой гелевой форме методом лабильного сшивания ПВС смешанным раствором борной кислоты и тетрабората натрия с $pH=6,5$.

Изучение двух модельных образцов зольей AgI, получаемых в водных растворах ПВС при 0,01М избытке KI методом светорассеяния показали, что в образце № 1 диаметр наночастиц составляет $D_1=49$ нм, а в образце № 2 $D_2=65$ нм. Учитывая размерный эффект фазового структурного перехода частицы AgI должны иметь кубическую структуру.

Изучение бактерицидных свойств проводилось по следующей методике. Каждый образец композита в количестве по 1 г был помещен в три колбы, в которые затем вносилось 10, 20 и 30 мл дистиллированной воды (соотношение композит: вода=1:10; 1:20; 1:30). Колбы выдерживались 24 ч в защищенном от света месте для диффундирования активных компонентов в водную фазу. Определение бактерицидных свойств композитов проводили на 4-х часовой и суточной культуре *Vibrio cholerae* non 01/0139(N591), выращенной на щелочном агаре (pH 7,8; серия 135) и суточной культуре *Bacillus anthracodes*, выращенной на агаре Хотингера (pH 7,3 серия 6) при температурах инкубирования 22 °C и 37 °C (оба штамма из коллекции музея живых культур «Референс лабораторного центра»). Образцы тестировались методом определения зоны ингибирования бактериального роста вокруг лунок с внесенной водной вытяжкой испытываемых образцов в количестве 50 мкл. Зону ингибирования определяли через 24 ч. Одновременно были сделаны посевы с контролями культур и исследуемых образцов.

Таблица 1

Влияние образцов на рост 4-х и 24-х часовой культуры *Vibrio cholerae* non 01/0139 N159 при экспозиции 22 °C и 37 °C

Номер образца и степень разведения	Vibrio cholerae non 01/0139 N159 (10^3 к.о.е./мл)				Контроль культуры
	4-х часовая культура		24-х часовая культура		
	22 °C	37 °C	22 °C	37 °C	
	Зона ингибирования, мм				
№ 2(1:10)	10мм/+++	10мм/+++	10мм/+++	10мм/+++	Полноценный рост культуры
№ 2(1:20)	8мм/++	8 мм/++	8 мм/++	8 мм/++	
№ 2(1:30)	5 мм/+	5 мм/+	5 мм/+	5 мм/+	
Контроль образца	Без посторонней микрофлоры				

Влияние образцов на рост 24-х часовой культуры *Bacillus anthracoides* при экспозиции 22 °С и 37 °С

Номер образца и степень разведения	<i>Bacillus anthracoides</i> (10 ³ к.о.е./мл)		
	22 °С	37 °С	22 °С /37 °С
	Зона ингибирования, мм		
№ 1(1:10)	10 мм/+++	10 мм/+++	Полноценный рост культуры
№ 1(1:20)	9 мм/++	9 мм/++	
№ 1(1:30)	8 мм/+	8 мм/+	
Контроль образца	Без посторонней микрофлоры		
№ 2(1:10)	10 мм/+++	10 мм/+++	
№ 2(1:20)	9 мм/++	9 мм/++	
№ 2(1:30)	8 мм/+	8 мм/+	
Контроль образца	Без посторонней микрофлоры		

Примечание к таб.1 и 2: "+++ " - культура подавляется полностью; цифра в мм - величина зоны подавления

Результаты, представленные в таблицах № 1 и № 2 показывают, что полученные образцы композитов обладают высокой антибактериальной активностью по отношению к используемым культурам.

Список литературы

1. Багдасарян П.Г., Григорян О.Р., Саакян А.Э., Казазян А.Г. Антимикробные полимер-неорганические композиты на основе поливинилового спирта / Тезисы докладов V международной конференции «Современные проблемы химической физики», 2018, г.Ереван. С. 112–113.

УДК 669.691.5

МОРФОЛОГИЯ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА МОРФОЛОГИЯ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА

Бажанова В.С.¹, Чебодаева В.В.^{2,3}
Bazhanova V.S.¹, Chebodaeva V.V.^{2,3}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

³Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

e-mail: bazhanova-vs@yandex.ru

In this article surface properties of calcium phosphate (CaP) coatings modified by zinc oxide nanoparticles has been explored. Experimental results showed the influence of the modification by nanoparticles on the surface morphology and roughness of CaP coatings. With increase of the ultrasonic treatment duration of ZnO nanopowder with water from 10 to 60 minutes and deposition of nanoparticles in biocoating leads to decrease of the average size of nanoparticles agglomerates from 4,5 to 1,3 μm, and the porosity of the CaP coating increased from 19,7% to 35,2%.

В настоящее время в медицине широко применяются биоматериалы, способные заменить костную ткань [1]. Такие материалы должны удовлетворять ряду требований к физико-химическим и биологическим свойствам, таким как развитая морфология, пористость, химический состав близкий по составу к костной ткани, отсутствие

аллергических реакций [2]. Для создания имплантата чаще всего используют титан и его сплавы, из-за его механических характеристик и биосовместимости. Для усиления взаимодействия между поверхностью имплантата и костной тканью необходимо сформировать биологически активный слой с определенной структурой и морфологией поверхности на основе фосфатов кальция, а именно гидроксиапатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) [2-3]. Введение наночастиц оксида цинка в кальцийфосфатное (КФ) покрытие может стать перспективным способом для придания имплантату антибактериальных свойств.

Целью работы является получение биопокрытий с антибактериальными наночастицами ZnO и изучение влияния модифицирования на свойства микродуговых КФ покрытий.

В работе использовались образцы из технически чистого титана марки ВТ1-0 в виде пластин размерами $10 \times 10 \times 1$ мм³ КФ покрытие формировали методом микродугового оксидирования (МДО) на установке MicroArc – 3.0 в электролите на основе водного раствора ортофосфорной кислоты, карбоната кальция и ГА [2]. Морфологию поверхности КФ покрытий исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе «LEO EVO-50» с приставкой INCA X-act (Oxford Instruments, ЦКП «Нанотех») для проведения элементного анализа. Исследование шероховатости проводили на профилометре 296 по параметру R_a . Готовые КФ покрытия пропитывали суспензиями с нанопорошком ZnO и дистиллированной водой. Перед осаждением наночастиц ZnO, суспензии подвергали предварительной ультразвуковой (УЗ) обработке для диспергирования агломератов нанопорошка ZnO. Длительность разбиения нанопорошка варьировали от 10 до 60 минут.

Морфология КФ покрытия, полученного после модифицирования с предварительной УЗ обработкой суспензии с ZnO в течение 10 мин, представлена целыми сфероидальными образованиями с порами. В покрытии были обнаружены агломераты с наночастицами ZnO со средним размером 4,5 мкм (рис. 1а). Постепенное увеличение длительности УЗ обработки суспензии от 10 до 60 минут приводит к уменьшению среднего размера агломератов наночастиц ZnO в покрытии до 1,3 мкм и их более равномерному распределению (рис. 1, б). При этом шероховатость покрытий немного увеличилась от $R_a=2,8$ мкм до $R_a=3,1$ мкм.

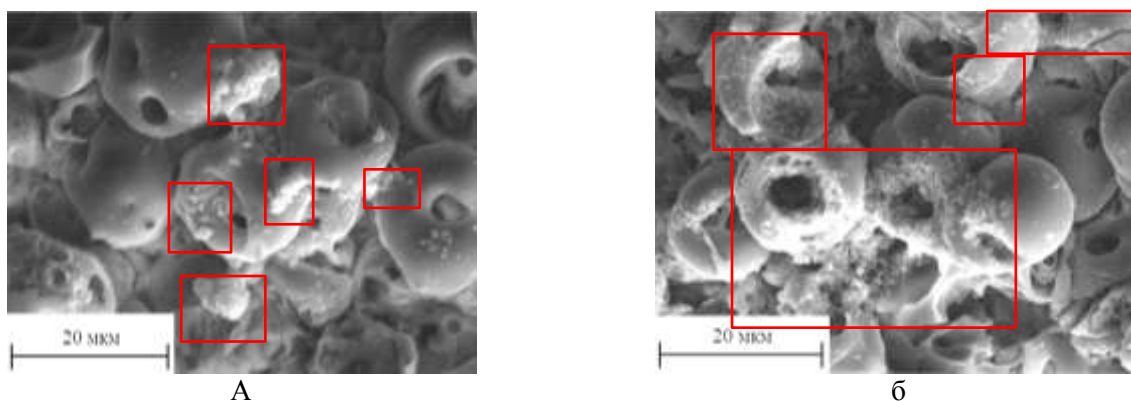


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности КФ покрытий, модифицированных наночастицами оксида цинка после предварительной УЗ обработки суспензии с ZnO длительностью: 10 мин (а), 60 мин (б)

Исследование элементного анализа образцов с КФ покрытием, модифицированных наночастицами ZnO, показало, что повышение длительности УЗ обработки суспензии с порошком ZnO от 10 до 60 минут приводит к уменьшению содержания цинка в покрытии от 2,8 ат. % до 1,5 ат. %. Также в покрытии присутствовали следующие элементы: кальций (3,2-3,6 ат. %), фосфор (14,9–15,0 ат. %), кислород (68,2–68,6 ат. %) и титан (9,9–11,1 ат. %).

Измерение размеров агломератов с наночастицами оксида цинка показало, что после 10 минутной обработки суспензии с ZnO в покрытии распределены агломераты размерами 1–9 мкм и 12–5 мкм. После увеличения длительности разбиения нанопорошка ZnO размеры агломератов уменьшились до 0–4 мкм. Также увеличение длительности обработки исходного

нанопорошка ZnO от 10 до 60 мин привело к росту пористости покрытий от 19,7 % до 35,2 %.

В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Введение наночастиц оксида цинка привело к изменению морфологии поверхности КФ покрытия. Увеличение длительности ультразвуковой обработки порошка ZnO с водой от 10 до 60 мин приводит к уменьшению среднего размера агломератов наночастиц ZnO от 4,5 мкм до 1,3 мкм. Шероховатость таких покрытий незначительно увеличилась от $R_a=2,8$ мкм до $R_a=3,1$ мкм.

2. Исследование элементного состава биопокрытий, модифицированных наночастицами ZnO при различной длительности УЗ обработки показало, что содержание цинка уменьшается при более равномерном распределении наночастиц оксида цинка от 2,8 ат.% до 1,5 ат.%.

3. Осаждение наночастиц ZnO после их разбиения в течение 60 минут позволяет получить КФ покрытия с наиболее равномерным распределением модифицирующих элементов. Кроме того, данные покрытия характеризуются развитым рельефом с шероховатостью $R_a=3,1$ мкм и пористостью 35 %.

В заключение авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН Лернеру М.И. за предоставление нанопорошка ZnO и обсуждение результатов исследований.

Список литературы

1. *Мамаев А. И., Выборнова С. Н., Мамаева В. А.* Получение биокерамических покрытий на титане методом микродугового оксидирования и исследование их свойств // Перспективные материалы. 1998. С. 31–38.
2. *Комарова Е.Г., Седельникова М.Б., Шаркеев Ю.П., Чайкина М.В., Чебодаева В.В.* Структура и свойства микродуговых кальцийфосфатных покрытий на основе цинк- и медь-замещённого гидроксипатита // Известия вузов. Физика. 2015. Т. 58. С. 117–121.
3. *Chebodaeva V., Sedelnikova M., Gnedenkov S., Sinebryukhov S., Egorkin V., Sharkeev Yu.* Characterization of the porous micro-arc coatings containing boehmite nanoparticles // AIP Conference Proceedings. 2018. Vol. 2051. P. 020047-1–020047-2.

УДК 539.216.2:546.682

СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ InP ТОНКИХ ПЛЕНОК С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СИГНАЛА THE CREATION OF THIN FILMS ON THE InP SURFACE WITH A CONTROLLED VALUE OF THE GAS SENSITIVE SIGNAL

**Балашева Д.С., Кострюков В.Ф.
Balasheva D.S., Kostryukov V.F.**

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
e-mail: balasheva.98@mail.ru

Thin films which with semiconductor properties were obtained by chemostimulated thermal oxidation on the InP surface. The gas-sensitive response in the atmosphere of ammonia was revealed and the temperature dependence of the response was established.

В настоящее время актуальным направлением является создание химических сенсоров, позволяющих детектировать токсичные и взрывоопасные газы в воздухе. Формирование тонких пленок, обладающих газочувствительными свойствами, методами молекулярно-лучевой и газофазной эпитаксией предполагают использование высокотоксичных исходных компонентов и дорогостоящего оборудования. В связи с этим, большой интерес представляет

разработка новых методов создания газочувствительных элементов, имеющих простую конструкцию, малую стоимость и обладающих высокой селективностью. Под эти критерии подходит формирование тонких пленок на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$ методом хемостимулированного термоокисидирования. Исходя из этого, целью работы было создание тонких пленок на поверхности фосфида индия под воздействием композиций оксидов хемостимулятора и инертного компонента, и исследование их газочувствительных свойств.

Создание тонких пленок на поверхности InP проводилось методом термоокисидирования под воздействием композиций $PbO+Y_2O_3$ различного состава. Состав менялся от одного чистого компонента до другого с шагом 20 мол %. Окисидирование проводили в горизонтальном кварцевом реакторе, в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500. Температура – 515 °С ($\pm 1^\circ\text{C}$). Скорость тока кислорода составляла 30 л/ч. В качестве подложек были использованы пластины фосфида индия (ФИЭО, ориентации $\langle 100 \rangle$ с концентрацией основных носителей заряда при 300 К не менее $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ и собственным n-типом проводимости). Более подробно механизм формирования тонких пленок в процессах хемостимулированного термоокисидирования рассмотрен в работах [1, 2]. В работе [3] было установлено, что тонкие пленки на поверхности полупроводников $A^{III}B^V$, в частности на InP, обладают полупроводниковыми свойствами с n-типом проводимости, что позволяет использовать их для детектирования газов-восстановителей.

В качестве определяемой величины при исследовании газочувствительных свойств выступало поверхностное сопротивление, измерение которого осуществлялось четырехзондовым методом на установке ЦИУС-4. В качестве определяемого газа выступали пары аммиака с концентрацией 120 ppm.

Путем сравнения поверхностного сопротивления синтезированных пленок на воздухе и в присутствии исследуемого газа для всех образцов было установлено наличие газочувствительного сигнала (рис.[1]).

Как следует из рис.[1] оксидные пленки на поверхности InP, выращенные под воздействием композиций $PbO+Y_2O_3$, обладают достаточно высоким газочувствительным сигналом. С ростом содержания хемостимулятора в композиции наблюдается увеличение газочувствительных свойств. С ростом температуры также происходит увеличение газочувствительного сигнала, и максимальные значения достигаются в интервале температур 180–220 °С. Более наглядно зависимость газочувствительного сигнала представлена на рис.[2] в виде изотермического разреза при температуре 220 °С. Наличие линейной зависимости между составом композиции $PbO+Y_2O_3$ и величиной газочувствительного сигнала открывает пути к гибкому управлению и оптимизации газочувствительных свойств пленок на поверхности InP, получаемых методом хемостимулированного термоокисидирования.

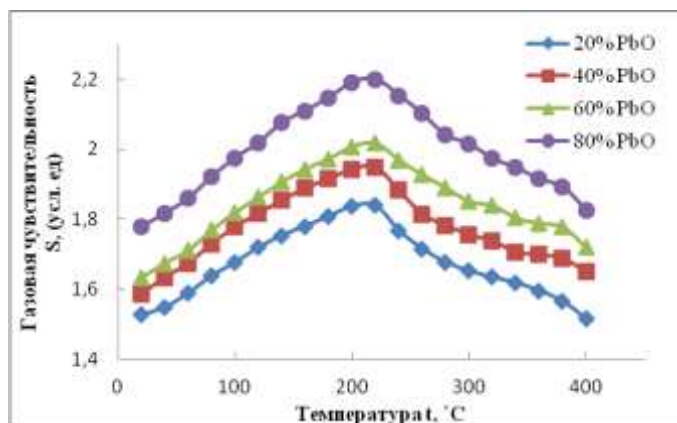


Рис. 1. Зависимость содержания свинца в пленке от состава композиции $PbO+Y_2O_3$

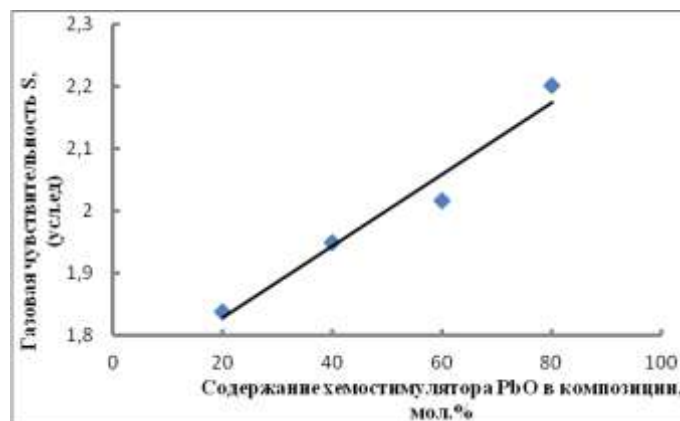


Рис. 2. Зависимость газовой чувствительности от состава композиции PbO+Y₂O₃

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354_a.
При выполнении работы использовалось оборудование ЦКПО ВГУ.

Список литературы

1. Томина Е.В., Миттова И.Я. Термическое окисление как способ создания наноразмерных функциональных пленок на полупроводниках A^{III}B^V: хемостимулирующее воздействие оксидов металлов обзор // Конденсированные среды и межфазные границы. 2018. №2 (20). С. 184–203.
2. Миттова И.Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термоокисления GaAs и InP // Неорганические материалы. 2014. №9 (50). С. 948–955.
3. Пенской П.К., Салиева Е.К. Газочувствительность слабелегированных слоев полученных окислением GaAs в присутствии PbO и Bi₂O₃ // Вестник ВГУ, серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. №1. С. 26–31.

УДК 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Al С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ RECEIVING HIGHLY STRONG ALLOYS OF Ti-Al SYSTEM USING METAL HYDRIDES

Белгибаева А.А.¹, Еркасов Р.Ш.¹, Курзина И.А.², Каракчиева Н.И.^{2,3}, Сачков В.И.²,
Абзаев Ю.А.⁴
Belgibaeva A.A.¹, Erkasov R.Sh.¹, Kurzina I.A.², Karakchieva N.I.^{2,3}, Sachkov V.I.²,
Abzaev Yu.A.⁴

¹Евразийский Национальный университет, Астана, Казахстан

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

³Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа – филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального
научного центра агроботехнологий Российской академии наук, Томск, Россия

⁴Томский Архитектурно-строительный Государственный Университет, Томск, Россия

e-mail: bayan_05.06@mail.ru

The method of obtaining materials based on the Ti-Al-REM system through the synthesis of hydrides is considered. After the microalloying by rare-earth metals, the formation of thermodynamically stable intermetallic phases of the compositions Ti₃Al, TiAl, TiAl₂ was established.

Благодаря высокой температуре плавления, низкой плотности ($3800\text{--}4200\text{ кг/м}^3$), высокой удельной прочности и хорошему сопротивлению ползучести при температурах $600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, а также хорошему сопротивлению окислению и низкой себестоимости, $\gamma\text{-TiAl}$ сплавы являются альтернативой жаропрочным никелевым сплавам [1,2].

Особенностью рассматриваемых сплавов является наличие в их структуре интерметаллических фаз титана с алюминием Ti_3Al и TiAl [3]. Тем самым, $\gamma\text{-TiAl}$ сплавы характеризуются прочностью при умеренных до $900\text{--}950\text{ }^\circ\text{C}$ температурах, жаростойкостью, но хрупкостью в нормальных условиях.

В тоже время основными недостатками таких сплавов является высокая стоимость получения связанная с энергозатратным и трудоёмким процессом синтеза фаз TiAl и Ti_3Al , а также низкая пластичность и сложность формообразования в связи с плохой обрабатываемостью резанием. Разработка технологий производства высокотемпературных полифункциональных титан-алюминиевых сплавов со специальной микроструктурой, упрочняющим и модифицирующим легированием и надёжными защитными покрытиями позволит в будущем использовать их в наиболее экстремальных эксплуатационных условиях.

На сегодняшний день интерес к использованию редкоземельных металлов (РЗМ) для металлургического производства и создания новых материалов с исключительными свойствами неуклонно растёт [4]. Микролегирование конструкционных материалов редкоземельными элементами является перспективным способом улучшения их свойств. Необходимое для этих целей количество РЗМ невелико, но без их применения получить заданные свойства практически невозможно.

Целью работы является получение методом порошковой металлургии сплавов и/или интерметаллидов на основе алюминидов титана, используя гидриды РЗМ (ScH_2 , YH_n , DyH_n , TaH , HoH_n). Для получения сплавов тугоплавких металлов применяли метод получения путём компактирования смеси порошка гидридов титана, РЗМ (Sc , Y , Dy , Ta , Ho) и металлического алюминия с последующим дегидрированием. Соотношение компонентов соответствовало стехиометрическим составам фазовой диаграммы системы с учетом эквимольности $\text{Ti}:\text{Al}=1:1$ для получения интерметаллидных фаз $\gamma\text{-TiAl}$. Система Ti-Al принята за основу сплава с добавками РЗМ не более 2 ат. %.

Навеску металлического порошка титана (ПТЭМ-1) и РЗМ в отжигали в проточной печи в непрерывном потоке водорода в температурно-программированном режиме. Режим выбирали исходя из справочных данных по температурам образования и разложения гидридов. Полученные гидриды смешивали с нанодисперсным порошком алюминия (средний размер частиц (115 ± 10) нм, значение удельной поверхности (19 ± 3) $\text{м}^2/\text{г}$, содержание алюминия – $(80\pm 0,6)$ ат. % и прессовали при нагрузке $5,3\text{ т/см}^2$. Далее смесь образцов формировали в форме таблетки с насыпной плотностью не более 3 г/см^3 и отжигали в вакууме программированном температурном режиме от 830 до $1150\text{ }^\circ\text{C}$.

Рентгенофазовый анализ полученных композитов проводили на дифрактометре ДРОН4 – 07 с использованием медного излучения ($\text{K}\alpha$) в интервале $2\text{--}92^\circ$ по схеме Брегга-Бретано с шагом сканирования $0,02^\circ$, временем экспозиции в точке 1 сек. Идентификацию дифракционных максимумов, расчет областей когерентного рассеяния (ОКР) проводили с помощью базы данных COD [5] в программном комплексе GSAS.

Рентгенофазового анализ показал, что в исследуемых системах обнаружены интерметаллидные фазы Ti_3Al , TiAl , TiAl_2 . Интерметаллиды присутствуют в материале в виде дисперсных слоев. После микролегирования сплавов металлами Sc , Ta и Dy массовая доля фаз Ti_3Al и TiAl значительно увеличивается ($>52\%$). Появление отмеченных фаз связано с термодинамическими характеристиками; формирование данных фаз характеризуется минимумом стандартной энергии Гиббса образования [6]. Формирование

интерметаллидных соединений согласуется с диаграммой состояний Ti-Al. Анализ дифрактограмм показал, что все полученные фазы характеризуются ОКР до 100 нм и низким уровнем микродеформаций.

Также, в полученных образцах идентифицируются исходные компоненты: α -Ti, β -Ti, Al, Sc, Nb, Y. В образце АТТ обнаружены интерметаллиды TaTi, Ta₃₉Al₆₉. Согласно литературным данным, интерметаллические соединения и тугоплавкие металлы применяются в композиционных материалах в качестве дисперсной упрочняющей фазы [7].

Таким образом, разработанным методом можно получать сложные полуфункциональные металлические композиции, с контролируемым содержанием дисперсных интерметаллидных фаз в системе Ti-Al.

Работа выполнена при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

1. Dimiduk D.M. Gamma titanium aluminide alloys – an assessment within the competition of aerospace structural materials // Material Science and Engineering. 1999. Vol. A. 263. P.281–288.
2. Appel F., Ohring M., Paul J.D.H., Lorenz U. In Proceedings of the 2nd International Symposium «Structural Intermetallics», eds. Hemker K.J. et al., the Minerals, Metals & Materials Society. 2001. P. 63–72.
3. Imayev V., Oleneva T., Imayev R., Christ H.J., Fecht H.J. Microstructure and mechanical properties of low and heavy alloyed g-TiAl+a₂-Ti₃Al based alloys subjected to different treatments // Intermetallics. 2012. Vol. 26. P. 91–97.
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Вершков А.В. Редкие металлы и редкоземельные элементы – материалы современных и будущих высоких технологий // Труды ВИАМ. 2013. № 2. С. 26.
5. CrystallographyOpenDatabase. URL:<http://www.crystallography.net/cod> (дата обращения: 8.12.2018)
6. Курзина И.А. Градиентные поверхностные слои на основе наноразмерных металлических частиц: синтез, структура, свойства: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Барнаул, 2011. 402 с.
7. Анциферова П.В. Порошковые титановые материалы // Вестник Оренбургского государственного университета. 2004. № 2. С.198–202.

УДК 544.778.4

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОРТОФЕРРИТОВ ТИПА AFeO₃ (A – Y, La, Nd) МЕТОДОМ СОСОЖДЕНИЯ FORMATION OF NANOCRYSTALLINE POWDERS OF ORTHOFERRITES TYPE AFeO₃ (A - Y, La, Nd) BY CO-PRECIPIATION METHOD

Бережная М.В.¹, Вирютина Е.Л.¹, Миттова В.О.², Миттова И.Я.¹
Berezhnaya, M.V.¹, Viryutina E.L.¹, Mittova V.O.², Mittova I.Ya.¹

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, г. Воронеж,
Россия

e-mail: cnurova2010@yandex.ru

Nanocrystalline powders of yttrium, lanthanum, and neodymium ferrites with a perovskite structure were synthesized by co-precipitation followed by thermal annealing. The average particle size of YFeO₃, LaFeO₃, NdFeO₃ were 18, 58 and 60 nm, respectively (XRD). NdFeO₃ nanopowders were characterized by strong ferromagnetism, compared with LaFeO₃ and YFeO₃ samples.

В последнее время особое внимание уделяют разработке способов синтеза нанокристаллических ферритов с перовскитоподобной структурой, обладающих широким набором магнитооптических и каталитических свойств, важных для применения. Одним из методов синтеза ферритов РЗЭ является метод совместного осаждения, который позволяет

при низких температурах формировать нанопорошки определенного химического состава, используя простое и недорогое оборудование. В связи с этим целью данной работы стали синтез и исследование структурных и магнитных характеристик нанопорошков ортоферритов типа $AFeO_3$ ($A - Y, La, Nd$), сформированных методом соосаждения с последующим термическим отжигом.

Методика синтеза нанокристаллических порошков $YFeO_3$ и $LaFeO_3$ основана на результатах работ [1, 2]. В качестве осадителя использовали водный раствор аммиака. Конечный продукт (нанопорошок) формировали отжигом в муфельной печи при температурах 750 и 950 °С в течение 1 ч., соответственно. Синтез $NdFeO_3$ проводили по аналогичной технологии. По результатам термогравиметрического анализа установлено, что однофазные образцы формируются при отжиге при температуре 600 °С в течение 1ч.

Для исследования синтезированных ферритов использовали комплекс методов физико-химического анализа: комплексный термический анализ/термогравиметрический анализ (ТГА, Labsys Evo TG-DSC 1600 °С); рентгенофазовый анализ (РФА, дифрактометры Thermo ARL X'tra, D8-Advance); локальный рентгеноспектральный микроанализ (ЛРСМА, растровый электронный микроскоп JEOL-6510LV с системой энергодисперсионного микроанализа Bruker, JSM-6380LV с системой INCA 250); просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ; Carl Zeiss LIBRA 120, JEOL-1400); вибрационная магнитометрия (магнитометр VSM с вибрирующим образцом фирмы Lakeshore модель 7404 и Microsene EV11).

Результаты определения размера частиц исследуемых ферритов по формуле Шеррера и данным электронной микроскопии представлены в табл. 1. Наночастицы феррита неодима характеризуются наименьшим размером, что обусловлено более низкой температурой отжига. На ПЭМ-изображениях видны частицы преимущественно округлой формы с выраженной огранкой, для образца $LaFeO_3$ отмечается формирование частиц в широком диапазоне размеров от 25 до 250 нм. Для всех проб характерна сильная агломерация, что может быть вызвано недостаточным диспергированием в процессе пробоподготовки.

Исследование магнитных свойств нанопорошков ферритов иттрия и лантана, синтезированных методом совместного осаждения с последующим отжигом, осуществляли при температурах 300 и 100К в поле 1250 кА/м (табл. 1). Установлено, что $YFeO_3$ является магнитномягким ферромагнетиком, а $LaFeO_3$ проявляет свойства антиферромагнетика. В случае феррита неодима намагниченность измеряли при комнатной температуре в поле 15000кА/м. Показано, что нанопорошки $NdFeO_3$ не достигают магнитного насыщения, что указывает на способность таких материалов работать в высоком магнитном поле.

Таблица 1

Размер частиц и магнитные характеристики нанопорошков ферритов $YFeO_3$, $LaFeO_3$ и $NdFeO_3$, сформированных методом совместного осаждения с последующим термическим отжигом

Параметр	$YFeO_3$	$LaFeO_3$	$NdFeO_3$
ОКР, нм	60	58	18
Намагниченность, M , $A \cdot m^2/kg$	0,242	0,188	0,51
Коэрцитивная сила, H_c , кА/м	11,45	-	697,13

Сформированные нанокристаллические порошки $NdFeO_3$ характеризуются более высокими значениями магнитных характеристик (M и H_c) по сравнению с нанопорошками ферритов $LaFeO_3$ и $YFeO_3$, что делает их перспективными при изготовлении постоянных магнитов, устройств магнитной записи информации.

Проведенные исследования выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Список литературы

1. Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Альмяшева О.В., Кириллова С.А., Гусаров В.В. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34. № 6. С. 992–998.
2. Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Альмяшева О.В. Влияние условий синтеза на размер и морфологию частиц ортоферрита иттрия, полученного из водных растворов // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82, № 11. С.1915–1918.

УДК 541.64: 532.77

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОМ SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF ANTICANCER ANTHRACYCLINE ANTIBIOTICS WITH POLYVINYLPIRROLIDONE

**Боровикова Л.Н.¹, Плющенко А.В.^{1,2}, Яковлев И.В.², Писарев О.А.^{1,2}
Borovikova L.N.¹, Plyushchenko A.V.^{1,2}, Yakovlev I.V.², Pisarev O.A.^{1,2}**

¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: diadopa3@mail.ru

It has been demonstrated that intermolecular interaction of antineoplastic anthracycline antibiotics of doxorubicin (DOX) and daunomycin (DM) with polyvinylpyrrolidone (PVPP) is followed by hyperchromic effect. Comparison of the spectra of absorption of the PVPP – DOX and PVPP – DM complexes has shown that in the first case hyperchromic effect was observed in the UV spectral band and visible region as well, while in the second case it was observed in the UV spectral band only. It was demonstrated that it was connected with presence of OH⁻ group in anthraquinone aglycone DOX. Integrated balanced constants of formation of the complexes of DOX-PVPP and DM-PVPP have been calculated that are equal to $k^{DOX} = 1300 \text{ mol}^{-1}$ and $k^{DM} = 128 \text{ mol}^{-1}$ correspondingly.

Важной областью химиотерапии онкологических заболеваний является использование широкого спектра антрациклиновых противоопухолевых антибиотиков. Антрациклины проявляют высокую терапевтическую активность в отношении многих злокачественных новообразований как в случае их индивидуального применения, так и в комбинации с другими препаратами [1]. Однако, в клинических условиях часто наблюдаются побочные эффекты, наиболее существенными из которых являются дозозависимая кардиотоксичность и множественная лекарственная устойчивость. Поэтому, изучение комплексообразования антибиотиков с полимерами представляет большую практическую ценность, так как применение полифункциональных систем, сочетающих в себе свойства полимеров и антибиотиков, позволяет снижать их токсичность, обеспечивать пролонгацию действия, осуществлять целевой транспорт в требуемый орган–мишень, а также в некоторых случаях повышать эффективность и изменять спектр биологического действия. Кроме того, исследование нековалентных полифункциональных комплексов антрациклиновых антибиотиков с полимерами имеет важное значение и для анализа характеристик антибиотиков, введенных в полимеры, что помогает лучше понять на молекулярном уровне процессы, происходящие при взаимодействии полимеров с различными биологически активными веществами.

Цель работы – изучение методом оптической спектроскопии особенностей межмолекулярных взаимодействий между ПВП и антрациклиновыми противоопухолевыми

антибиотиками ДОХ и ДМ.

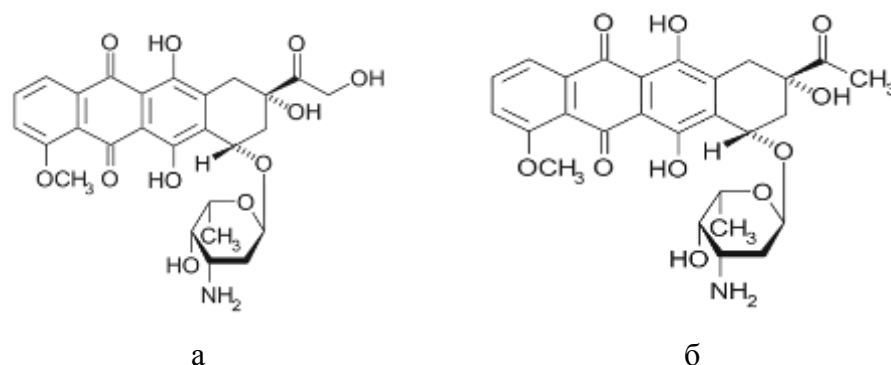


Рис.1. Структурные формулы а – ДОХ; б – ДМ

На рис. 1 приведены структурные формулы ДОХ и ДМ. Молекулы веществ состоят из тетрациклического антрахиноидного агликона доксорубицинона, соединенного гликозидной связью с аминсахаром даунозамином. Отличие заключается только в том, что тетрациклический антрахиноидный агликон ДОХ содержит гидроксильную группу OH^- , а тетрациклический антрахиноидный агликон ДМ содержит группу CH_3 . Следовательно, молекула ДОХ более гидрофильна, чем молекула ДМ. Наличие OH^- группы вместо группы CH_3 отражается на оптических спектрах веществ прежде всего в УФ области. Показано, что ДОХ имеет 5 характеристических пиков поглощения 248, 290, 485, 496, 535 нм, а ДМ имеет 6 пиков – 234, 252, 290, 480, 495 и 532 нм. ПВП (M_w 55000) поглощает в области 220–230 нм (рис. 2, а, б кривые 1.)

Было показано, что зависимости оптической плотности от концентрации подчинялись закону Бугера–Ламберта–Бера в диапазоне исследуемых концентраций от 0,001 до 0,01 моль/л.

В связи с этим оптические эксперименты проводились следующим образом: к раствору ДОХ ($C_{\text{ДОХ}} = 0,0009$ моль/л) и раствору ДМ ($C_{\text{ДОХ}} = 0,0009$ моль/л) добавлялся ПВП, при этом его концентрация в растворе изменялась от $7,27 \cdot 10^{-7}$ до $1,81 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Полученные смеси выдерживались 1-2 часа и затем были сняты их спектральные характеристики (рис. 2). Для примера на рис. 2 представлены спектры поглощения для нескольких исследуемых образцов с различным содержанием ПВП.

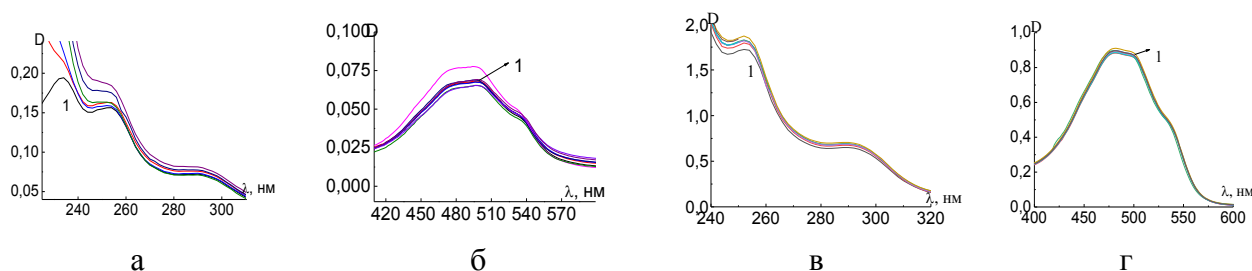


Рис. 2. Зависимость оптической плотности от длины волны при изменении концентрации ПВП: ДОХ –ПВП - а – от 230 до 300 нм, б – от 300 до 650 нм (кр. 1 – нативный ДОХ); ДОХ –ПВП – в – от 230 до 300 нм, г – от 300 до 650 нм (кр. 1 – нативный ДМ)

Видно, что при образовании комплексов не наблюдалось гипсохромного и батохромного сдвигов пиков поглощения ДОХ и ДМ, однако в обоих случаях наблюдался гиперхромный эффект. Гиперхромный эффект наблюдался в УФ- области для обоих веществ, а в видимой области спектра эти эффекты более выражены для ДОХ. Константа связывания ДОХ с ПВП составляла $k_{\text{связ}} = 1300$ моль $^{-1}$, а для ДМ $k_{\text{связ}} = 1128$ моль $^{-1}$. Расчёты констант

были произведены в программе BindFit (программа создана для расчета параметров связывания малых лигандов с полимерами) [2].

Таким образом, в сравнении с ДМ, «большая» гидрофильность молекулы ДОХ приводит к образованию более прочных нековалентных комплексов с ПВП.

Список литературы

1. Граник В.Г. Основы медицинской химии. Москва : Вузовская книга, 2001. 384 с.
2. Thordarson P. Determining association constants from titration experiments in supramolecular chemistry // Chem. Soc. Rev. 2011. № 40. P. 1305–1323.

УДК 546.05:546.62'41

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА SYNTHESIS OF CALCIUM ALUMINATES OF DIFFERENT COMPOSITION

**Ботвина Т.М., Мишенина Л.Н.
Botvina T. M., Mishenina L. N.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: shaldyata@mail.ru

The research is devoted to the synthesis of calcium aluminates of different composition by sol-gel method. Mono phase calcium aluminates were obtained and studied by X-Ray diffraction analysis, IR spectroscopy and scanning electron microscopy.

При спекании CaO и Al₂O₃ возможно образование нескольких алюминатов различного стехиометрического состава. Большая часть из них исследована как составная часть портландцемента, однако все большее количество зарубежных публикаций посвящено исследованию алюминатов различного состава в качестве основы люминесцентных материалов [1]. Данная работа посвящена золь-гель синтезу CaAl₄O₇, Ca₃Al₂O₆ и Ca₉Al₆O₁₈ с помощью термической и микроволновой сушки промежуточных продуктов синтеза и установлению оптимальных режимов получения однофазных веществ с наиболее однородной поверхностью.

Для получения исследуемых систем в качестве исходных компонентов использовали Ca(NO₃)₂·4H₂O, Al(NO₃)₃·9H₂O, H₃Cit·H₂O. Необходимые количества реагентов для формирования целевых продуктов растворяли в минимальном количестве воды, перемешивали на магнитной мешалке в течение 1,5 ч для формирования цитратных комплексов. Затем для протекания процессов поликонденсации и удаления низкомолекулярных веществ гомогенные растворы подвергли термической сушке при 130 °С и сушке под действием микроволнового излучения мощностью 360 Вт (частота 2450 ± 49 МГц, объем образца 15 мл, время воздействия 5 мин). Полученные прекурсоры отжигали при температурах 900, 1000 и 1200 °С. По окончании отжига кристаллические алюминаты исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии для идентификации продукта и определения оптимальных параметров получения целевых веществ.

По результатам ИК-спектроскопии установили, что формирование кристаллической структуры алюминатов кальция начинается при температуре отжига, равной 900 °С. При данной температуре появляются интенсивные полосы, соответствующие колебаниям октаэдров [AlO₆] при 400–600 см⁻¹, Al–O–Al при 800–700 см⁻¹ и тетраэдров [AlO₄] при 800–900 см⁻¹, что согласуется с результатами РФА.

Анализ полученных дифрактограмм показал, что формирование кристаллических структур происходит также при 900 °С, однако однофазные продукты получаются при различных условиях. Диалюминат кальция моноклинной модификации формируется при 900 °С независимо от условий высушивания геля, увеличение температуры отжига приводит к изменению параметров и уменьшению объема элементарной ячейки.

Прекурсор синтеза трикальций алюмината, отожженный при 900 °С, представляет собой смесь продуктов (рисунок 1). Основной фазой является кубический $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, а примесными фазами – CaO и $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$. Дифрактограмма образца, полученного при термическом высушивании и отожжённого при 1000 °С, имеет идентичный набор рефлексов. Высушивание микроволновым способом приводит к формированию однофазного кубического алюмината уже при 1000 °С за счет спекания примесных продуктов: $4\text{CaO} + \text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14} = 3\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

При температуре отжига, равной 1200 °С, формируется однофазный алюминат трикальция независимо от способа сушки.

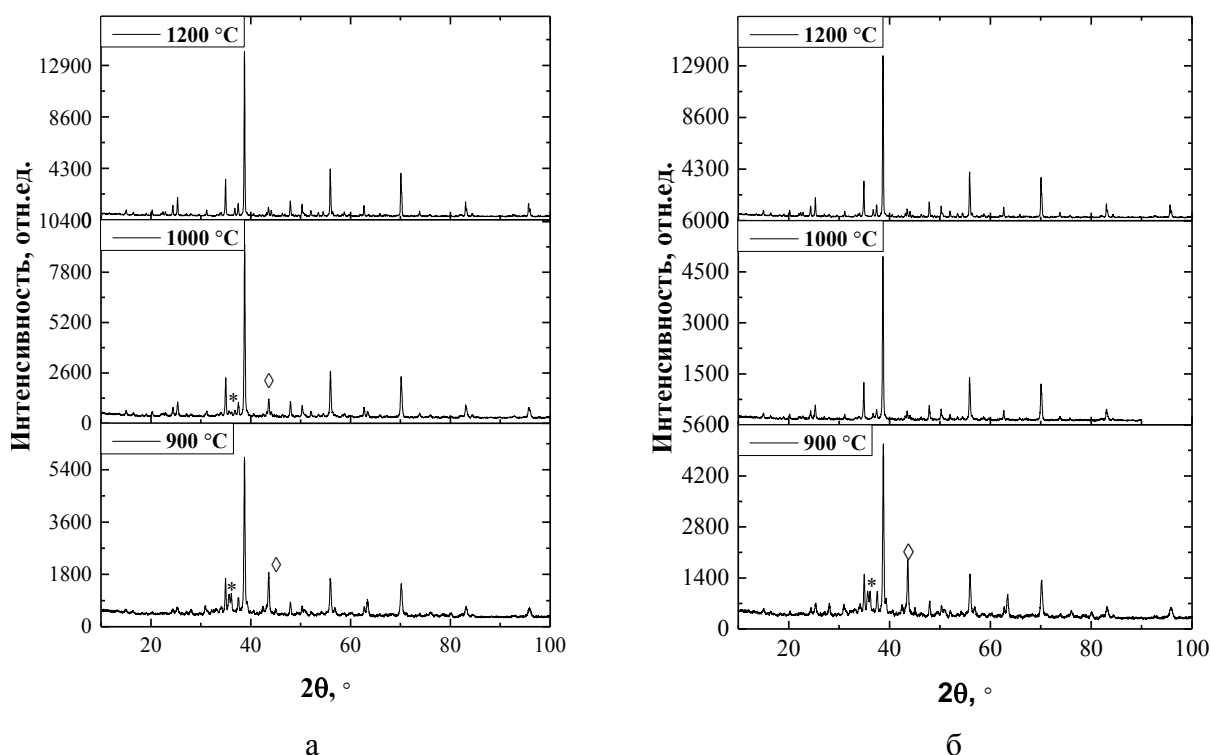


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, полученных при термическом (а) и микроволновом (б) высушивании геля и отожжённых при различных температурах. Примесные фазы – CaO (*) и $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ (◇)

Условия синтеза $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ схожи с условиями получения $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Однофазный кубический $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ формируется уже при 1000 °С при обоих типах сушки. На рисунке 2 представлены отличия дифракционных картин $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ и $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$. Дифрактограмма $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ отличается, как интенсивностью некоторых пиков, так и наличием дополнительных малоинтенсивных рефлексов.

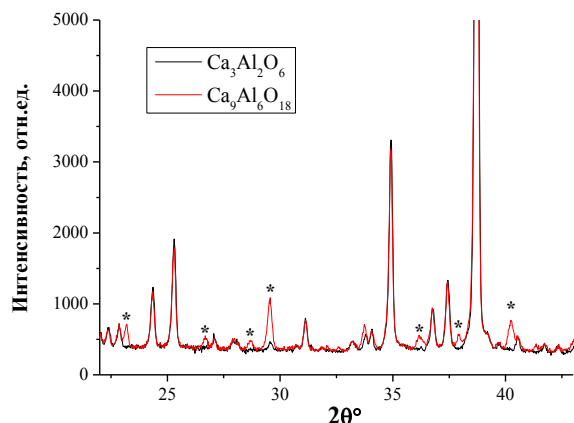


Рис. 2. Дифрактограммы $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ и $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$, полученных при микроволновом высушивании и отжиге при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Отличительные рефлексы для $\text{Ca}_9\text{Al}_6\text{O}_{18}$ (*)

Список литературы

1. Rao J. Mechanism of superior luminescent and high-efficiency photocatalytic properties of Eu-doped calcium aluminate by low-cost self-propagating combustion synthesis technique // Scientific Reports. 2017. Vol. 7 (2906). P.1–9.

УДК 544.478-03, 549.514.6, 544.526.5

ПОРИСТЫЕ СИСТЕМЫ КАК ОСНОВА ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ МАТЕРИАЛОВ THE POROUS SYSTEM AS A BASIS FOR IMPROVING THE FUNCTIONALITY OF MATERIALS

Бузник В.М.^{1,2}, Больбасов Е.Н.³, Козик В.В.¹
Buznik V.M.^{1,2}, Bolbasov E.N.³, Kozik V.V.¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Москва, Россия

³Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: ykozik@mail.ru

The tendency of modern materials science to create polyfunctional porous composite materials is shown. The methods of porisation and hydrophobization of these materials are considered by introducing low molecular weight fluoropolymers in supercritical CO_2 into the pores and creating polymer coatings of nanoscale thickness, which provides more complex composites with additional functionality. The microwave synthesis of porous heat-insulating materials and their use in modern technology are considered. The use of porous composite materials in the field of tissue engineering and regenerative medicine is shown, and the biological response of cells and tissues to the material is largely determined by the organization of the internal pore space of the porous materials.

Тенденция современного материаловедения состоит в придание материалу максимально большего числа различных функций (полифункциональности). Один из способов реализации этой тенденции – создание композитов – материалов сложных как по химическому составу (состоящих из нескольких химических соединений), так и по топологии компонентов. Пористые материалы (ПМ) в принципе могут быть отнесены к таким композитам, поскольку даже в самом простом варианте (двухкомпонентные системы)

пустота может рассматриваться как вторая компонента. Наличие пустот позволяет, довольно просто в технологическом плане, вводить внутрь материала различные по составу и свойствам соединения, что обеспечивает создание более сложные композитов с дополнительными функциональными возможностями. Большая пористость обеспечивает значительную внутреннюю поверхность порядка сотен квадратных метров на грамм, варьируя которой, можно существенно изменять свойства материала как качественно, так и количественно.

В докладе рассмотрены некоторые современные пористые материалы. На примере высокопористых керамических материалов (ВПКМ), получаемых методами формования из растворов полимеров и лазерной абляцией блочных фторполимеров, продемонстрированы некоторые способы воздействия на функциональные и эксплуатационные свойства пористых материалов. Одна из бед ВПКМ – высокое водопоглощение, достигающее до тысяч процентов, что существенно меняет их уникальные теплопроводящие свойства и даже приводит к разрушению изделий, особенно в процессе перехода через температуру замерзания воды. Нами показан способ гидрофобизации этих материалов, путем введения в поры раствора низкомолекулярных фторполимеров в сверхкритическом CO_2 и создания полимерных покрытий наноразмерной толщины. Если необработанный образец при помещении в воду тонет за секунды, то модифицированный плавает годами.

Особый интерес вызывают мультипористые материалы с иерархической структурой, суть строения которых состоит во введение в материал с крупными порами другого пористого вещества с более мелкими порами, к примеру, ВПКМ с порами до сотен мкм наполняется аэрогелями с порами порядка десятков нанометров. Таким образом удается довести мультипористость до сочетания трех уровней: миллиметрового, микронного и наноразмерного. Например, пористый оксид алюминия, полученный шликерным способом, использовался в качестве реактора для синтеза в нем ВПКМ, затем в этот композит вводили аэрогели с применением технологии сверхкритического CO_2 . Можно усилить продление иерархичности, нанося тонкое фторполимерное покрытие на внутренние поры аэрогеля, которое тоже может быть пористым. При введении аэрогеля из гидрофобного метилтриметаксиселана (МТМС) гидрофильный керамический композит становится стабильно гидрофобным, кроме того он проявляет синергетический эффект по параметру прочности на сжатие, удельная площадь композита на три порядка выше, чем у исходного ВПКМ.

Современный рынок испытывает дефицит высокоэффективных теплоизоляционных материалов. Применение пеностекла и пеносиликатов позволяет создать материалы, обладающие уникальным сочетанием свойств: жесткой ячеистой структурой, заданными геометрическими размерами и формой, низким коэффициентом теплопроводности, негорючестью, высокой технологичностью и экологичностью при сравнительно низкой себестоимости. Определены составы теплоизоляционных материалов и защитных покрытий на основе жидкого стекла, природных силикатов - цеолита, волластонита, диопсида и тремолита, обладающих высокой механической прочностью и химической устойчивостью. Показаны перспективы применения микроволнового излучения, при получении пористых полифункциональных материалов, отличительные особенности СВЧ – нагрева и его преимущества оказывают положительное влияние на формирование пористой структуры и эксплуатационные свойства пеносиликатных материалов. Предложен способ повышения химической стойкости пористых теплоизоляционных материалов за счет создания защитного тонкопленочного покрытия.

Пористые материалы могут быть получены из полимерных волокон, пористость и деформируемость которых позволяет термическим прессованием получать градиентные материалы по показателям прозрачности, смачивания, удельной поверхности. Методика применима для материалов, полученных как методом лазерной абляции для ПТФЭ, так и

электроформованием. В пористые полимерные материалы можно вводить люминесцирующие вещества для придания материалу сенсорных свойств. Методом электроформования в волокна и в межволоконное пространство удается вводить частички дигидрооксида кальция, такой композит проявляет, высокие сорбционные свойства углекислого газа и применим в специальных случаях. Композитные нетканые полимерные материалы можно получать одновременным формованием волокон двух типов, к примеру, фторсополимеров и поликарбоната, что позволяет регулировать их свойства. В настоящее время пористые композиционные материалы широко используются в области тканевой инженерии и регенеративной медицины, при этом биологический отклик клеток и тканей на материал во многом определяется организацией внутреннего порового пространства ПМ. Так, например, волокнистые ПМ сформированные методом аэродинамического формования обеспечивают более высокие значения показателя адгезии и пролиферации клеток, во многом благодаря фрактальной структуре волокон формирующих ПМ. При этом ПМ сформированные методом электроформования из сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом обладают большей степенью кристалличности, большим коэффициентом электромеханической связи и большей прочностью. Благодаря наличию пьезоэлектрических свойств волокнистые ПМ на основе растворимых фторопластов используются в современной регенеративной медицине для регенерации мягких тканей, таких как нервная ткань, желчные протоки, слизистые оболочки, кровеносные сосуды. Благодаря высокой биологической инертности ПМ на основе фторопластов являются перспективной подложкой для культивирования клеток, поскольку такие подложки не изменяют фенотип клеток благодаря отсутствию, каких-либо выделений в культуральную среду. Двухфазные ПМ на основе растворимых фторопластов и фосфатов кальция используются в ортопедии в качестве биологически активных покрытий интрамедуллярных имплантатов. Такие имплантаты успешно используются для терапии наследственных детских ортопедических патологий (исправления деформаций и удлинения длинных трубчатых костей) помогая восстанавливать естественную биомеханику.

УДК 519.6, 541.124/128

ОРГАНИЗАЦИЯ ДИССИПАТИВНОЙ СТРУКТУРЫ В Y-TZP КЕРАМИКЕ ORGANIZATION OF DISSIPATIVE STRUCTURE IN Y-TZP CERAMICS

**Буяков А.С.^{1,2,3}, Мировой А.Ю.^{2,3}, Ткачев Д.А.¹, Мартышина И.П.¹, Буякова С.П.^{1,2,3}
Buyakov A.S.^{1,2,3}, Mirovoy A.Yu.^{2,3}, Tkachev D.A.¹, Martyshina I.P.¹, Buyakova S.P.^{1,2,3}**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск, Россия

e-mail: alesbuyakov@gmail.com

In this paper, an approach to increasing the resistance to crack propagation in a non-plastic ceramic matrix is studied by organizing a heteromodular dissipative structure. It is shown that the introduction of low modulus hexagonal boron nitride particles and high modulus carbon nanotubes into zirconia ceramic leads to an increase in crack resistance due to the simultaneous implementation of several mechanisms of the crack front energy dissipation.

Многие керамические материалы существенно превосходят конструкционные стали и сплавы по прочности, однако низкое сопротивление росту трещин существенно ограничивает использование керамик в качестве конструкционных материалов. Создание структурно-фазовых условий сопротивления распространению трещин и, тем самым, увеличения вязкости разрушения керамик позволяет существенно расширить области их применения.

Особое внимание привлекает керамика на основе тетрагонального диоксида циркония ZrO_2 . Отличительной особенностью циркониевой керамики является довольно высокая вязкость разрушения ($K_{1C} \approx 6-10 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$), достигаемая посредством трансформационного упрочнения, обеспечиваемого мартенситным превращением зёрен тетрагональной модификации ZrO_2 в моноклинную под действием механических напряжений [1-6].

Известны разные подходы к увеличению вязкости разрушения керамических материалов, к числу которых относится создание гетеромодульной структуры, где увеличение вязкости разрушения достигается остановкой трещин на относительно слабых межфазных границах раздела «матрица – низко модульные включения».

Иным подходом к повышению трещиностойкости является введение высоко модульных армирующих включений в хрупкую матрицу. В качестве упрочняющей фазы хорошо зарекомендовали себя углеродные нанотрубки (УНТ), отличающиеся высоким модулем упругости, до 1,5 ТПа.

Современные исследования по созданию композитных структур в материалах показывают, что весомые результаты в направлении увеличения вязкости разрушения хрупких материалов следует ожидать при реализации нескольких механизмов сопротивления развитию повреждений на разных уровнях структурной иерархии.

Целью настоящей работы является изучение влияния низко модульных включений гексагонального нитрида бора (h-BN) и высоко модульных включений УНТ на величину K_{1C} керамики на основе тетрагонального диоксида циркония (Y-TZP).

Формование керамических композитов проводилось методом горячего прессования порошковых смесей 3YSZ, BN и МУНТ в защитной атмосфере аргона под давлением 40 МПа и температуре 1600 °С.

Величина K_{1C} оценена по суммарной длине радиальных трещин из углов отпечатка индентора Виккерса на полированной поверхности образцов керамики.

На рисунке 1 представлена зависимость величины K_{1C} от массовой доли включений h-BN и МУНТ. Наибольшая вязкость разрушения обнаружена на композитах с содержанием армирующих частиц 0,5 мас. %. Для композитов Y-TZP-h-BN K_{1C} имел значение 12,1 МПа·м^{1/2}, для Y-TZP-МУНТ значение K_{1C} составило 10,23 МПа·м^{1/2}. Однако наибольшую трещиностойкость, 13,6 МПа·м^{1/2}, демонстрировал композит, содержащий одновременно по 0,25 мас. % МУНТ и h-BN.

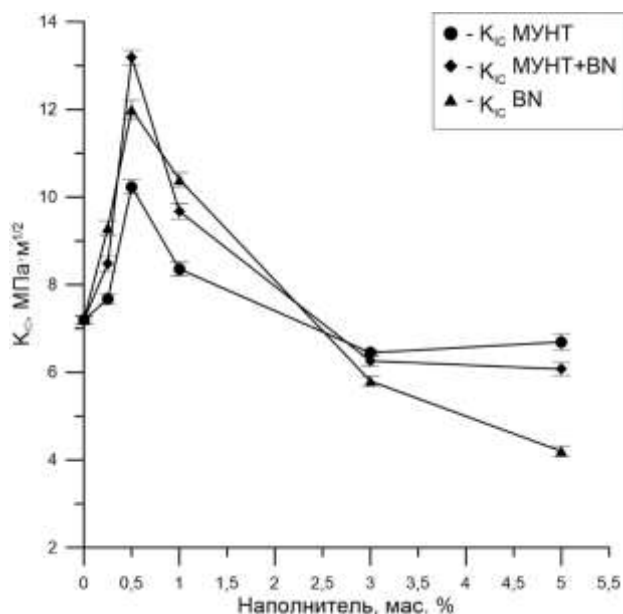


Рис. 1. Зависимость твердости K_{1C} керамики Y-TZP от содержания h-BN и МУНТ

Прирост величины вязкости разрушения при введении в керамическую матрицу одновременно низкомолекулярных включений h-BN и высокомолекулярных МУНТ обусловлен синергизмом двух механизмов – торможение трещин на относительно слабых межфазовых границах матрица-низкомолекулярные включения и диссипации энергии трещины при вытягивании углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно вектору распространения трещины в керамической матрице.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00304.

Список литературы

1. Плинер С.Ю., Рутман Д.С., Дабижа А.А., Камоликов Ю.И. Высокопрочная керамика из тетрагонального диоксида циркония // Огнеупоры. 1986. № 9 С. 19.
2. Loganathan A., Gandhi A.S. Effect of phase transformations on the fracture toughness of yttria stabilized zirconia // Mater. Sci. Eng. A, Elsevier. 2012. № 556 С. 927–935.
3. Mamivand M., Asle Zaeem M., El Kadiri H. Phase field modeling of stress-induced tetragonal-to-monoclinic transformation in zirconia and its effect on transformation toughening // Acta Mater, Pergamon. 2014. Vol. 64 P. 208–219.

УДК 541.64: 532.77

СЕЛЕН- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ на основе ЗОСТЕРИНА И МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ SELENIUM- AND SILVER-CONTAINING BIOACTIVE NANOSYSTEMS BASED ON ZOSTERIN AND METHYLCELLULOSE

Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Кутин А.А.
Valueva S.V., Vylegzhanina M.E., Kutin A.A.

Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия
Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg,
Russia
e-mail: svalu67@mail.ru

New selenium and silver-containing bioactive nanosystems based on polysaccharides - Zosterin and methylcellulose were synthesized. The atomic force and transmission electron microscopy methods carried out a comparative study of the morphological and dimensional characteristics of bioactive nanosystems. The effect of the nature of the nanoparticle and the polysaccharide on the parameters obtained is shown.

Металлические наночастицы (НЧ) весьма перспективны в биоаналитической электрохимии, биомедицине, при синтезе заменителей крови и т. д. Так, например, для НЧ нуль-валентного серебра (Ag^0) характерны сильно выраженные антимикробные свойства, причем степень антибактериального эффекта в значительной мере определяется размерами и формой НЧ [1]. Известно, что между содержанием биогенного элемента – селена во внешней среде и частотой поражения населения злокачественными опухолями существует обратно пропорциональная зависимость [2]. В клинической медицине показана эффективность использования НЧ селена в нуль-валентной форме (Se^0) в комбинации с известными противоопухолевыми веществами [3]. Ввиду того, что гибридные полимерные наносистемы (ГПНС) обладают синергизмом свойств исходных компонентов, были синтезированы и изучены методами атомно-силовой (АСМ) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии ГПНС на основе биосовместимых полимерных стабилизаторов (БПС) – Зостерина и метилцеллюлозы (МЦ) [4], и НЧ Se^0 и Ag^0 .

Синтез НЧ селена осуществлялся в результате реакции (1) между селенистой (H_2SeO_3) и аскорбиновой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) кислотами в присутствии БПС: $\text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6 \rightarrow \text{Se}^0 + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_6$ (1). Наночастицы серебра получали в результате реакции (2) между нитратом серебра (AgNO_3) и боргидридом натрия (NaBH_4): $\text{AgNO}_3 + \text{NaBH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{NaNO}_3 + \text{B}(\text{OH})_3 + \text{H}_2\uparrow$ (2). Величина pH селенсодержащих растворов составляла 3.3-3.4, серебросодержащих растворов – 10,6–10,8. Синтез проводился при массовом соотношении ν Se⁰:БПС и Ag⁰:БПС равном 0,1 ($\nu = 0,1$ – точка насыщения адсорбционной емкости НЧ селена [5]).

На оптических спектрах поглощения ГПНС Зостерин/Se⁰ и МЦ/Se⁰ наблюдался четко выраженный узкий пик при $\lambda = 253$ нм, что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ Se⁰ [6]. Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса для изученных серебросодержащих ГПНС наблюдался при $\lambda = 400$ нм, что указывает на образование в водном растворе НЧ серебра в нуль-валентном состоянии [7]. Важно отметить, что стабилизация гидрофобных НЧ Se⁰ происходит преимущественно за счет взаимодействий НЧ с гидрофобными фрагментами БПС (реализуется стерический механизм стабилизации). Напротив, для серебросодержащих ГПНС на основе Зостерина и МС, которые в щелочной области pH (pH 10,6–10,8) заряжены, имеет место электростерический механизм стабилизации. Учитывая, что чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными на НЧ макромолекулами, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая в растворе система [8], были сопоставлены величины размерных характеристик ($R_{\text{АСМ}}^*$) для селен- и серебросодержащих ГПНС, полученные методом АСМ. Анализ данных по размерным параметрам (таблица 1) показал, что серебросодержащие ГПНС имеют меньшие значения $R_{\text{АСМ}}^*$, чем селенсодержащие ГПНС, что, по-видимому, обусловлено большей степенью гидрофобности НЧ селена по сравнению с НЧ серебра. Важно так же отметить, что независимо от природы НЧ, более крупные наноструктуры (таблица 1) наблюдаются при использовании в качестве БПС МЦ, которая имеет большую степень гидрофобности. Аналогичная тенденция наблюдается и для селен- и серебросодержащих нанокластеров (см. таблицу – параметр $R_{\text{ПЭМ}}^*$).

Таблица 1

Размерные параметры для селен- и серебросодержащих ГПНС при $\nu = 0.1$, определенные методами АСМ ($R_{\text{АСМ}}^*$) и ПЭМ ($R_{\text{ПЭМ}}^*$)

ГПНС	$R_{\text{АСМ}}^*$, нм	$R_{\text{ПЭМ}}^*$, нм
Зостерин/Se ⁰	70–80	7
МЦ/Se ⁰	80–100	6 и 18
Зостерин/Ag ⁰	50–65	6
МЦ/Ag ⁰	60–80	7

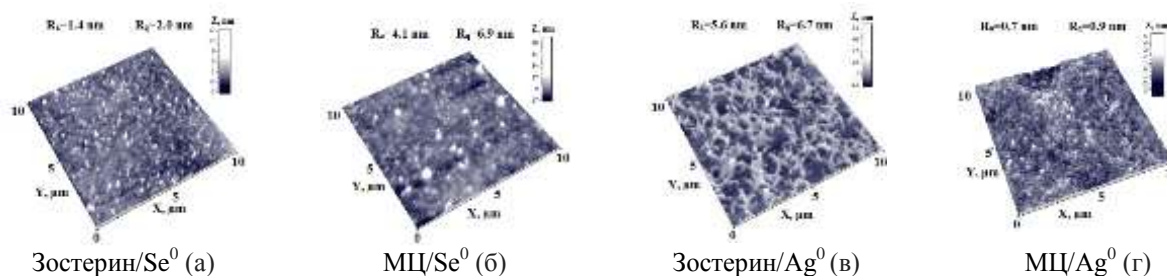


Рис. 1. 3D - изображения поверхности пленок, отлитых из водных растворов селен- и серебросодержащих биоактивных наносистем.

Методом АСМ показано, что селенсодержащие наноструктуры для обоих БПС имеют сферическую морфологию (рис. 1, а, б), а для серебросодержащих наноструктур тип морфологии зависит от природы выбранного БПС: для ГПНС МЦ/Ag⁰ наблюдается морфология сферы (рис. 1, г), а для ГПНС Зостерин/Ag⁰ характерна морфология «гребнеобразных тяжей», «наполненных» сферическими наноструктурами (рис. 1 в).

Полученные результаты составляют физико-химическую основу для модификации БПС биогенными элементами в нуль-валентной форме.

Список литературы

1. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб : Гиппократ, 1993. 264 с.
2. Yoshizawa K., Willett W.C., Morris S.J. Study of prediagnostic selenium level in toenails and the risk of advanced prostate cancer// J. Natl. Cancer Inst. 1998. Vol. 90. № 16. P. 1219–1224.
3. Yu S.Y., Zhu Y.J., Li W.G. Chemoprevention trial of human hepatitis with selenium supplementation in China// Biol. Trace Element Res. 1997. Vol. 51. № 1. P. 117–124.
4. Валуева С.В., Боровикова Л.Н., Кутин А.А., Плющенко А.В. Влияние природы наночастицы и биосовместимого полимерного стабилизатора на размерные и спектральные характеристики гибридных наносистем// Журн. физ. химии. 2019. Т. 93. № 2. С. 269–277.
5. Валуева С.В., Титова А.В., Боровикова Л.Н. Селенсодержащие наносистемы на основе биосовместимых полимерных стабилизаторов: кинетика, морфология и термодинамика// Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 9. С. 1420–1425.
6. Бусев А.И. Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. М. : Издательство иностранной литературы, 1963. 467 с.
7. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Формирование моно и биметаллических зародышевых частиц, содержащих серебро // Коллоидный журнал. 2014. Т. 76. № 4. С. 513–518.
8. Kamat P.V. Photophysical, Photochemical and Photocatalytic Aspects of Metal Nanoparticles // Journal of Physical Chemistry B. 2002. Vol.106. № 32. P. 7729–7744.

УДК 544.778.4

СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ (1-*x*) LaFeO₃ : *x* Cd²⁺ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ КАТИОНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE POWDERS (1-*x*) LaFeO₃ : *x* Cd²⁺ BY CO- PRECIPITATION OF CATIONS IN AQUEOUS SOLUTION

Вальцева А.А.¹, Бережная М.В.¹, Миттова В.О.², Миттова И.Я.¹
Valtseva A.A.¹, Berezhnaya M.V.¹, Mittova V.O.², Mittova I.Ya.¹

¹Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия.

²Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко, г.

Воронеж, Россия.

e-mail: alina.valtseva@ya.ru

Nanopowders (1-*x*) LaFeO₃: *x*Cd²⁺ (*x* = 0; 0,05; 0,1) were synthesized using the co-precipitation method with an aqueous solution of potassium hydroxide as a precipitant and annealing at a temperature of 950°C during 60 min. According to the XRD results, it was found that the powders represent the single phase. Particle size decreased with increased dopant (XRD) content.

Ортоферрит лантана LaFeO₃ является одним из наиболее распространенных оксидов, имеющих орторомбическую структуру перовскита. Наночастицы ортоферрита лантана характеризуются антиферромагнетизмом G-типа, магнитную структуру формируют только ионы Fe³⁺, т.к. ионы La³⁺ являются диамагнитными [1]. Замещая La³⁺ на двухзарядные катионы, можно получать материалы с новыми свойствами. По правилу Гольдшмидта образование твердых растворов замещения в широких областях гомогенности возможно,

если разница ионных радиусов замещающих друг друга ионов не превышает 15 % [2]. В случае допирования феррита лантана кадмием $\Delta r=9,5\%$. В работе [3] показано уменьшение размера частиц и усиление ферромагнитного характера нанопорошков феррита иттрия, допированного кадмием. В связи с этим, целью данной работы стал синтез методом соосаждения с последующим отжигом нанокристаллических порошков $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Cd}^{2+}$ и исследование состава и размера частиц.

Методика синтеза нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, основана на способе, разработанном в работе [4]. К 350 мл кипящей воды при постоянном перемешивании механической мешалкой со скоростью 3000 об/мин. через делительную воронку по каплям добавляли 50 мл исходных солей – нитратов лантана, железа и кадмия. После введения солей кипячение продолжали ещё 4–5 минут, при этом раствор приобретал коричнево-красный цвет. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры.

В работе [5] показано, что оптимальным осадителем с точки зрения состава и размера частиц для синтеза ортоферрита лантана является водный раствор аммиака. Однако, в случае синтеза наночастиц $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Cd}^{2+}$ выбор осадителя обусловлен особенностями катиона кадмия, который образует комплексы при использовании раствора аммиака $([\text{Cd}(\text{NH}_3)_x](\text{OH}_2))$. В связи с этим, осаждение осуществляли с использованием водного раствора гидроксида калия.

Формирование конечного продукта (нанопорошка) осуществляли отжигом в муфельной печи при температуре 950 °С в течение 1 ч. [4].

Для определения фазового состава синтезированных образцов $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Cd}^{2+}$ методом рентгенофазового анализа (РФА) использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН – 3. Начальный угол съемки – $2\theta = 6^\circ$, конечный – $2\theta = 40^\circ$, шаг = 0,050. Проведение качественного анализа основано на сравнении экспериментальных дифрактограмм с картотекой базы данных PCDFWIN [6].

Результаты дифрактометрии показали, что нанопорошки $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Cd}^{2+}$ ($x = 0; 0,05; 0,1$), синтезированные с использованием в качестве осадителя водного раствора гидроксида калия, после отжига при температуре 950 °С в течение 60 минут, являются однофазными (рис. 1). Все пики соответствуют орторомбической структуре LaFeO_3 (номер карты 15-0148) [6].

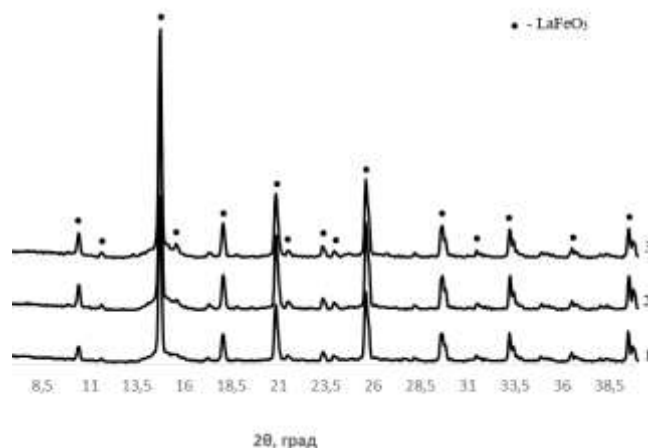


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Cd}^{2+}$, полученных методом совместного осаждения, после отжига при температуре 950 °С в течение 60 мин.:
1 – $x = 0$; 2 – $x = 0,05$; 3 – $x = 0,1$

Анализ результатов расчета размера кристаллитов по формуле Шеррера (табл. 1) позволяет сделать вывод об уменьшении среднего диаметра частиц при повышении содержания допанта, что обусловлено введением катиона кадмия, ионный радиус которого меньше $r(\text{La}^{3+})$.

Средний диаметр частиц $(1-x)\text{LaFeO}_3 : x\text{Cd}^{2+}$ после отжига при 950 °С в течение 60 мин.

Содержание допанта, x	0	0,05	0,1
$D_{\text{ср}}$, нм	103	96	94

Проведенные исследования выполнены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.

Список литературы

1. Gorodetsky G., Shtrikman S., Trevez D. The critical behavior of a weak ferromagnet // Solid State Communications. 1966. Vol. 4. P.147–151.
2. Урусов В.С. Теоретическая кристаллохимия. Москва : Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
3. Нгуен А.Т., Миттова И.Я., Альмяшева О.В., Кириллова С.А., Гусаров В.В. Влияние условий получения на размер и морфологию нанокристаллического ортоферрита лантана // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 6. С. 992–998.
4. Динь Ван Так, Миттова В.О., Альмяшева О.В., Миттова И.Я. Синтез и магнитные свойства нанокристаллического $\text{Y}_{1-x}\text{Cd}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) // Неорганические материалы. 2011. Т. 47, № 10. С. 1251–1256.
5. Вирютина Е.Л. Влияние осадителей на размер наночастиц LaFeO_3 // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение : материалы XV Всерос. молод. науч. конф. с элементами научной школы. Санкт-Петербург : ИХС РАН, 2014. С.40.
6. JCPDC PCPDFWIN : A Windows Retrieval / Display program for Accessing the ICDD PDF – 2 Data base, International Centre for Diffraction Data. 1997.

СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР YFeO_3/InP ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ YFeO_3/InP HETEROSTRUCTURE SYNTHESIS BY SOL-GEL METHOD

Варначкина И.А., Миттова И.Я., Миттова В.О., Сладкопцев Б.В.
Varnachkina I.A., Mittova I.Ya., Mittova V.O., Sladkoptevsev B.V.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
 e-mail: varnachkina.i@yandex.ru

Thin films based on yttrium ferrites possess the unique physical and chemical properties. As known, ferrites have two stable compounds YFeO_4 and $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. We obtained a new phase YFe_2O_4 by sol-gel spin-coating method on InP substrates. XRD indicates the possibility of the YFe_2O_4 phase formation.

Ферромагнитные материалы широко используются в различных областях промышленности и медицины. Интерес к материалам на основе ферритов обусловлен уникальными физико-химическими свойствами, которые проявляют эти объекты при уменьшении размеров до нанометрового диапазона. Известно, что в этих системах существуют два стабильных соединения YFeO_3 и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Однако, в данной работе нами была получена новая фаза YFe_2O_4 , которая является устойчивой при температуре 1200 °С [1].

Образцы были синтезированы с использованием золь-гель метода [2] и последующим центрифугированием раствора на подложках InP при следующих скоростях: 2000 об./мин. в течение 1 минуты, затем со скоростью 5000 об./мин в течение 15 мин, нанесение продолжали до достижения необходимой толщины. В процессе синтеза было получено два образца, один из которых подвергался термическому отжигу при температуре 200 °С в течение 1 часа.

Полученные данные РФА для образца № 1 (без отжига) (рис. 1) показали, что основной фазой является YFe_2O_4 . Данный образец считается однофазным, так как примесей не обнаружено.

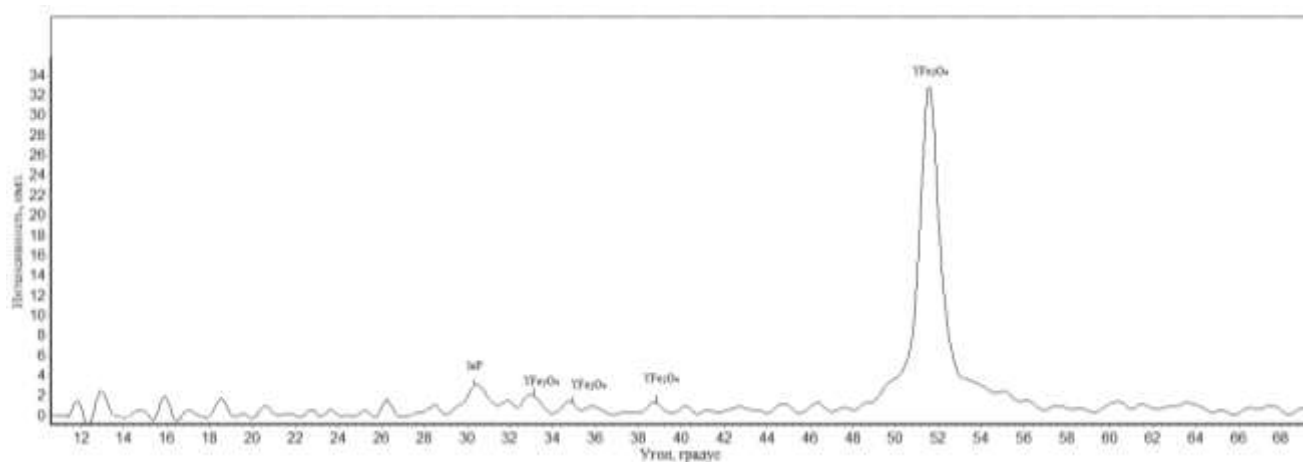


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образца №1 (без отжига), синтезированного из водного раствора на поверхности InP

Данные РФА для образца № 2 (после отжига) (рис. 2) показали, что основными фазами является YFe_2O_4 , Fe_2O_3 . В качестве примеси выступает Fe_3O_4 .

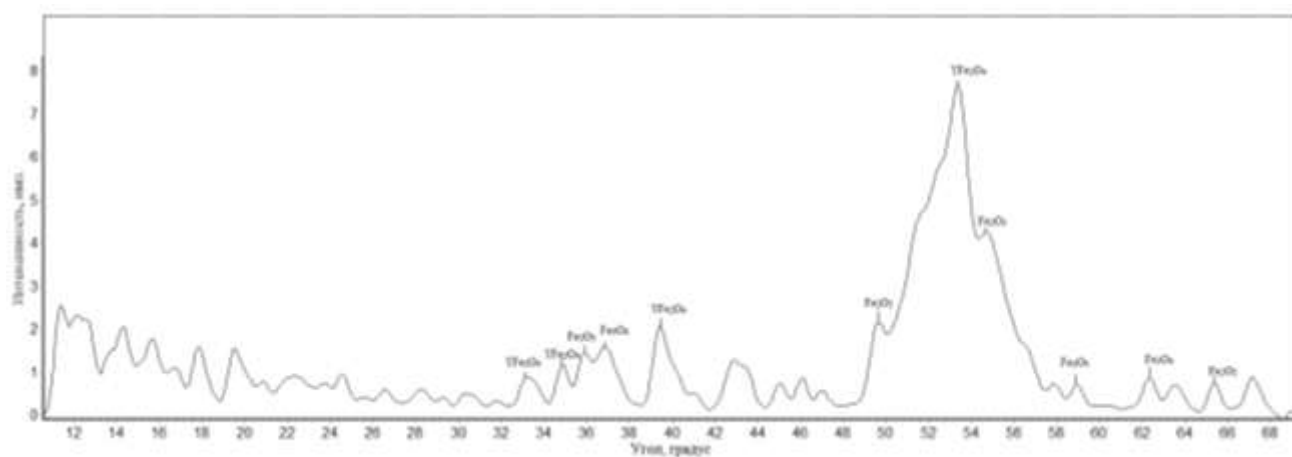


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца №2 (после отжига), синтезированного из водного раствора на поверхности InP

На основе полученных результатов РФА можно сделать вывод о том, что образец № 1 (без отжига) обладает наилучшей гомогенностью, а также указывает на возможность формирования фазы YFe_2O_4 при нормальных условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354а.

Результаты исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. Kitayama K. et al. Phase equilibrium in the system Y-Fe-O at 1100 °C // J. Solid State Chem. 2004. Vol 177. P. 1933–1938.
2. Milyaeva I. A. et al. Synthesis and properties of nanoscale films of the system Y_2O_3 - Fe_2O_3 on silicon // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. 2018. Vol. 9 (3). P. 417–423.

УДК 678.01: 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕРМИКУЛИТА С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И УПТФЭ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VERMICULITE WITH CARBON FIBERS AND ULTRADISPERSE POLYTETRAFTORETHYLENE ON PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYTETRAFTORETHYLENE

Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г.

Vasilev A.P., Okhlopkova A.A., Struchkova T.S., Alekseev A.G.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

e-mail: gtvap@mail.ru

In this paper, the effect of vermiculite with carbon fibers and UPTFE on the physicomachanical and tribological properties of PTFE is investigated. It is shown that composites based on PTFE have a high wear resistance, while maintaining the deformation-strength characteristics at the level of the initial polymer.

Введение. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в машиностроении для изготовления деталей узлов трения. Основой ПКМ является полимерная матрица, обеспечивающая многие характеристики материала. Среди полимеров политетрафторэтилен (ПТФЭ) отличается работоспособностью в широком интервале температур при сохранении низких значений коэффициента трения [1]. Основным недостатком ПТФЭ является низкая износостойкость, что ограничивает его применение в ответственных узлах трения. Для повышения износостойкости в ПТФЭ вводят твердые наполнители. Распространенными наполнителями для полимеров являются слоистые силикаты и углеродные волокна. В работе [2] показано, что введение в ПТФЭ углеродных волокон приводит к улучшению прочностных свойств и износостойкости. Наиболее высокие показатели износостойкости ПКМ на основе ПТФЭ получены при введении механоактивированных слоистых силикатов [3]. В последние десятилетия большой интерес представляют полимерные материалы, наполненные комбинированными наполнителями, при этом получают материалы с уникальными свойствами, что невозможно получить с наполнителем одного типа [4-5].

В настоящей работе проведены исследования влияния углеродных волокон совместно с вермикулитом и ультрадисперсным политетрафторэтиленом на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ.

Объекты и методы исследования. В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ марки ПН («ГалоПолимер», Россия), средний размер частиц 46–135 мкм. В качестве наполнителей использовали короткие углеродные волокна марки «Белум» (ОАО «Светлогорск Химволокно», Беларусь). Длина волокон варьируется от 50-500 мкм. Вермикулит (Вл) – минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру, Инаглинского месторождения, РС(Я), Россия. Химический состав отвечает формуле $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Al, Si)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$. Размер частиц составляет 0,5–7,5 мкм. Ультрадисперсный ПТФЭ (УПТФЭ) марки «Флуралит», производства «Флуралит синтез», Россия. Размер частиц составляет 1,0–10,0 мкм.

Результаты и их обсуждение. В табл. 1 приведены результаты исследования физико-механических свойств, триботехнических характеристик и степени кристалличности ПТФЭ и ПКМ на его основе.

Как видно из табл. 1, при введении в ПТФЭ комбинированных наполнителей, деформационно-прочностные характеристики ПКМ остаются на уровне исходной полимерной матрицы. Значения напряжения при сжатии ПКМ монотонно повышаются с увеличением содержания УВ, достигая максимума при содержании 5 мас. % УВ, что на 30 %

выше исходного полимера. Плотность композитов снижается, с увеличением содержания УВ.

Таблица 1

Физико-механические характеристики и степень кристалличности ПТФЭ и ПКМ

Образец	σ_{pm} , МПа	ϵ_{pp} , %	σ_{cd} , МПа	ρ , г/см ³	α , %	I, мг/ч	f
Исходный ПТФЭ	21,0±1,0	320±30	16±1	2,16	63±1	120,00	0,22
ПТФЭ+1 мас. % УВ+1 мас. % Вл+1 мас. % УПТФЭ	19,0±1,2	345±25	17±1	2,15	70±1	0,48	0,28
ПТФЭ+3 мас. % УВ+1 мас. % Вл+1 мас. % УПТФЭ	18,5±1,1	360±18	19±1	2,13	71±1	0,24	0,27
ПТФЭ+5 мас. % УВ+1 мас. % Вл+1 мас. % УПТФЭ	18,2±1,1	330±20	21±1	2,11	73±1	0,15	0,27

где: σ_{pm} – предел прочности при растяжении; ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве; σ_{cd} – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации, 10 %; ρ – плотность; α – степень кристалличности; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения

Подобное изменение физико-механических свойств ПКМ, возможно, обусловлена тем, что органомодифицированные углеродные волокна обладают высокой адгезионной совместимостью с ПТФЭ, а дисперсные частицы распределяясь между ними приводят к структурированию полимера, о чем свидетельствует увеличение степени кристалличности ПКМ относительно исходного ПТФЭ.

При введении комбинированных наполнителей в ПТФЭ, скорость массового изнашивания ПКМ снизилась в 250–800 раз, значение коэффициента трения повысилось на ~ 18% относительно исходного ПТФЭ. Таким образом, разработанные материалы характеризуются высокой износостойкостью при сохранении деформационно-прочностных характеристик на уровне исходного полимера, могут быть использованы в качестве материалов для деталей узлов трения техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6 и № 11.7221.2017/6.7.

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб. : Профессия. 2009. 560 с.
2. Ohlopkova A. A., Struchkova T. S., Vasilev A. P., Alexeev A. G. Studying the properties and structure of polytetrafluoroethylene filled with Belum modified carbon fibers // Journal of Friction and Wear. 2016. Vol. 37. №. 6. P. 529–534.
3. Sleptsova S. A., Kapitonova Y. V., Lazareva N. N., Makarov M. M. Wear-Resistant Polymer Composites Based On Polytetrafluoroethylene And Layered Silicates // KnE Materials Science. 2016. Vol. 1. №. 1. P. 149–154.
4. Song F., Wang Q., Wang T. Effects of glass fiber and molybdenum disulfide on tribological behaviors and PV limit of chopped carbon fiber reinforced Polytetrafluoroethylene composites // Tribology International. 2016. Vol. 104. P. 392–401.
5. Kurdi A., Chang L. Recent Advances in High Performance Polymers – Tribological Aspects // Lubricants. 2019. Vol. 7. №. 1. P. 2.

УДК 546.824-31

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ГИПЕРСКОРОСТНОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ OBTAINING OF ULTRADISPERSE TITANIUM DIOXIDE IN HIGH-SPEED PLASMA JET

Вымпина Ю.Н.
Vympina Y.N.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: xyulyashax@mail.ru

The possibility of obtaining disperse titanium dioxide using high-speed plasma jet, generated by coaxial magnetoplasma accelerator, is shown. There are two crystalline phases of titanium dioxide in obtained product: 59 % with the structure of anatase and 41 % with the structure of rutile.

Проблема получения диоксида титана является широко обсуждаемой в современном научном обществе ввиду его активного применения в области микроэлектроники, фотокатализа, медицины, производства пигментов и т.д. [1-3]. Ведь диоксид титана характеризуется широким спектром свойств: экологической безопасностью, фоточувствительностью, высокой каталитической активностью, отличными оптическими свойствами, химической и механической устойчивостью [4-7].

Наибольший интерес представляет ультрадисперсный диоксид титана ввиду увеличения его активности с уменьшением размера частиц. В данной работе предлагается получение ультрадисперсного материала посредством плазмодинамического синтеза. Метод является быстрым (его реализация проходит в течение 10^{-3} с), одностадийным, реализуемым в атмосферных условиях и не требует какой-либо предварительной подготовки исходного материала.

Основным элементом системы является импульсный сильноточный коаксиальный магнитоплазменный ускоритель (КМПУ) эрозионного типа с металлическими титановыми электродами. Схема КМПУ представлена на рисунке 1. Питание КМПУ осуществляется от секционированного емкостного накопителя энергии с ёмкостью до $C_{зар}=28,8$ мФ и зарядным напряжением до $U_{зар}=5$ кВ.

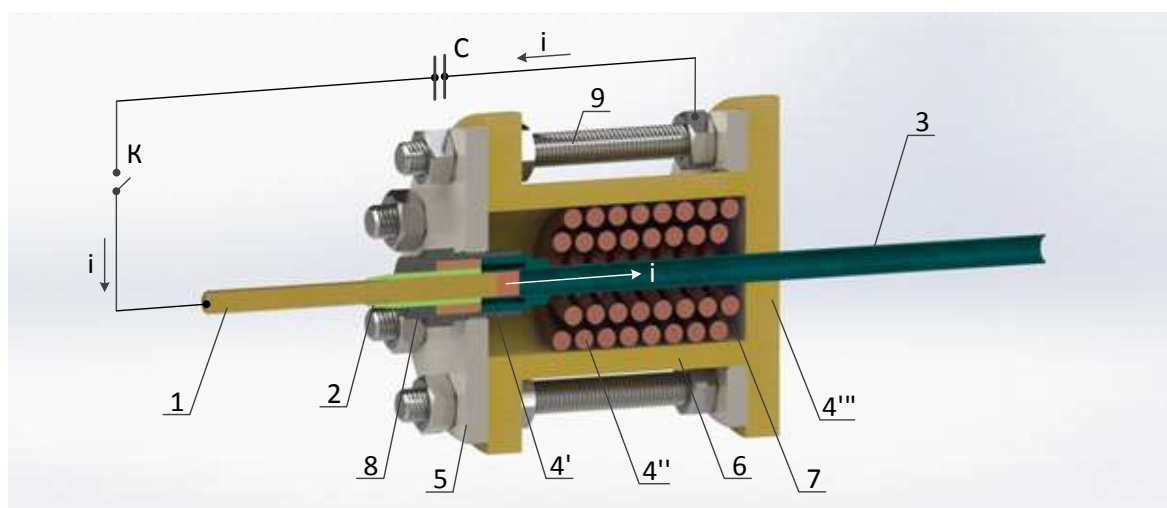


Рис. 1. Устройство коаксиального магнитоплазменного ускорителя (в разрезе): 1 – центральный электрод; 2 – изолятор центрального электрода; 3 – электрод-ствол (3); 4' – контактный цилиндр; 4'' – соленоид; 4''' – контактный фланец; 5 – заглушка; 6 – корпус; 7 – изоляция; 8 – стальная обойма; 9 – стальные шпильки

Принцип действия данной установки заключается в следующем. При замыкании силовых ключей по контуру начинает протекать нарастающий ток. Спустя некоторое время он достигает своего критического значения, что ведёт к образованию плазменной структуры внутри ускорительного канала (УК). По мере передвижения струи происходит электроэрозионный износ ствола, эродированный материал поступает в плазму, тем самым осуществляется наработка основного материала – титана. Истечение гиперскоростной плазменной струи происходит в герметичный объём камеры-реактора, наполненной газообразной смесью кислород/аргон (O_2/Ar). Эксперимент проводился при следующих условиях: $C_{зар}=14,4$ мФ, $U_{зар}=2,5$ кВ, накапливаемая энергия $W_c=45$ кДж, длина ствола $l_{ук}=230$ мм, диаметр ствола $d_{ук}=12$ мм, соотношение O_2/Ar – 1:1, давление в камере $P=1$ атм., температура помещения $t_0 \approx 20$ °С.

Определение фазового состава порошка, полученного в ходе эксперимента, проводилось методом рентгено-структурного анализа с использованием рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 7000S (Cu-K α). Полнопрофильный анализ продукта проводился с использованием программы «Search Match» и базы структурных данных PDF4+, а определение количественного содержания кристаллических фаз – программы «PowderCell 2.4». Были идентифицированы две модификации диоксида титана TiO_2 : анатаз $aTiO_2$ (пространственная группа 141/amd, № 21-1272) с тетрагональной сингонией ($a=b=3,7852$ Å; $c=9,5139$ Å) и рутил $rTiO_2$ (пространственная группа $P4_2/mnm$, № 21-1276) с тетрагональной сингонией ($a=b=4,5933$ Å; $c=2,9592$ Å). Также выявлено, что размер областей когерентного рассеивания (ОКР) образовавшихся фаз составляет менее 100 нм, что свидетельствует о нанодисперсности синтезированного продукта. Процентное содержание анатаза и рутила составляет 59% и 41% соответственно.

В работе показана возможность получения нанодисперсного порошка диоксида титана при помощи гиперскоростной струи электроразрядной плазмы, рассмотрено устройство импульсного сильноточного коаксиального магнитоплазменного ускорителя. По результатам рентгено-структурного анализа установлено, что в синтезированном продукте имеются 2 модификации TiO_2 : анатаз с тетрагональной сингонией и рутил с такой же сингонией. Более того, процентное содержание мелкой фракции, анатаза, превосходит крупную, рутил: $aTiO_2$ – 59%, $rTiO_2$ – 41%. Также по результатам расчёта были выявлены отличия параметров решётки идентифицированных фаз от стандартных значений. Это обусловлено неравновесностью и высокой динамичностью процесса синтеза и кристаллизации, сравнимых лишь с процессами детонационного синтеза.

Список литературы

1. Lee B. et al. All-solid-state dye-sensitized solar cells with high efficiency // Nature. 2012. №. 7399. P. 486.
2. Huang H. H. et al. Osteoblast-like cell initial adhesion onto a network-structured titanium oxide layer // Scripta Materialia. 2004. №. 11. P. 1017–1021.
3. Lilja M. et al. Photocatalytic and antimicrobial properties of surgical implant coatings of titanium dioxide deposited through cathodic arc evaporation // Biotechnology letters. 2012. №. 12. P. 2299–2305.
4. Zhou C. W. et al. Study on mechanical, thermal properties and morphology of biodegradable poly (butylene succinate)/Nano- TiO_2 composites // International Polymer Processing. 2013. Vol. 28. №. 5. P. 483–488.
5. Tong H. et al. Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges // Advanced materials. 2012. Vol. 24. №. 2. P. 229–251.
6. Schilling K. et al. Human safety review of “nano” titanium dioxide and zinc oxide // Photochemical & Photobiological Sciences. 2010. Vol. 9. №. 4. P. 495–509.
7. Seentrakoon B., Junhasavasdikul B., Chavasiri W. Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile- TiO_2 nanocomposites // Polymer degradation and stability. 2013. Vol. 98. №. 2. P. 566–578.

УДК 661.715.1+544.541

**ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ
ПОЛИЭТИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ Al_2O_3
INVESTIGATION OF RADIATION STABILITY OF OPTICAL PROPERTIES OF
POLYETHYLENE MODIFIED WITH Al_2O_3 NANOPARTICLES**

**Горончко В.А. Михайлов М.М.
Goronchko V.A., Mikhailov M.M.**

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск,
Россия
e-mail: W_Goronchko@mail.ru

Polymer nanocomposites are among the promising materials for implementation in space technology. The likelihood of creating lightweight polymer nanocomposites with high strength and heat resistance, as well as the necessary electrical, optical and other features, makes them suitable for use as both structural and functional materials of spacecraft. The paper presents the results of studies of samples of nanocomposites based on polyethylene with the addition of Al_2O_3 nanopowders of different concentrations. Measurements of the optical properties and radiation resistance were carried out in the near ultraviolet, visible and near IR regions of the spectrum for samples before and after modification and irradiation of electrons with an energy of 30 keV.

В последние десятилетия проводятся исследования возможностей применения нанокompозитов для ослабления/поглощения излучения с высокой энергией. Из-за большого отношения площади поверхности к объему наночастицы, обладают повышенной способностью поглощать частицы с высокой энергией, поэтому наноматериалы, диспергированные в полимерной матрице, могут быть использованы для исследования эффективной радиационной защиты.

В настоящей работе исследовали оптические свойства и радиационную стойкость нанокompозитов из полиэтилена высокого давления марки ПЭ 15303-003 и нанопорошка Al_2O_3 размером 20-40 нм, полученного плазмохимическим способом [1].

Нанокompозиты получали в пластографе Брабендера. Смешение двух составляющих проводили на двушнековом экструдере. В результате были получены 5 образцов с концентрацией нанопорошка Al_2O_3 : 0, 1, 2, 3 и 5 вес.%.

Измерение спектров диффузного отражения (ρ_λ) осуществляли в диапазоне 360–1000 нм в вакууме 10^{-6} тор с помощью шарового фотометра, встроенного в вакуумной камере установки «Спектр-1» [2]. Облучение электронами проводили при энергии $E=30$ кэВ, потоке $\varphi=5 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹, флюенсе $\Phi=2 \cdot 10^{16}$ см⁻². После облучения осуществляли измерение спектров ρ_λ на месте облучения (in situ) без выноса образцов в атмосферу. Такой способ регистрации спектров ρ_λ позволял избежать взаимодействия образованных в образцах дефектов с газами.

В разностных спектрах диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$), полученных вычитанием спектров облученных образцов из спектра до облучения проявляются полосы поглощения в диапазоне 360-520 нм (рис 1). Полосы поглощения имеют сложную форму, состоят из нескольких элементарных полос. Они могут быть обусловлены: появлением дополнительных электронных уровней в свободных радикалах или образованием частично заполненных молекулярных орбиталей в катион- и анион-радикалах, или C=O группами, присутствующими в полиэтилене в незначительном количестве [3, 4].

Информативной характеристикой материалов космической техники по сравнению со спектрами поглощения, наведенного облучением, является интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения (a_s) и его изменение после облучения (Δa_s), (рис. 2). Этот коэффициент определяется нормированием спектра ρ_λ на спектр излучения Солнца, согласно стандарту [5, 6].

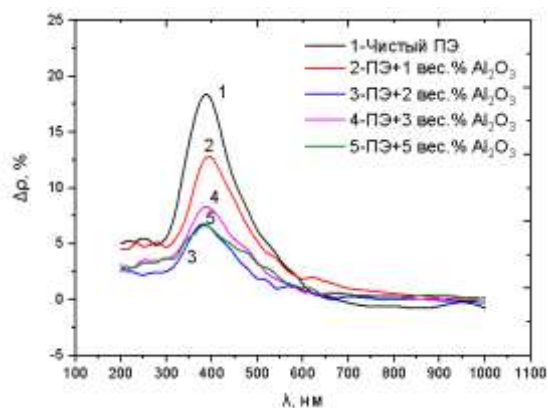


Рис. 1. Разностные спектры диффузного отражения исходного и модифицированных наночастицами Al_2O_3 образцов полиэтилена после облучения электронами

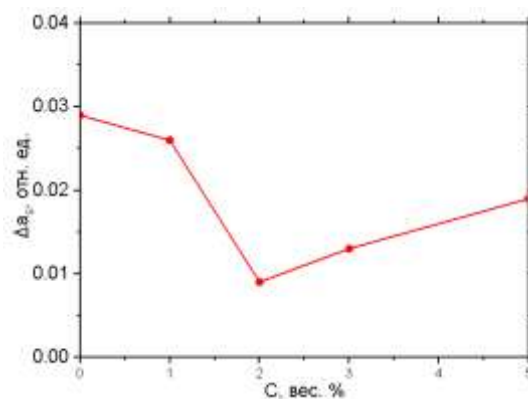


Рис. 2. Зависимость изменения a_s от концентрации наночастиц Al_2O_3 в объёме полиэтилена после облучения потоком электронов

Расчеты показали, что оптимальная концентрация наночастиц Al_2O_3 при модифицировании полиэтилена составляет 2 вес. %. При таком ее значении величина Δa_s в 3,2 раза меньше по сравнению с не модифицированным полиэтиленом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП Министерства образования и науки РФ, проект №14.574.21.0176.

Список литературы

1. Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н., Матюха В.А., Дедов Н.В., Кутявин Э.М., Сенников Ю.Н., Степанов И.А., Иванов Ю.Ф. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных (нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. 2003. № 5. С. 59–64.
2. Косицын Л.Г., Михайлов М.М., Кузнецов Н.Я., Дворецкий М.И. Установка для исследования спектров диффузного отражения и люминесценции твердых тел в вакууме // Приборы и техника эксперимента. 1985. № 4. С. 176–180.
3. Милинчук В.К., Тупиков В.И. Радиационная стойкость органических материалов. М. : Энергоатомиздат, 1986. 271 с.
4. Дунто Ф.И. Зернов В.С., Кондратьев Ю.Н. и др. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза Л. : Химия, 1988. 200 с.
5. ASTM E490 - 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, 2005.
6. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. 2005.

УДК 546.41, 546.185, 547-326, 547-313

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИ(ЛАКТИД-ГЛИКОЛИДА)

INFLUENCE OF PARAMETERS TO OBTAIN CERAMIC COMPOSITE MATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE AND POLY(LACTIC-CO-GLYCOLIC ACID)

Гуцалова А.А., Лыткина Д.Н., Курзина И.А
Gutsalova A.A., Lytkina D.N., Kurzina I.A

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
 e-mail: kurzina99@mail.ru

The present work is focused on the relevant issue of developing various biomedical composite materials. The latter are an excellent alternative to replaced tissues. In the present study, we obtained porous composite materials based on biodegradable polymers and hydroxyapatite ceramics with different mass ratios of the components. The study made it possible to optimize the preparation conditions, to select a pore-forming agent, and to establish time intervals for preparation. Additionally, we identified the synthesis parameters required for the formation of a porous ceramic frame depending on the chemical composition of the pore-forming agent and on the parameters of the synthesis.

Важнейшей социально значимой областью применения новых материалов является медицина, которые широко используются для медицинского протезирования. Особенно высоки требования к материалам для эндопротезирования. Это прежде всего биосовместимость, высокий уровень физико-механических характеристик, долговечность работы в человеческом организме [1].

Синтез гидроксиапатита (ГА) проводили по методике [2]. Для создания композитов использовали пористую керамику на основе ГА и порообразующего агента NaCl. Контроль фазового состава материалов на всём пути их получения проводили с помощью РФА, которые указывают на наличие фазы ГА на протяжении всего процесса получения композитов.

Таблица 1

Состав пористых каркасов материалов

Исходные керамические каркасы композитов	K1	K2	K3
Содержание NaCl в исходной смеси, масс%	10	25	50

Для покрытия пористых каркасов полимером СЛГ растворяли в хлороформе и погружали образцы в полученный раствор с последующей обработкой ультразвуком в течение 20 мин.

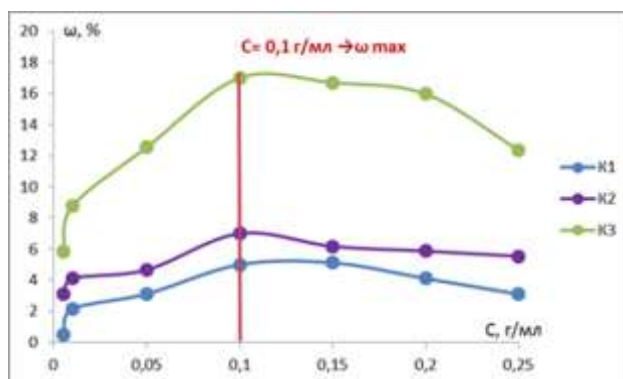


Рис. 1. Зависимость количества СЛГ локализованного в материалах от концентрации раствора

Содержание полимерного компонента в композитах определяли гравиметрическим методом. Установлено, что концентрация СЛГ влияет на содержание полимера в конечном композите. С увеличением концентрации раствора увеличивается доля СЛГ в материалах, однако, с увеличением концентрации свыше 0,1 г/мл происходит уменьшение доли СЛГ, что связано с ростом вязкости растворов. Пористость материалов так же влияет на количество полимера в материале, с увеличением количества порообразователя происходит увеличение количества СЛГ в композитах.

Обработка ультразвуком необходима для удаления пузырьков воздуха из каркаса с целью получения однородных покрытий. Установлено, что синтез композиционного материала под воздействием УЗ обеспечивает получение гомогенного покрытия СЛГ на поверхности неорганической матрицы ГА, значительно сокращая время получения материалов. Использование УЗ позволяет обеспечить более полное удаление воздуха, повышение количества сополимера в керамическом каркасе до 140 мас. % относительно образцов, не обработанных УЗ, и уменьшение удельной поверхности на 40–60% чем при обычной пропитке. Использование ультразвука приводит к снижению временных затрат ~ 72 раза и улучшению качества пропитки полимером ~ 40% относительно обыкновенной пропитки без ультразвука. Следует отметить, обработка УЗ свыше 20 минут, существенного влияния не оказывает.

Таблица 2

Соотношение компонентов в композитах

Условное обозначение композита	Содержание СЛГ, масс % после 24 ч. пропитки без УЗ	Содержание СЛГ, масс % после 20 мин. обработки УЗ
К1	3	5
К2	4	7
К3	10	17

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (номер проекта 17-03-00698).

Список литературы

1. Терещенко Г.Ф., Путилов А.В. Перспективы создания и внедрения новых технологий для производства химической продукции в росси // http://www.chem.msu.ru/rus/journals/membranes/3/puti_tx6.htm (дата обращения 17.02.2019).
2. Lytkina D., Berezovskaya A., Korotchenko N., Kurzina I., Kozik V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020015-1–020015-6.

УДК 678:620.172.22:620.178.16

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ,
НАПОЛНЕННЫЕ СЕРОЙ, 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ И ОКСИДОМ ЦИНКА, С
УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ
IMPROVED MECHANICAL CHARACTERISTIC OF COMPOSITE MATERIALS
BASED ON UHMWPE FILLED WITH SULFUR, 2-MERCAPTOBENZTHIAZOLE AND
ZINC OXIDE**

**Данилова С.Н.¹, Охлопкова А.А.^{1,2}, Дьяконов А.А.¹, Васильев А.П.¹, Герасимова Ю.С.¹,
Спиридонов А.М.¹
Danilova S.N.¹, Okhlopkova A.A.^{1,2}, Dyakonov A.A.¹, Vasilev A.P.¹, Gerasimova I.S.¹,
Spiridonov A.M.¹**

¹Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

²Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск, Россия

e-mail: dbsknsdjyj@mail.ru

In this paper, the effect of sulfur, 2-mercaptobenzthiazole (MBT) and zinc oxide (ZnO) on the mechanical and tribological characteristics of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) composites were investigated. The fillers were introduced into the polymer matrix in different ratios, with the subsequent preparation of polymer composites (PCM) by hot pressing. Results of mechanical studies of PCM showed that the tensile strength of UHMWPE composites increases when the fillers contents are 0,5, 0,5 and 0,5 wt.% and 1, 1 and 1 wt. % by 43 % and 53% respectively in comparison with UHMWPE. An increase in the elastic modulus by ~ 29% was found at these fillers' contents. Tribological characteristics of the composites do not change comparing with the unfilled UHMWPE when these fillers were used.

В условиях постоянного технического прогресса большое внимание уделяется созданию новых материалов, деформационные и прочностные характеристики которых превосходят уже известные, не отвечающие современным требованиям. К числу наиболее перспективных и широкоприменяемых относятся композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), которые обладают высокой износостойкостью, прочностью, химическая стойкостью к воздействию кислот и оснований и имеют широкий температурный интервал эксплуатации [1], что способствует его использование в качестве матрицы для изготовления высокопрочностных технических изделий [2].

В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки Selanese GUR 4022 с молекулярной массой $5,3 \times 10^6$ г/моль, в качестве наполнителей – оксид цинка, сера и 2-меркаптобензтиазол (МБТ) $C_7H_5NS_2$. Композиты получали по стандартной технологии переработки СВМПЭ методом горячего прессования при температуре 175 °С и давлении 10 МПа, при выдержке в течение 20 мин, с последующим охлаждением.

Механические исследования проводили на испытательной машине Shimadzu AGS-J (Япония) по ГОСТ 11262. Модуль упругости при растяжении определяли согласно ГОСТ 9550. Напряжение на сжатие устанавливали согласно ГОСТ 4651. Триботехнические характеристики определяли на универсальном трибометре UMT-2 фирмы CETR (США) согласно ГОСТ 11629 по схеме трения «палец-диск».

Анализ полученных результатов по физико-механическим и триботехническим исследованиям композитов показал, что наилучшие результаты наблюдается при содержании модификаторов 0,5, 0,5 и 0,5 мас.% и 1, 1 и 1 мас.% в ПКМ. При таких содержаниях наполнителей в ПКМ предел прочности при растяжении повышается на 43 % и 53 %, относительного удлинения при разрыве на ~19 % и модуля упругости на ~29 % относительно ненаполненного СВМПЭ. Износостойкость образцов при введении используемых наполнителей в этих содержаниях практически не меняется остается на уровне исходного полимера. Из литературных источников известно [3, 4], что

взаимодействие высокомолекулярных олефинов с серой осуществляется по радикальному механизму с образованием поперечных сульфидных связей, где катализатором реакции выступает МБТ. Механизм реакции состоит в следующем: тиазольное кольцо МБТ связывается в комплексные соединения с серой с образованием свободных радикалов. Это реакция протекает за счет наличия в тиазольном кольце МБТ подвижных атомов водорода и неспаренных электронов. Далее эти радикалы при взаимодействии с полимерной цепью замещают атом водорода, способствуя образованию сшитых структур полимера. Следовательно, увеличение деформационно-прочностных характеристик композитов объясняется сшивке полимерных цепей СВМПЭ при использовании этих наполнителей.

Таким образом, разработаны новые составы полимерных композитов с повышенной прочностью и жесткостью, что способствует к применению этих материалов в качестве деталей (подшипников, втулок, муфт, шестерен, звездочек и т. д.) для техники и технического оборудования, работающих в жестких условиях эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание 11.1557.2017/4.6, Госзадание 11.7221.2017/6.7) и РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01299 (исследование физико-механических свойств ПКМ).

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М., Головкин Г.С. и др. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология : учеб. пособие/ под ред. А.А. Берлина. СПб. : Профессия, 2008. 560 с.
2. Нгуен С.Т., Корниченко Л.А. Исследование свойств микро- и нанокомпозитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Ресурсоэффективным технологиям-энергию и энтузиазм молодых: сборник научных трудов VI Всероссийской конференции. Томск : ТПУ, 2015. С. 233–236.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А. Взаимодействие полиэтилена с серой: доклад АН СССР // Доклады академии наук СССР. 1961. Т. 138. № 6. С. 1349–1352.
4. Догадкин Б. А., Донцов А. А. Взаимодействие полиэтилена с серой в присутствии меркаптобензотиазола и тетраметилтиурамдисульфида // Высокомолекулярные соединения. 1963. №1. С. 1107–1117.

УДК 541.49

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ PHYSICO-CHEMICAL REGULARITIES OF CREATION OF LIQUID CRYSTAL MATERIALS BASED ON CARBOXYLIC ACIDS

Ефремова Е.И., Кудряшова З.А., Носикова Л.А.

Efremova E.I., Kydriashova Z.A., Nosikova L.A.

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

Email: katife@mitht.ru

Complete (TX) phase diagrams of systems with different alkyl substituent lengths: pn-hexyloxybenzoic acid (6OBK) - pn-pentyloxybenzoic acid (5OBK); p-n-hexyloxybenzoic acid (6OBK) - pn-decyloxybenzoic acid (10OBK) obtained by the methods of PPM and DSC. The regularities of the formation of supramolecular complexes in homologues of alkyloxybenzoic acids (AOBK) were identified. An approach for creating cocrystals with a predictable set of properties has been proposed.

Одной из фундаментальных основ создания композиционных мезогенных материалов, обладающих необходимыми для практического применения электрофизическими

свойствами является моделирование с помощью специфических межмолекулярных взаимодействий. Использование АОБК и смесей на их основе весьма перспективно при разработке жидкокристаллических материалов с прогнозируемым комплексом свойств.

Целью нашего исследования являлось создание новых промежуточных фаз с управляемыми свойствами в гетеромолекулярных системах с различной длиной алкильного заместителя, на примере: 6ОБК – 5ОБК; 6ОБК – 10ОБК.

Методами ППМ и ДСК получены полные (Т-х) фазовые диаграммы 5ОБК-6ОБК; 6ОБК-10ОБК (Рис.1. а,б), дополненные исследованиями РФА и дилатометрией.

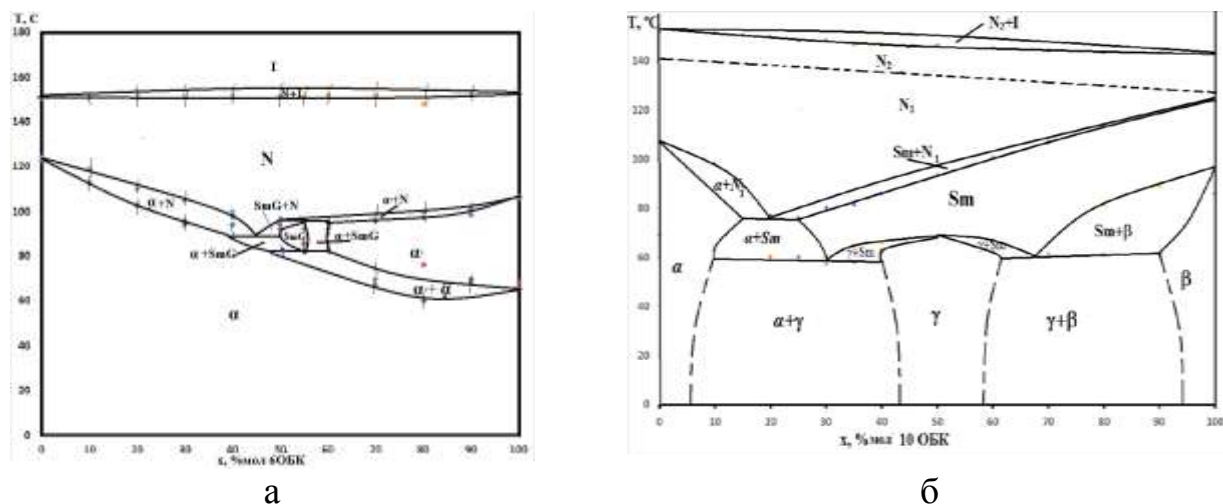


Рис. 1. Фазовые диаграммы Т(°С)-Х(мольные %) систем: а – 5ОБК-6ОБК; б – 6ОБК-10ОБК

Вид фазовой диаграммы (6ОБК-10ОБК) позволяет предположить образование в системе супрамолекулярного комплекса-сокристалла (γ) при мольном соотношении компонентов 1:1 6ОБК-10ОБК. Подобные результаты были получены ранее для бинарных смесей соединений 7ОБК – 11 ОБК [1], 6ОБК – 7ОБК [2], 6ОБК–8ОБК[3].

В ходе исследования, было обнаружено, что в системе 6ОБК-5ОБК имеет место другой тип взаимодействия. В узком диапазоне концентраций от 50 до 55 % мол 6ОБК на основе высокотемпературной полиморфной модификации 6ОБК α' индуцируется фаза более высокого порядка Sm G. Предполагаем, что образование сокристалла маловероятно, из-за особенностей кристаллической структуры исходных веществ. В кислотах с длиной цепи менее 6 метиленовых фрагментов недостаточно влияние кооперативного эффекта слабых направленных взаимодействий, которые бы способствовали образованию и поддержанию супрамолекулярного ансамбля. Благодаря полиморфизму 6ОБК и близким кристаллографическим характеристикам, длинам концевых заместителей образуется новая фаза **SmG**.

По результатам, проведенного исследования можно сделать вывод, что, гетеромолекулярные системы, на основе АОБК с длиной концевого заместителя более 6 метиленовых фрагментов, могут быть использованы в качестве прекурсоров с управляемыми свойствами.

Преимущество, полученных супрамолекулярных комплексов перед исходными кислотами состоит в том, что они: могут быть использованы в более широком температурном диапазоне, за счет значительного увеличения области существования мезофаз; обладают более низкой температурой перехода из кристаллической фазы в ЖК; характеризуются улучшенными физическими свойствами: явлениями смены знака диэлектрической анизотропии при изменении температуры; имеют фазовые переходы между нематическими субфазами; высоким коэффициентом преломления.

Это делает перспективным их использование в жидкокристаллических материалах.

Список литературы

1. Efremova E.I., Shiryayev A.A., Kydryashova Z.A., Nosikova L.A., Syrbue S.A., Chernyshev V.V. Study of phase behavior in a system of linear hydrogen-bonded carboxylic acid homologues // Phase Transitions. 2015. Vol. 88. Is. 5. P. 503–512.
2. Nosikova L. A., Kochetov A. N., Kudryashova Z. A., Melnikov A. B., Churakov A. V. Molecular and Crystal Structure of the Cocrystal of p-n-Heptyloxybenzoic Acid–p-n-Hexyloxybenzoic Acid, Obtained in the System of Mesomorphic Acids // Crystallography Reports. 2018. Vol. 63. №. 6. P. 909–915.
3. Efremova E.I., Kydryashova Z.A., Nosikova L.A., Kovshik A.P., Dobrun L.A., Melnikov A.B. Thermal and dielectric studies in linear hydrogen bonded liquid crystal system // Mol. Cryst. and Liq. Cryst. 2016. Vol. 626. Is. 1. P. 12–20.

УДК 544.723.214, 546.562, 541.49

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} В ФАЗЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА ТОКЕМ-100 ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЭСДО **EFFECT OF SORPTION CONDITIONS ON THE ELECTRONIC STATE OF Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} IONS IN THE PHASE OF SULFOCATIONION BY TOKEM-100 ACCORDING TO THE ESD METHOD**

Жаркова В.В.¹, Ларина Т.В.², Бобкова Л.А.¹
Zharkova V.V.¹, Larina T.V.², Bobkova L.A.¹

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²РАН, Сибирское отделение, Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

e-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

It was shown that during the sorption of multiply charged Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} ions with Tokem-100 sulfonic cation exchanger, their stabilization in the phase of the sorbent is accompanied by the formation of associates according to ESD data.

Разработка композиционных материалов на основе катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} и Cr^{3+} с перспективой их применения в различных каталитических процессах является актуальной. Для стабилизации оксидных наночастиц переходных металлов используются синтетические органические ионообменники, в частности, сульфокатиониты [1]. Сорбция на них ионов металлов из растворов с последующей термической обработкой ионообменного концентрата позволяет формировать оксидные наночастицы определенной формы и размеров. Для прогнозирования условий получения катализаторов сложного состава с использованием метода ионного обмена необходимы данные о координационном окружении и электронном состоянии ионов в фазе сорбента.

Цель данной работы – установление взаимосвязи избирательности поглощения ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} сульфокатионитом Токем-100 с особенностями координационного окружения и электронного состояния ионов в сорбенте при их сорбции из растворов с различной концентрацией и pH.

Катионит синтезирован Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе стирола и дивинилбензола, обладает механической и химической устойчивостью, высокой обменной емкостью, хорошими кинетическими свойствами за счет малых размеров частиц.

Исследование сорбции катионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} Н-формой катионита проводили в статических условиях из растворов хлоридов с концентрацией $(0,5-7) \cdot 10^{-3}$ моль/л при постоянной ионной силе, pH ~ 2,0 и 2,5. Содержание ионов в растворах определяли по

поглощению их комплексов с рубеановодородной (Cu^{2+}), сульфосалициловой (Fe^{3+}) кислотами, с комплексоном III (Cr^{3+}) на спектрофотометре ПЭ-5400уф «ЭКРОС».

Изотермы сорбции ионов Fe^{3+} и Cr^{3+} катионитом Токем-100 имеют выпуклую форму с одной (Fe^{3+}) или несколькими (Cr^{3+}) точками перегиба и участками насыщения. Изотермы Cu^{2+} ближе к линейным, точки перегиба выражены слабо. Согласно ходу изотерм катионит проявляет высокую избирательность по отношению к Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} в изученном диапазоне концентраций. Рассчитанные значения коэффициентов распределения ионов находятся в интервале 10^2 - 10^3 мл/г. При сорбции ионов из растворов с рН 2 избирательность увеличивается в ряду Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} . С ростом рН до 2,5 наблюдается тенденция к увеличению сорбции Cu^{2+} и Cr^{3+} , тогда как сорбция Fe^{3+} заметно снижается. Ряд избирательности изменяется: $\text{Fe}^{3+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$. Такое отличие в сорбируемости ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} с различной структурой внешних электронных оболочек связано со сложными процессами комплексообразования и изменением состояния ионов как в водных растворах в зависимости от концентрации и рН, так и в фазе сорбента.

Электронное состояние ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} в фазе катионита Токем-100 исследовали методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО). Спектры ЭСДО образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 РС фирмы «Shimadzu» относительно стандарта BaSO_4 в диапазоне длин волн 190-900 нм (11000 - 53000 cm^{-1}). Образцы в виде сферических гранул загружали в кварцевую кювету с длиной оптического пути 2 мм. Полученные коэффициенты отражения (R) преобразовывали в коэффициенты поглощения, используя функцию Кубелки-Мунка. Идентификацию полос поглощения проводили на основе литературных данных [2].

На рис. 1 представлены спектры металлсодержащих образцов сорбента, полученных при сорбции ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} из индивидуальных растворов.

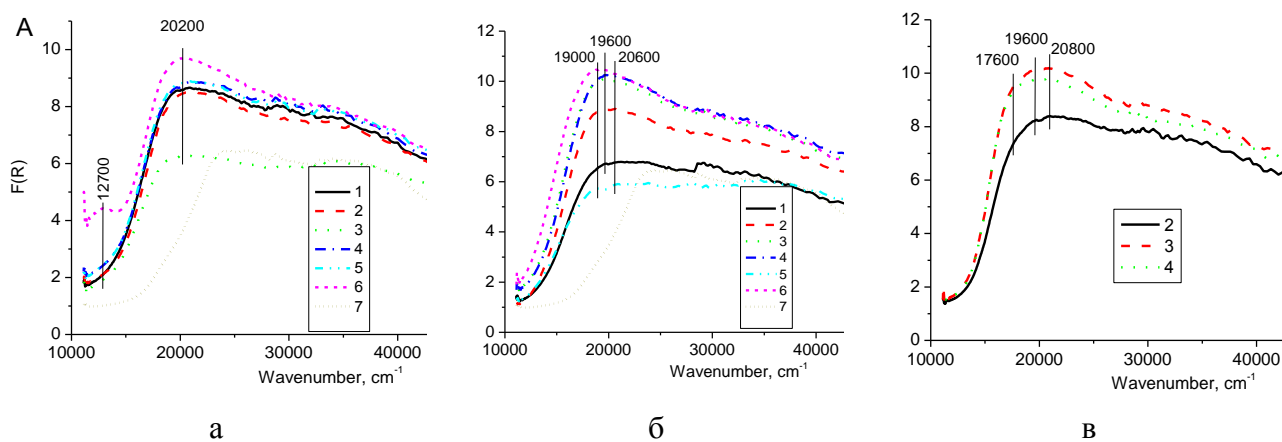


Рис. 1. Спектры ЭСДО металлсодержащих образцов катионита Токем-100: а – Cu^{2+} , б - Fe^{3+} , в - Cr^{3+} . Сорбция из растворов с рН 2 и концентрацией ионов (ммоль/л): 10 (1), 20 (2), 30 (3), 40 (4), 50 (5), 60 (6), исходный катионит (7)

Для всех Cu -содержащих образцов в области от 15000 cm^{-1} наблюдается широкая полоса поглощения (п.п.) с максимумом при 20200 cm^{-1} , соответствующая полосе переноса заряда лиганд-металл (ППЗ L-M) ионов Cu^{2+} в октаэдрической кислородной координации ($\text{Cu}^{2+}_{\text{oh}}$). При больших концентрациях Cu^{2+} начинает проявляться асимметричная п.п. с максимумом 12700 cm^{-1} , соответствующая $d-d$ -переходу катионов Cu^{2+} в слабо искаженной октаэдрической кислородной координации, близкой к п.п. 12500 cm^{-1} гексааквакомплекса Cu^{2+} . В спектрах Fe -содержащих образцов в области от 15000 cm^{-1} наблюдается широкая п.п. небольшой интенсивности. Это свидетельствует о наличии $d-d$ -переходов катионов Fe^{3+} в октаэдрической координации ($\text{Fe}^{3+}_{\text{oh}}$). В спектрах Cr -содержащих образцов можно выделить

две п.п.: 19600 и 20800 см^{-1} , соответствующие $d-d$ -переходам ионов Cr^{3+} , стабилизированных в виде изолированных ионов в тетрагонально-искаженной октаэдрической кислородной координации ($\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$). При этом для образца с наибольшей концентрацией $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ отчетливо проявляется плечо при 17600 см^{-1} , соответствующее одному из $d-d$ -переходов ионов $\text{Cr}^{3+}_{\text{Oh}}$ в оксидных структурах шпинели.

Таким образом, на начальных участках изотерм сорбции катионы металлов стабилизируются в фазе сорбента в виде изолированных ионов, но после достижения монослойного покрытия начинают формироваться их ассоциаты. Вероятно, концентрация ассоциированных ионов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и степень их ассоциации, вплоть до формирования полядерных комплексов типа Fe_2O_3 и Cr_2O_3 , скорее всего, связана со способностью катионов к гидролизу и формированию полядерных комплексов в водных средах.

Список литературы

1. Патент 2493911 РФ. Ионитный формованный катализатор и способ его получения. / Бусыгин В.М. [и др.] – Оpubл. 27.09.13. Бюл. № 27 (II ч.). – 14 с.
2. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч.2. М. : Мир, 1987. – 445 с.

УДК 628.9:519.6

ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК FEATURES OF TECHNOLOGY OF SYNTHESIS OF TRANSPARENT CONDUCTING OXIDE FILMS

Жидик Ю.С.¹, Троян П.Е.¹, Козик В.В.²
Zhidik Yu.S.¹, Troyan P.E.¹, Kozik V.V.²

¹Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: Zhidikyur@mail.ru

The paper presents the results of the development of technology for the synthesis of transparent conductive oxide films without the need for high-temperature processing. As a result of the research, features of mechanisms affecting the formation of low-resistance ITO films were identified. This result made it possible to develop a technology for sputtering ITO films with a resistance of less than 20 Ω/cm^2 at a forming temperature of 95 °C.

Рассматривая тенденции развития электроники, чаще всего говорят о развитии кремниевой нанoeлектроники в связи с достижением 22 нанометровой производственной технологии и, соответственно, о нанотехнологиях. Однако в данное время все большую значимость приобретает новое направление развития электроники не на основе кремния, а на основе полупроводниковых материалов ТСО – прозрачная электроника. Основными сферами применения прозрачной электроники являются сенсорные дисплеи, гибкие дисплеи, плоские приборные дисплеи и телевизионные экраны на основе органических светодиодов, электролюминисцентные излучатели, тонкопленочная фотовольтаика, различные электронные и оптические покрытия, в том числе Smart-окна. Проведение фундаментальных исследований в области синтеза полупроводниковых материалов ТСО является задачей, весьма актуальной и позволит наладить производство, полностью независимое от зарубежных поставщиков материалов в области прозрачной электроники.

Данная работа направлена на решение фундаментальной научной проблемы, относящейся к физическим основам низкотемпературного синтеза высококачественных

пленок прозрачных проводящих оксидов – оксида индия, легированного оловом (Indium tin oxide, ИТО) методом реактивного магнетронного распыления металлической мишени (In/Sn) в кислородосодержащей атмосфере.

Существует строгая зависимость между скоростью роста пленки и парциальным давлением кислорода в камере. Подбор оптимального соотношения парциальных давлений следует осуществлять производя напыления при 35 % содержании O_2 постепенно снижая его содержание на 3–5 % . Проводимость полностью окисленных пленок ИТО можно повысить, производя после напыления их высокотемпературный отжиг в вакууме или в атмосфере азота. В результате отжига удельное поверхностное сопротивление оксидной пленки уменьшается как за счет увеличения концентрации электронов, так и за счет увеличения их подвижности.

Результаты исследований определения оптимального соотношения газов Ar и O_2 в составе рабочей газовой смеси приведены в таблице 1.

Таблица 1

Режимы напыления пленок ИТО для определения наиболее оптимального состава рабочей атмосферы

Режим 1: Ток разряда 0,3 А; время напыления 12 минут. Содержание кислорода 16%. Получаемые пленки недоокисленные (черный цвет).	
<ul style="list-style-type: none"> отжиг в N_2 (95 °С; 25минут): $\rho_S=12,6 \text{ Ом/см}^2$ пленки черного цвета 	<ul style="list-style-type: none"> отжиг в воздухе (95 °С; 25минут): $\rho_S=32 \text{ Ом/см}^2$ пленки бурого цвета
Режим 2: Ток разряда 0,3 А; время напыления 12 минут. Содержание кислорода 25%. Получаемые пленки недоокисленные (бурый цвет).	
<ul style="list-style-type: none"> отжиг в N_2 (95 °С; 25минут): $\rho_S=64 \text{ Ом/см}^2$ пленки бурого цвета 	<ul style="list-style-type: none"> отжиг в воздухе (95 °С; 25минут): $\rho_S=14 \text{ Ом/см}^2$ пленки прозрачные
Режим 3: Ток разряда 0,3 А; время напыления 12 минут. Содержание кислорода 29%. Получаемые пленки окисленные (прозрачный цвет).	
<ul style="list-style-type: none"> отжиг в N_2 (95 °С; 25минут): $\rho_S=110 \text{ Ом/см}^2$ пленки прозрачные 	<ul style="list-style-type: none"> отжиг в воздухе (95 °С; 25минут): $\rho_S \rightarrow \infty$ пленки прозрачные
Режим 4: Ток разряда 0,3 А; время напыления 12 минут. Содержание кислорода 33%. Получаемые пленки окисленные (прозрачный цвет).	
<ul style="list-style-type: none"> отжиг в N_2 (95 °С; 25минут): $\rho_S=150 \text{ Ом/см}^2$ пленки прозрачные 	<ul style="list-style-type: none"> отжиг в воздухе (95 °С; 25минут): $\rho_S \rightarrow \infty$ пленки прозрачные
Режим 5: Ток разряда 0,3 А; время напыления 12 минут. Содержание кислорода 50%. Получаемые пленки окисленные (прозрачный цвет).	
<ul style="list-style-type: none"> отжиг в N_2 (95 °С; 25минут): $\rho_S=445 \text{ Ом/см}^2$ пленки прозрачные 	<ul style="list-style-type: none"> отжиг в воздухе (95 °С; 25минут): $\rho_S \rightarrow \infty$ пленки прозрачные

Выбраны оптимальные соотношения газов Ar и O_2 в составе рабочей газовой смеси: 25 % O_2 + 75 % Ar, с последующим отжигом в атмосфере воздуха. На рисунке 2 представлен спектр пропускания пленок ИТО, полученных по разработанной технологии.

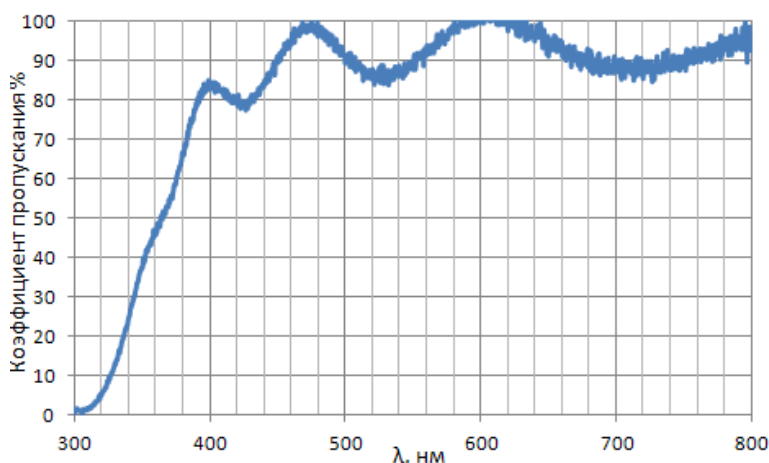


Рис. 2. Спектр пропускания полученных пленок ИТО

Полученные данные представляют физическую основу создания низкотемпературной технологии формирования элементов оксидной электроники, в том числе на гибких и термочувствительных подложках.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11037.

УДК 519.6, 541.124/128

**МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ PdCu/GaAs, ПРОШЕДШЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ.
SURFACE MORPHOLOGY AND PHASE COMPOSITION OF PdCu / GaAs HETEROSTRUCTURE, LAST THERMAL OXIDATION**

**Зверева А.Р.¹, Донцов А.И.¹, Сладкопевцев Б.В.¹
Zvereva A.R.¹, Dontsov A.I.¹, Sladkoptsev B.V.¹**

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия
e-mail: ms.zvereva0@mail.ru

The phase composition and surface morphology of the PdCu / GaAs heterostructure after thermal oxidation were investigated by X-ray diffraction and atomic force microscopy.

В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям интерфейсных взаимодействий в гетероструктурах с нанесенными хемостимуляторами, в частности, d-металл/полупроводник [1]. Палладий, относящийся к переходным металлам, а также его соединения обладают каталитическими свойствами. В свою очередь, можно предположить, что модифицирование поверхности полупроводников A^{III}B^V соединениями палладия может способствовать ускорению процесса оксидирования и улучшению качества образующихся многокомпонентных поверхностных слоев.

Цель данной работы: установление влияния магнетронно нанесённых на поверхность GaAs наноразмерных слоёв Pd-Cu на состав и морфологию поверхности плёнок, сформированных термооксидированием гетероструктур PdCu / GaAs. Процесс распыления мишени состава Pd-58Cu ат. % происходил в камере, вакуумированной до давления 10⁻⁵ Торр. Скорость распыления – 4 Å /с, мощность магнетрона – 700 Вт, T_п= 300 К, толщина пленки ~ 35 нм.

Термоокисление магнетронно сформированных гетероструктур осуществлялось на установке МТП-2М-50-500 с регулятором температуры ОВЕН ТРМ-10 ($\pm 1^\circ\text{C}$) при 500°C , 530°C . Перед началом работы печь выводилась на рабочий режим. Пластина помещалась в кварцевый реактор в зону максимального нагрева, куда через шлиф подавался ток кислорода с объёмной скоростью потока 30 л/ч. Эксперимент проводился с доокислением после каждого измерения толщины до достижения конечного времени процесса (60 минут). Фазовый состав исследовали методом РД на дифрактометре Thermo-scientific ARLX'TRA. Исследование морфологии поверхности проводили методом атомно-силовой микроскопии АСМ, Solver p47-pro в полуконтактном режиме.

Установлено, что подложка GaAs соответствует ориентации (111), нанесенный на поверхность подложки сплав PdCu реагирует с ней, что подтверждается наличием пиков, отвечающих соединениям GaPd₂, в меньшей степени PdAs₂. В малых количествах присутствуют оксидные соединения элементов данной системы, в том числе оксиды Cu, Pd, а также GaAsO₄. Одной из особенностей состава данной плёнки является наличие достаточно большого количества рефлексов, соответствующие кислородсодержащим соединениям, которые могут образовывать компоненты, присутствующие в исследуемой системе.

Результаты расшифровки дифрактограммы образца PdCu/GaAs приведены в таблице 1.

Таблица 1
Идентифицированные фазы для гетероструктуры PdCu/GaAs, термоокисленной в режиме 530°C , 60 минут

№	d_{hkl}	Фаза	hkl	№	d_{hkl}	Фаза	hkl
1	3,26	GaAs	111	8	1,89	GaAsO ₄	006
2	2,82	GaAs	200	9	1,67	PdO, GaPd ₂	112, 411
3	2,67	PdAs ₂	210	10	1,41	CuO	022
4	2,45	PdAs ₂	211	11	1,35	GaPd ₂ , CuO	140,
5	2,37	GaAsO ₄	104	12	1,14	GaAsO ₄	306
6	2,28	GaAsO ₄	112	13	1,09	GaPd ₂	602
7	2,18	GaPd ₂	301, 121	14	1,08	CuPd, PdO, GaPd ₂	222, 213, 413

Таблица 2
Данные АСМ-исследования поверхности плёнок для окисленных гетероструктур PdCu/GaAs.

Образец	Температура, °C	h_{max} , нм	S_a , нм	D_{cp} , нм
PdCu/GaAs	500	245	24	0,2
	530	289	34	0,35

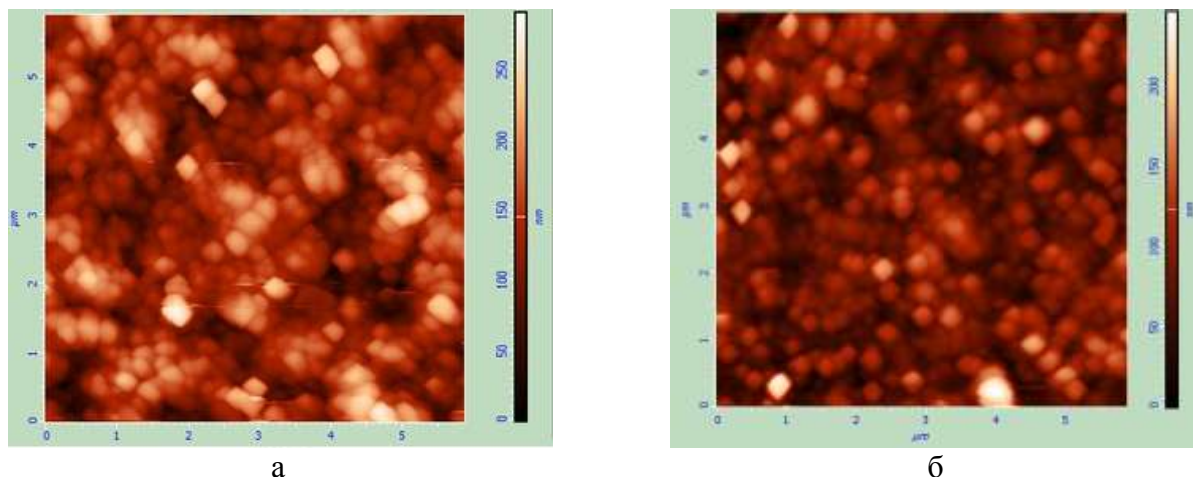


Рис. 1. АСМ-изображения термоокисленных гетероструктур: а – при 530°C ; б – при 500°C

Методом АСМ для всех образцов были определены максимальная высота h_{\max} , средняя шероховатость поверхности S_a и средний диаметр зерен $D_{\text{ср}}$. Результаты приведены в таблице 2. Для всех образцов сохраняется металлический блеск. Для термоокисленных гетероструктур PdCu/GaAs максимальная высота не превышает 300 нм; размер зерен около 250 нм.

Выводы:

1. Палладий реагирует с подложкой GaAs с образованием PdAs₂ и GaPd₂. В состав плёнок, полученных после термоокисления гетероструктуры, входят различные кислородсодержащие соединения компонентов исследуемой системы.
2. После термоокисления максимальная высота рельефа пленок составляет 300 нм.

Список литературы

1. Алферов Ж.И. История и будущее полупроводниковых гетероструктур // Физика и техника полупроводников. 1998. № 1. С. 3–18.

УДК 54-31, 544.022.4, 544.228

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ОЛОВА, ЛЕГИРОВАННЫЙ АЗОТОМ И КОБАЛЬТОМ: ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

NANOSTRUCTURED TIN DIOXIDE DOPED WITH NITROGEN AND COBALT: HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND THE STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES

Зима Т.М.

Zima T.M.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия
Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

e-mail: zima@solid.nsc.ru

N and Co co-doped SnO₂ powders were synthesized without using any surfactants. The particles of doped SnO₂ self-assembled from low-dimensional building blocks and acquired a hierarchical structure similar to the «swan fluff». The properties of powders were studied by scanning electron microscopy (SEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM), X-ray diffraction (XRD), electron paramagnetic resonance (EPR), an energy-dispersive X-ray (EDX) and magnetic analysis. The influence of doping elements on crystal growth and the electrochemical properties of synthesized material is considered. Results obtained in the present work allow us to suggest N and Co co-doped SnO₂ synthesized by the hydrothermal method as a promising polyfunctional material with a high potential for practical applications.

Трёхмерные иерархические наноструктуры на основе SnO₂ в последние годы стали предметом интенсивного исследования благодаря уникальным физико-химическим свойствам и оригинальной морфологии [1]. Такие материалы необходимы для целенаправленной разработки новых высокочувствительных газовых сенсоров [2], суперконденсаторов [3], микроволновых и магнитоэлектронных приборов [4], в том числе для разработки принципиально иной разновидности электронных устройств, основанных на спин-зависимом магнитном транспорте носителей зарядов.

В настоящей работе рассматривается влияние азота и кобальта на кристаллический рост SnO₂ при гидротермальной обработке реагентов в отсутствие поверхностно-активных веществ. Приводится сравнительная характеристика наноструктур, образующихся в

присутствии только кобальтсодержащих реагентов (при массовом соотношении Co/SnO_2 до 0,15) и при дополнительном введении в реакционную смесь гидразина. Целью настоящей работы являлось изучение возможности получения гидротермальным методом наноструктурированного SnO_2 , легированного одновременно двумя химическими элементами – азотом и кобальтом, и исследование влияния легирующих элементов на морфологию, микроструктуру, фазовый состав и магнитные свойства образующихся продуктов.

Результаты проведенных экспериментов показали, что фазовый состав гидротермальных продуктов Co/SnO_2 с массовым соотношением компонентов до 0.10 соответствует тетрагональному SnO_2 рутильного типа. По данным высокоугловой кольцевой рентгеновской просвечивающей электронной микроскопии (HAADF-STEM), азот и кобальт равномерно распределены в матрице SnO_2 . Детальные СЭМ и ПЭМ ВР анализы продуктов гидротермального синтеза подтверждают отсутствие вторичных фаз внутри образующихся структур или прикрепленных к их поверхностям (рис. 1). Повышение концентрации ионов Co(II) в исходной реакционной смеси ведет к существенному изменению морфологии, микроструктуры и ферромагнитных свойств образующегося материала. При этом регистрируется нелинейная корреляция магнитных характеристик с увеличением концентрации ионов Co(II) , введенных в исходную реакционную смесь. Наноструктуры с массовым соотношением $\text{Co}/\text{SnO}_2 = 0.06$ демонстрируют намагниченность насыщения при комнатной температуре почти на два порядка выше, чем высокодисперсные порошки аналогичного состава, приготовленные методом химического осаждения.

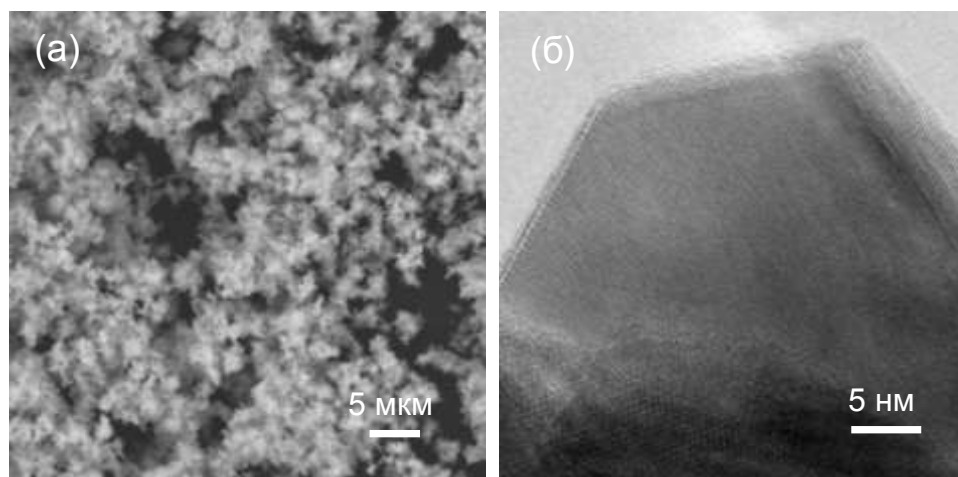


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ ВР изображения наноструктурированного материала состава $\text{Co}/\text{SnO}_2 = 0.15$, полученного гидротермальным методом в присутствии гидразина

Результаты проведенных исследований позволяют заключить, что при гидротермальном синтезе наноструктур SnO_2 , ионы Co(II) являются не только легирующим элементом, но и играют роль структуроконтролирующего агента. Замещение олова и кислорода в решетке SnO_2 на легирующие элементы приводит к модификации локальной структуры и изменению поверхностной энергии отдельных кристаллографических плоскостей, что сопровождается снижением скорости их роста. Из этого следует, что микроструктура, морфология и, как следствие, ферромагнитные свойства наноструктур, образующихся при гидротермальной обработке водных растворов неорганических солей Sn(II) и Co(II) , зависят не только от условий приготовления, но и предопределяются симметрией кристаллов и их поверхностной энергией.

Список литературы

1. Chen Z., Pan D., Li Z. et al. Recent Advances in Tin Dioxide Materials: Some Developments in Thin Films Nanowires, and Nanorods // Chem. Rev. 2014. Vol. 114. P. 7442–7486.
2. Das S., Jayaraman V. SnO₂: A Comprehensive Review on Structures and Gas Sensors // Prog. Mater. Sci. 2014. Vol. 66. P. 112–255.
3. Karthikeyan K., Amaresh S. et al. Electrochemical Supercapacitor Studies of Hierarchical Structured Co²⁺-Substituted SnO₂ Nanoparticles by a Hydrothermal Method // J. Phys. Chem. Solids. 2012. Vol. 73. P. 363–367.
4. Wolf S.A., Awschalom D.D. et al. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future // Science. 2001. Vol. 294. № 16. P. 1488–1494.

УДК 544.02:544.971

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРАЗИКВАНТЕЛЯ С α - И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ THE COMPLEX FORMATION OF PRAZIQUANTEL WITH α - AND β -CYCLODEXTRINS

Зимин Ю.С., Ибракова Н.Ф., Кутлугильдина Г.Г.

Zimin Yu.S., Ibrakova N.F., Kutlugildina G.G.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

Bashkir State University, Ufa, Russia

e-mail: ZiminYuS@mail.ru

The complex formation of an anthelmintic drug – praziquantel – with α - and β -cyclodextrins was studied by the spectrophotometric method. The composition of the complex compounds was established, the stability constants were determined, and the thermodynamic parameters of the complexes were estimated.

В настоящее время процент заболевания инвазионными или паразитарными болезнями достаточно велик, поэтому лечение гельминтозов является актуальной проблемой ветеринарии. Значительный ущерб, с экономической точки зрения, наносится животноводству: наблюдается падеж животных, недополучение мясной и молочной продукции, шерсти [1]. В качестве активного компонента антигельминтиков довольно часто используют празиквантел – 2-(циклогексилкарбонил)-1,2,3,6,7,11b-гексагидро-4H-пиразино[2,1-a] изохинолин-4-он. Празиквантел (ПР) считается относительно малотоксичным препаратом, не обладающим мутагенными свойствами и не влияющим на постнатальное развитие. Несмотря на свои достоинства, ПР имеет ряд проблем: малая растворимость в воде и, соответственно, ограниченная биодоступность для организмов в составе жидких композиций; отсутствие возможности полного выведения вещества из организма, что при периодическом приеме препарата может привести к возрастающей токсичности по отношению к животному; характерный горький вкус, который является основным препятствием при создании препаратов для орального приема, и особенно жидких форм [2].

Одним из вариантов решения вышеупомянутых проблем может служить комплексообразование. Подтверждением данного подхода могут служить данные по исследованию комплексообразования ряда азотсодержащих (в том числе лекарственных) веществ с полифункциональными кислотами (см., например, [3] и цитируемую там литературу). В качестве комплексообразователя на сегодняшний день нередко используют биоразлагаемые, нетоксичные и относительно дешевые циклодекстрины. В связи с этим, целью данной работы явилось изучение комплексообразования α - и β -циклодекстринов с празиквантелом.

Комплексообразование α - и β -циклодекстринов (α -ЦД или β -ЦД) с празиквантелом изучали спектрофотометрическим методом в водно-спиртовых растворах при низких концентрациях исходных реагентов (10^{-4} – 10^{-3} моль/л). УФ спектры комплексных соединений регистрировали на спектрофотометре UV-2401 PC фирмы «Shimadzu».

В УФ-спектре празиквантела имеются три характерные полосы поглощения при 193, 262 и 269 нм. В процессе исследований обнаружено, что при добавлении α -ЦД или β -ЦД к водно-спиртовому раствору ПР наблюдается сдвиг максимумов полос поглощения празиквантела в более коротковолновую область и уменьшение интенсивностей его пиков поглощения, свидетельствующие, скорее всего, об образовании комплексных соединений (вероятнее всего, комплексов включения).

Для определения состава образующихся комплексов использовали метод изомолярных серий. На рис. 1 приведена изомолярная диаграмма для комплекса празиквантела с α -циклодекстрином, из которой следует, что данное комплексное соединение имеет состав 1 : 1.

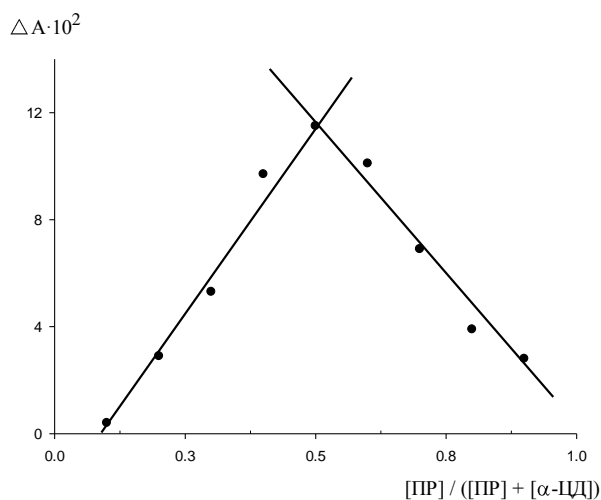


Рис. 1. Изомолярная диаграмма для комплекса «ПР... α -ЦД»; 296 К, [ПР] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, [α -ЦД] = $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $\lambda = 263$ нм

С помощью метода молярных отношений были рассчитаны константы устойчивости комплексных соединений и изучена их температурная зависимость (табл. 1).

Таблица 1

Температурная зависимость констант устойчивости комплексных соединений, образованных α -, β -ЦД и празиквантелом

α -ЦД...ПР		β -ЦД...ПР	
T, К	$K \cdot 10^{-2}$, л/моль	T, К	$K \cdot 10^{-2}$, л/моль
296	$7,1 \pm 1,0$	296	$5,7 \pm 0,9$
301	$5,6 \pm 0,7$	301	$4,6 \pm 0,8$
306	$4,0 \pm 0,3$	306	$3,8 \pm 0,4$
311	$2,7 \pm 0,2$	311	$3,0 \pm 0,2$
316	$1,1 \pm 0,1$	316	$2,1 \pm 0,1$

Из полученных данных были получены оценочные значения стандартных термодинамических параметров образования комплексов включения α - и β -ЦД с ПР (табл. 2).

Термодинамические параметры образования комплексов α - и β -ЦД с празиквантелом

Комплексное соединение	ΔG° , кДж/моль	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/моль·К
α -ЦД...ПР	-15 ± 2	-70 ± 10	-180 ± 20
β -ЦД...ПР	-16 ± 1	-30 ± 10	-70 ± 10

Из табл. 2 видно, что все стандартные термодинамические параметры (ΔG° , ΔH° , ΔS°) имеют отрицательный знак. Эти данные свидетельствуют, соответственно, о самопроизвольном протекании процессов комплексообразования, их экзотермичности и ограничениях свободы колебательных и вращательных движений молекулы “гостя” (празиквантела) при ее погружении во внутреннюю полость α - и β -циклодекстринов.

Список литературы

1. Галкина И.В. и др. Синтез и апробация нового поколения антигельминтиков // Российский паразитологический журнал. 2010. № 2. С. 99–105.
2. Субботин В.М. Современные лекарственные средства в ветеринарии. Ростов на Дону : Феникс, 2000. 525 с.
3. Зимин Ю.С., Борисова Н.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. Состав, устойчивость, токсичность и противовоспалительная активность комплекса 5-гидрокси-6-метилурацила с 5-аминосалициловой кислотой // Бултеровские сообщения. 2017. Т. 49. № 3. С. 12–21.

УДК 544.478.01/02

ИССЛЕДОВАНИЕ Cr-Zr ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА INVESTIGATION OF Cr-Zr OXIDE CATALYSTS FOR PROPANE DEHYDROGENATION

**Зубков А.В., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.
Zubkov A.V., Bugrova T.A., Mamontov G.V.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia
e-mail: zubkov@data.tsu.ru

Two series of chromium-zirconium mixed oxide catalysts with different Cr/Zr molar ratio were prepared by co-precipitation method. Porous structure of catalysts was studied by low-temperature N₂ adsorption, phase composition and chromium state of catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD), electron spectroscopy of diffuse reflectance (ESDR or UV-visible spectroscopy) and temperature-programmed reduction with hydrogen (TPR-H₂). The mixed catalysts were tested in the non-oxidative dehydrogenation of propane at 550 °C. The catalysts obtained without ageing were shown higher activity in propane dehydrogenation due to higher content of reducible Cr^{+5/+6} species.

Пропилен является одним из важнейших сырьевых нефтехимических продуктов. В промышленности по объему производства он занимает второе место после этилена и является сырьём для производства полипропилена, полиакрилонитрила, акролеина, пропиленоксида, акриловой кислоты и других полезных органических соединений [1]. Пропилен получают в таких промышленных процессах как крекинг и пиролиз, но в последние годы значительно растёт доля его производства каталитическим неокислительным дегидрированием пропана. Основными катализаторами для дегидрирования C₃-C₅ алканов являются оксидно-хромовые (CrO_x/Al₂O₃) и платино-оловянные (Pt-SnO_x/Al₂O₃). При этом платина является дорогостоящим металлом, а некоторые соединения хрома обладают

токсичными свойствами [2]. Однако альтернативные катализаторы на основе соединений ванадия, галлия, молибдена, бора и др. [3] в значительной степени уступают по активности «классическим» промышленным катализаторам. В связи с ужесточением требований к экологической безопасности и энергоэффективности производств, актуальной задачей является разработка катализаторов с низким содержанием оксидов хрома, обладающих высокой активностью в реакциях дегидрирования предельных углеводородов [2]. Наиболее перспективными катализаторами среди альтернативных систем являются смешанные оксиды хрома и циркония [4]. Особенности формирования структуры оксидных Cr-Zr катализаторов при изменении условий синтеза, влияние мольного соотношения Cr/Zr при получении этих материалов мало изучены и требуют дополнительных системных исследований.

Целью данной работы является исследование влияния условий синтеза и мольного соотношения Cr/Zr в смешанных Cr-Zr оксидах на физико-химические свойства и каталитическую активность в реакции дегидрирования пропана.

Синтез Cr-Zr оксидных катализаторов с разным мольным соотношением Cr/Zr проводили методом соосаждения [4]. Расчетное количество $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и/или $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ растворяли в дистиллированной воде. Осаждение проводили, добавляя по каплям концентрированный раствор NH_4OH (25 % мас.) до достижения pH=9. Для получения двух серий катализаторов осадки гидроксидов хрома и/или циркония промывали и фильтровали непосредственно после осаждения (серия «без старения») или выдерживали (старили) в маточном растворе в течение 24 часов, промывали дистиллированной водой и фильтровали (серия «со старением»). Все образцы сушили при 100 °C в ночь и прокаливали при 600 °C в течение 4 часов.

Методом низкотемпературной адсорбции азота было показано, что все образцы обладают мезопористой структурой. С увеличением содержания хрома возрастают значения удельной поверхности для серии «без старения» до 107 м²/г, а для серии «со старением» до 62 м²/г. Увеличение содержания хрома до 20 % мол. приводит к уменьшению удельной поверхности. Для серии образцов, полученной без старения, наблюдается распределение пор по размерам от 2 до 21 нм, при этом для серии со старением характерно более узкое распределение пор от 2 до 6 нм. По результатам РФА показана зависимость фазового состава и структурных особенностей полученных образцов от соотношения Cr/Zr. Увеличение содержания хрома приводит к стабилизации ZrO_2 в тетрагональной модификации. Также показано, что процессы старения осадка приводят к росту размера кристаллитов в ZrO_2 тетрагональной модификации (рис. 1, а), и не влияют на размер кристаллитов моноклинной.

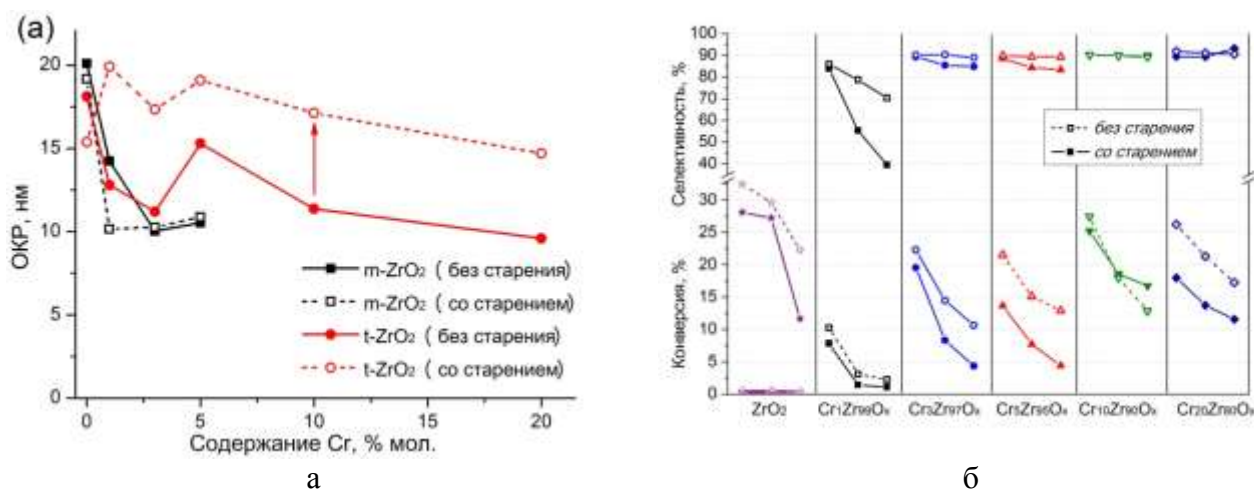


Рис. 1. а – зависимости ОКР моноклинной (m) и тетрагональной (t) фаз ZrO_2 от количества хрома в образцах; б – изменение селективности и конверсии катализаторов в ходе 3 циклов дегидрирования пропана

При исследовании каталитических свойств синтезированных катализаторов в реакции неокислительного дегидрирования пропана (рис 1., б) показано, что с увеличением содержания хрома активность катализаторов без/со старения возрастала. Катализаторы, полученные со старением, менее активны, что объясняется более низкими значениями удельной поверхности. Наибольшей активностью в реакции дегидрировании пропана обладают образцы $\text{Cr}_{10}\text{Zr}_{90}\text{O}_x$, полученные без/со старением, что может быть обусловлено как наибольшим содержанием $\text{Cr}^{+5/+6}$, так и более высокими значениями удельной поверхности.

Таким образом, показано, что смешанные оксидные Cr-Zr катализаторы являются перспективными для дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов, в частности, для получения пропилена из пропана. Условия синтеза и мольное соотношение Cr/Zr влияет на структурные особенности катализаторов, их каталитическую активность и стабильность.

Список литературы

1. Wu R., Xie P., Cheng Y., Yue Yi., Gu S., Yang W., Miao C., Hua W., Gao Z.. Hydrothermally prepared $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ as a novel efficient catalyst for dehydrogenation of propane with CO_2 // Catal. Commun. 2013. Vol. 39 P. 20–23.
2. Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E. V. Bulk binary ZrO_2 -based oxides as highly active alternative-type catalysts for non-oxidative isobutane dehydrogenation // Chem. Comm. 2016. Vol. 52 (52). P. 8164–8167.
3. Huang R., Zhang B., Wang J., Wu K.-H., Shi W., Zhang Y., Liu Y., Zheng A., Schlögl R. Progress in selective oxidative dehydrogenation of light alkanes to olefins promoted by boron nitride catalysts // ChemCatChem, 2017. Vol. 9 (17). P. 3293–3297.
4. Mahmoud, H.R. Highly dispersed $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ binary oxide nanomaterials as novel catalysts for ethanol conversion // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. Vol. 392. P. 216–222.

УДК 66.091:621.3.032.22

СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА SYNTHESIS AND MODIFICATION OF HIGHLY DISPERSED FUNCTIONAL MATERIALS BASED ON TITANIUM COMPOUNDS BY ION EXCHANGE

Иваненко В.И., Маслова М.В.
Ivanenko V.I., Maslova M.V.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук» (ИХТРЭМС КНЦ РАН), Апатиты, Россия
e-mail: ivanenko@chemy.kolasc.net.ru

Effective approaches to the directed synthesis and modification of functional materials in the form of nanosized crystalline powders of phosphates and complex oxides as well as their solid solutions have been developed. The new method is based on the cationic substitution in hydrated hydrophosphate and oxohydroxide precursors of titanium(IV). The influence of synthesis conditions on dispersion, phase uniform and morphology of target products has been studied. The new pathway to increase the functional properties has been shown.

Высокодисперсные порошки фосфатов и сложных оксидов титана(IV) рассматриваются в качестве перспективных анодных материалов литий-ионных химических источников тока. К преимуществам их использования относят малые объемные изменения в структуре при

интеркаляции и деинтеркаляции лития в процессе эксплуатации аккумуляторных батарей, взрыво- и пожаробезопасность, возможность заряда при низких («минусовых») температурах. Вместе с тем, основным недостатком таких материалов, является низкая ионная проводимость, обуславливающая недостаточную и нестабильную емкость аккумулятора при его многократном циклировании в режиме «заряд-разряд».

Улучшение этих показателей может быть достигнуто разработкой методов синтеза, высокодисперсных порошков, допирования гетеровалентными компонентами и создания композитов электродный материал – твердый электролит. Уменьшение размеров частиц позволит сократить диффузионное расстояния для литий-ионного транспорта и увеличить площадь контакта для переноса электронов между частицами, а легирование гетеровалентными ионами будет способствовать повышению дефектности структуры и катионной проводимости. Такие подходы к синтезу позволят устранить анизотропию свойств материала, улучшить его электрохимические характеристики.

Целью исследования явилась разработка направленного синтеза высокодисперсных порошков анодных материалов титаната лития – $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и фосфата титана – $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, изучение их функциональных свойств, структуры, фазового состава, дисперсности и морфологии поверхности при легировании катионами лантана(III). Выбор в качестве легирующего компонента лантана (III) сделан на основании возможности создания как дефектной структуры материала, так и композита с равномерно распределенным твердым электролитом состава $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ со структурой перовскита, обладающим высокой литий-ионной проводимостью.

В основу синтеза и модифицирования анодных материалов положен метод ионного обмена в водных средах с использованием высокогидратированных оксогидрофосфатного и аммонийзамещенного оксогидроксидного прекурсоров титана(IV), полученных при фосфатировании или гидролизе сульфата титанила и аммония – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, являющегося продуктом переработки титанового сырья. Высокая степень гидратации и дисперсности прекурсоров, а также их способность к катионному обмену обуславливают высокую гомогенизацию компонентов с получением продуктов заданного состава. На основании изучения процессов комплексообразования и ионного обмена определены условия получения соединений, термическая обработка которых приводит к образованию монофазных кристаллических наноразмерных порошков анодных материалов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$, а также твердых электролитов $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Установлены закономерности влияния условий получения кристаллических порошков на их морфологию и гранулометрический состав. Показана возможность управления дисперсностью синтезируемых порошков узких гранулометрических классов при изменении температуры и времени термообработки. Повышение температуры и времени термообработки при кристаллизации прекурсора приводит к укрупнению частиц. Введение до 4 мас.% La(III) не меняет кристаллическую структуру материала, но увеличивает дисперсность порошка. Легированные лантаном(III) порошки менее восприимчивы к условиям термической обработки: размер зерен порошков незначительно изменяется с повышением температуры термообработки.

Получены композитные порошки с повышенными электрохимическими свойствами, содержащие легированные лантаном(III) анодные материалы $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ и $(\text{TiO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ с равномерно распределенными в них твердыми электролитами $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$ и $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$. Так, увеличение дисперсности порошков на основе титаната лития - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, их легирование катионами лантана(III) и формирование композитов, содержащих твердый электролит $\text{Li}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{TiO}_3$, повышают проводимость керамики материала на 2–3 порядка: с $(1-2) \cdot 10^{-7}$ до $(5-8) \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Апробация синтезированных порошков в качестве анодного материала показала хорошую циклируемость. Полученные материалы характеризуются высоким и стабильным значением емкости макета аккумулятора, близким к теоретическому

(175–185 мА·ч/г), которое практически не снижалось при многократном циклировании в режиме «заряд-разряд».

Повышение ионной проводимости материала находит объяснение в образовании при легировании лантаном (III) структурных дефектов, которые создают микронапряжения и не позволяют формировать относительно крупные кристаллиты, а также в специфической адсорбции катионов допанта и локализации его преимущественно на межзеренных поверхностях, что обуславливает образование избыточных дефектов и в приповерхностной области формирующихся частиц порошка. Уменьшение размеров частиц сокращает диффузионное расстояние для ионного транспорта и увеличивает площадь контакта для переноса заряда между частицами, что позволяет устранить анизотропию поверхностных свойств материала. Генерация дефектов способствует образованию ионных вакансий, приводит к перераспределению заряда в решетке и повышению ионной проводимости при циклировании в процессе интеркаляции-деинтеркаляции катионов щелочного металла. Образование в межзеренном пространстве твердого электролита ускоряет доставку ионов щелочного металла к грани, по которой происходит его внедрение в решетку электродного материала. Все это приводит к повышению проводимости и стабилизации емкости, предотвращает деградацию материала при циклировании.

Показано, что в процессе заряда или разряда используемых в качестве анода синтезированных материалов происходит фазовое превращение практически без участия фаз переменного состава, что обеспечивает постоянство потенциала по мере циклирования. Рабочий потенциал таких электродов на 1,0–1,5 В положительнее потенциала литиевого электрода, что исключает образование дендритов и восстановление электролита.

Таким образом, повышение проводимости в модифицированных катионами лантана(III) образцах обуславливает высокие и стабильные зарядно-разрядные характеристики синтезированных анодных материалов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (РНФ) в рамках научного проекта № 17-19-01522.

УДК 546.821; 621.793

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКОЙ
ОКСИДА МАГНИЯ**
**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CALCIUM-PHOSPHATE MATERIALS WITH
ADDITION OF MAGNESIUM OXIDE**

Изосимова Е.А., Лютова Е.С.

Izosimova E.A., Lyutova E.S.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: ewacom@gmail.com

Calcium-phosphate materials in terms of oxides for the system $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ (composition 1: 52-18-25-5, composition 2: 52-18-10-20 wt.%, respectively) were investigated. Prepared two series of solutions with a concentration of calcium and magnesium ions 0,2 M and 0,3 M. Solutions of composition 1 are stable for up to 6 days, and solutions of composition 2 are stable for up to 13 days. Elemental analysis shows that the chemical elements in powders calcined at 800° C are evenly distributed. X-ray diffraction data show that crystalline structures form at 800° C. With the use of thermal analysis, the stages of the formation of crystal structures have been established. By the method of ellipsometry it is established that more uniform and thin films are formed on the 3rd day.

Кремнийсодержащая кальций-фосфатная биокерамика по сей день является перспективным материалом для восстановления поврежденной костной ткани [1]. Изменение химических и физических свойства может быть достигнуто путем добавления ионов

элементов, увеличивающих биоактивность материалов [2]. Одним из элементов, положительно влияющих на биосвойства кальций-фосфатной керамики, является магний. Магний необходим для многочисленных биологических процессов в организме человека и является одним из наиболее важных ионов, связанных с биологическими апатитами.

Золь-гель методом получены кальций-фосфатные материалы из растворов на основе этилового спирта, тетраэтоксисилана, фосфорной кислоты, нитратов кальция и магния в пересчете на оксиды для системы $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-MgO}$ (состав 1: 52–18–25–5, состав 2: 52–18–10–20 масс.%, соответственно). Приготовлены две серии растворов с концентрацией ионов кальция и магния 0,2 М и 0,3 М. Концентрация ионов кремния и фосфора 0,4 М.

Значения вязкости свежеприготовленных растворов лежат в интервале 1,94–2,21 мм²/с в зависимости от состава раствора. В течение 6 суток происходит постепенное увеличение вязкости до значений, лежащих в пределах от 2,35 до 2,84 мм²/с. На 7 сутки в растворах состава 1 выпадает белый мелкодисперсный осадок, а вязкость растворов состава 2 увеличивается до 3,28 и 3,35 мм²/с. В растворах состава 2 на 14 сутки происходит гелеобразование.

По результатам термического анализа установлено, что в интервале температур 100 – 200 °С происходит разложение кристаллогидратов солей, испарение спирта, физически и химически связанной воды. Экзотермические эффекты в области температур 200 – 300 °С обусловлены термоокислительной деструкцией алкоксигрупп. В интервале температур 750 – 950 °С появляются эндоэффекты, связанные с образованием химических соединений.

ИК-спектроскопией во всех образцах, прокаленных при 800 °С идентифицированы валентные колебания связей –Si–O– в интервале 1035–1070 см⁻¹, валентные колебания – Si–O–Si– и –Si–O–H в области 870–920 см⁻¹.

Рентгенофазовый анализ подтверждает данные термического анализа: образование кристаллических структур соединений происходит при 800 °С.

Для изучения элементного состава образцов, растворы были высушены при 60 °С в течение 3 часов и отожжены при 800 °С в течение 3 часов. Профили линейного распределения элементов и профили распределения элементов по поверхности дисперсных материалов показывают, что элементы равномерно распределены в каждом исследуемом образце (рис.1).

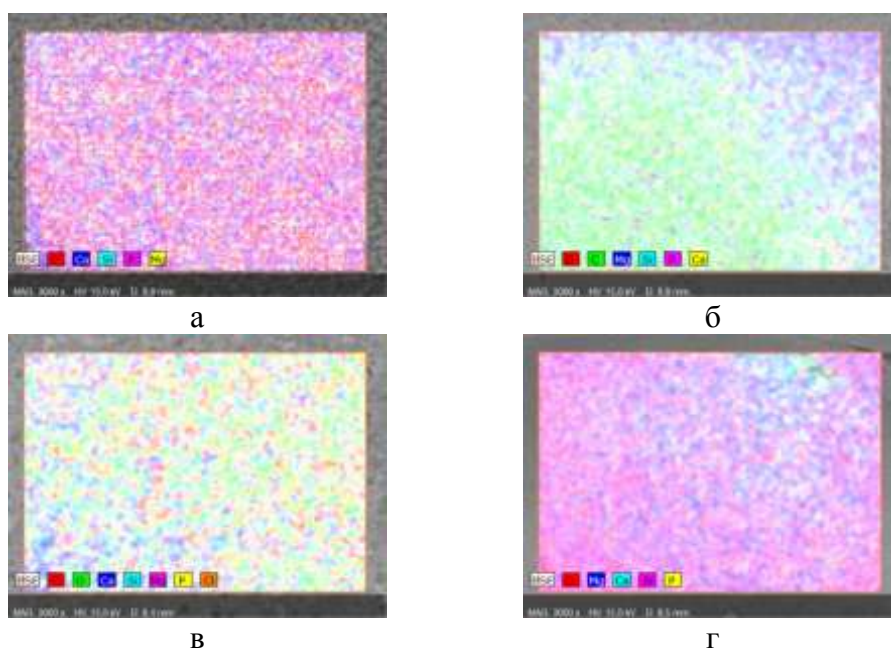


Рис. 1. Профили распределения элементов по поверхности: а – состав 1, C=0,2 М; б – состав 2, C=0,2 М; в – состав 1, C=0,3 М; г – состав 2, C=0,3 М

На третьи и четвертые сутки были получены пленки на кремниевой подложке методом центрифугирования. С помощью эллипсометрии были измерены толщина (d) и показатель преломления (n) пленок, приведенные в табл. 1.

Таблица 1

Данные эллипсометрии

Образец	3 сутки		4 сутки	
	d, нм	N	d, нм	n
Состав 1, C=0,2 М	59,40	1,6911	78,46	1,7618
Состав 2, C=0,2 М	65,00	1,6491	63,58	1,6146
Состав 1, C=0,3 М	91,52	1,6000	99,65	1,6498
Состав 2, C=0,3 М	85,10	1,5371	85,32	1,6472

Данные эллипсометрии показывают, что более тонкие и равномерные пленки получаются на третьи сутки. Из растворов состава 1 и состава 2 с концентрацией ионов кальция и магния 0,2 М пленки менее равномерные.

В результате изучения физико-химических свойств кальций-фосфатных материалов для дальнейшего исследования биосвойств выбраны составы 1 и 2 с концентрацией ионов кальция и магния 0,3 М. Установлено, что растворы состава 1 устойчивы до 6 суток, а растворы состава 2 устойчивы до 13 суток. Выбраны оптимальные режимы термической обработки тонких пленок: сушка при 60 °С в течение 30 мин и прокаливание при 800° С в течение 1 часа.

Работа выполнена в рамках гранта президента МК-771.2018.3.

Список литературы

1. Bose S., Banerjee D., Bandyopadhyay A. Introduction to Biomaterials and Devices for Bone Disorders // Materials and Devices for Bone Disorders. 2017. С. 8–12.
2. Борило Л.П., Лютова Е.С. Влияние добавки Na₂O и TiO₂ на свойства биоактивных тонкопленочных материалов на основе системы SiO₂-P₂O₅-CaO //Вестн. МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 1 (76). С. 102–112.

УДК 544.228

ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА, СТРОНЦИЯ И НИКЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАНГАНИТА ЛАНТАНА LaMnO₃
EFFECT OF BISMUTH, STRONTIUM AND NICKEL IONS ON THE STRUCTURE AND ELECTROCONDUCTIVITY OF LANTHANUM MANGANITE LaMnO₃

Ким А.В.¹, Каймиева О.С.¹, Буянова Е.С.¹, Петрова С.А.²
Kim A.V.¹, Kaymieva O.S.¹, Buyanova E.S.¹, Petrova S.A.²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

e-mail: kim-angelina_95@mail.ru

La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}Ni_yO_{3+δ} powders with the rhombohedral structure have been obtained by different methods. The electroconductivity from an oxygen partial pressure has been investigated for the single phase sample. The value of the thermal expansion coefficient is nearly equal to 15·10⁻⁶ °C⁻¹.

Перовскитоподобные соединения на основе манганитов редкоземельных элементов имеют смешанный тип ионно-электронной проводимости с высокой долей электронной составляющей, что делает их перспективными в качестве электродных материалов для твердооксидных топливных элементов. Манганиты используются в керамическом виде как высокотемпературные проводники и электроды термопар для электрохимических устройств, а также в качестве катализаторов [1]. Путем допирования перовскитов различными подходящими катионами можно улучшить характеристики материалов по электропроводности и химической стабильности.

В данной работе в качестве допанта на позицию лантана были выбраны ионы Bi^{3+} и Sr^{2+} , а на позицию марганца – ионы Ni^{2+} . Соединения состава $\text{La}_{1-2x}\text{Bi}_x\text{Sr}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3+\delta}$ ($x=0,15, 0,25, y=0,0-0,4$) были получены несколькими методами синтеза: твердофазным, цитратно-нитратным, глицин-нитратным и методом соосаждения.

Аттестация полученных порошкообразных образцов была проведена с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Россия). Рентгенограммы снимали в интервале углов $2\theta=5-72^\circ$ со скоростью 2 градуса в минуту. На основании результатов РФА было установлено, что твердые растворы имеют ограниченную область гомогенности ($x=0,15, y=0,0-0,2; x=0,25, y=0,0-0,1$). Структура основной фазы во всех соединениях формируется на основе манганита лантана $\text{La}_{0,93}\text{MnO}_3$ и является ромбоэдрической (пр. гр. $R-3c$). При большей концентрации ионов никеля образуются дополнительные фазы на основе оксида никеля NiO и оксида висмута, стабилизированного стронцием, $\text{Bi}_{1,72}\text{Sr}_{0,53}\text{O}_3$. Из рассчитанных кристаллографических параметров элементарной ячейки для однофазных образцов выявлено, что с увеличением концентрации ионов никеля параметры элементарной ячейки уменьшаются, при этом образцы становятся более склонными к агломерации частиц с меньшим размером.

Методом гидростатического взвешивания была определена пористость спеченных образцов, синтезированных твердофазным методом. Значения пористости находятся в интервале – 7–20%, что является хорошим показателем для электродных материалов.

Микроскопические исследования выполнены с помощью сканирующего (растрового) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 6390LA (Jeol; Япония). Для проведения анализа образец не подвергался специальной обработке, был помещен на подложку, покрытую углеродной пленкой. С помощью растровой электронной микроскопии была исследована морфология поверхности и скола спеченного образца $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{3+\delta}$, синтезированного твердофазным и растворным методами. Образец является гомогенным, с зернами различных форм и размеров. Для установления химического состава образца проведен локальный энергодисперсионный анализ поверхности и скола. Соотношение металлических компонентов на поверхности образца равно $\text{La} : \text{Bi} : \text{Sr} : \text{Mn} : \text{Ni} = 39,75 : 3,80 : 5,19 : 46,02 : 5,00$, на сколе образца – $\text{La} : \text{Bi} : \text{Sr} : \text{Mn} : \text{Ni} = 39,22 : 4,53 : 5,18 : 45,77 : 5,31$. Рассчитанные формулы исследуемого соединения близки к теоретической в пределах погрешности измерений (2 %) с незначительным уменьшением концентрации висмута и стронция в образце.

Исследование электропроводности в зависимости от парциального давления кислорода проводили в двухконтактной ячейке с платиновыми электродами методом импедансной спектроскопии (импедансметр Z-3000X фирмы "Elins") с модулем для установки давления и температуры Zirconia M. Порошкообразный образец $\text{La}_{0,7}\text{Bi}_{0,15}\text{Sr}_{0,15}\text{MnO}_{3+\delta}$ прессовали в брикет и спекали при конечной температуре синтеза (1200 °C). После этого таблетку платинировали и помещали в ячейку. Для измерения ячейку с образцом разогревали до 900 °C. Измерение проводилось в интервале $\log(p_{\text{O}_2})$ от 0 до -7 атм. После установления равновесия, определяемого по неизменности измеряемых параметров, снимался годограф импеданса. Далее определяли значения сопротивления, с помощью которых строили зависимость электропроводности от парциального давления кислорода [1].

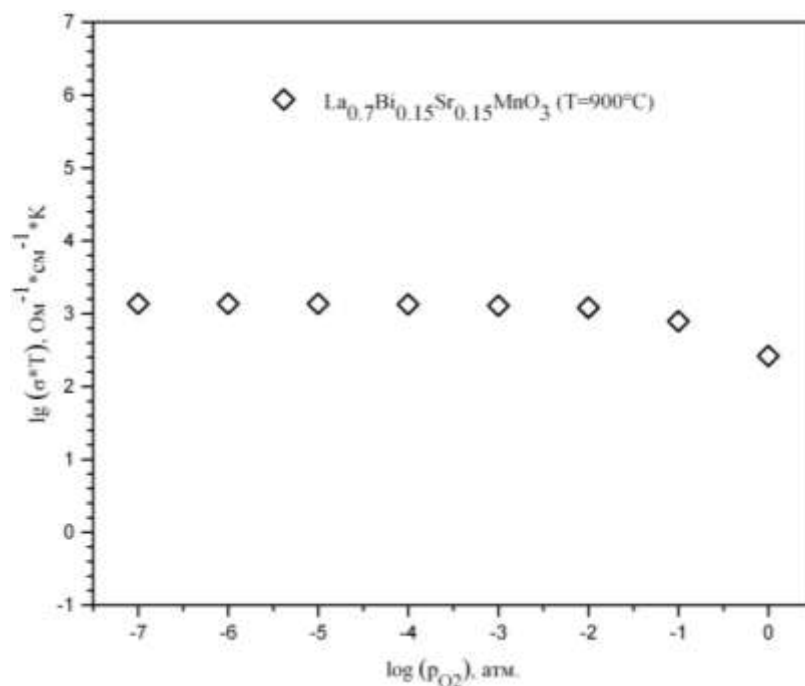


Рис. 1. Зависимость электропроводности $La_{0.7}Bi_{0.15}Sr_{0.15}MnO_{3+\delta}$ от парциального давления кислорода

Для проверки на наличие структурных фазовых переходов и температур, при которых они происходят, проводили дилатометрический анализ образца $La_{0.7}Bi_{0.15}Sr_{0.15}MnO_{3+\delta}$. Кривые нагрева и охлаждения представляют собой прямолинейную зависимость без видимых перегибов, что говорит об отсутствии фазовых переходов. Несовпадение кривых объясняется спеканием образца при высоких температурах. Значение коэффициента термического расширения составляет $15 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ C^{-1}$.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.2288.2017/4.6.

Список литературы

1. Муковский Я.М. Получение и свойства материалов с колоссальным магнетосопротивлением // Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева. 2001. Т. 45. №5–6. С. 32–41.

УДК 666.1.

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ
FTIR-INVESTIGATION OF POLYCONDENSATION PROCESS IN A SOL-GEL
SYNTHESIS OF SILICA**

**Китаева Н.В., Водорезова О.Ю., Изаак Т.И.
Kitayeva N.V., Vodorezova O.Yu., Izaak T.I.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: nina.kitayeva@inbox.ru

Infrared spectroscopy was employed to study the polycondensation reaction. The polycondensation of siloxane units was investigated by the time evolution of the Si-O- absorption band.

В последние несколько десятилетий золь-гель синтез блочных пористых материалов на основе диоксида кремния традиционно привлекает внимание научного сообщества. Выявление закономерностей процесса необходимо для оптимизации условий и получения продуктов заданной структуры. Опубликовано много теоретических и экспериментальных работ, выполненных посредством ИК-спектроскопии, по исследованию реакции гидролиза алкоксисиланов, а также по поликонденсации силанольных групп после термической обработки и удаления растворителя [1-3] из образцов. Однако процесс гелирования в *in situ* в среде растворителя практически не изучен.

В данной работе показана возможность применения метода спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) *in situ* в гелирующей системе, содержащей полиэтиленоксид (ПЭО), тетраэтоксисилан (ТЭОС) и воду. В докладе рассмотрено влияние количества ПЭО в гелирующей системе на скорость поликонденсации диоксида кремния в диапазоне отношений масса ПЭО/масса SiO₂ от 0,35 до 0,56.

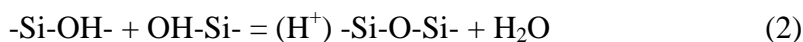
ИК-спектры получали с использованием спектрометра Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific с приставкой НПВО (алмаз) и термостатируемой герметичной кюветой в контакте с алмазным кристаллом.

Золи SiO₂ были синтезированы по методике, описанной в работе [4]

Предварительно был проведен гидролиз ТЭОС в присутствии азотной кислоты как катализатора:



Для исследования поликонденсации (2) полученный золь заливали в кювету, которую плотно закрывали и термостатировали при 40° С. Образцы анализировали *in situ* во времени.



Измерение интенсивности полос поглощения валентных колебаний Si-O-Si – силоксановых мостиков, образующихся в процессе поликонденсации в области 1000-1200 см⁻¹ затруднено, так как они перекрываются с полосами поглощения этанола. Полоса поглощения при 964 см⁻¹ относится к колебаниям немостиковых Si-O- (Si-OH) групп, расходующихся в процессе поликонденсации. Изменение площади этой полосы может быть использовано для изучения скорости связывания гидроксильных групп с образованием силоксановых мостиков [4].

При обработке данных была получена зависимость площади полосы Si-O- колебаний от времени (рис. 1). Результаты показывают, что количество ПЭО в системе влияет на скорость поликонденсации немонотонно.

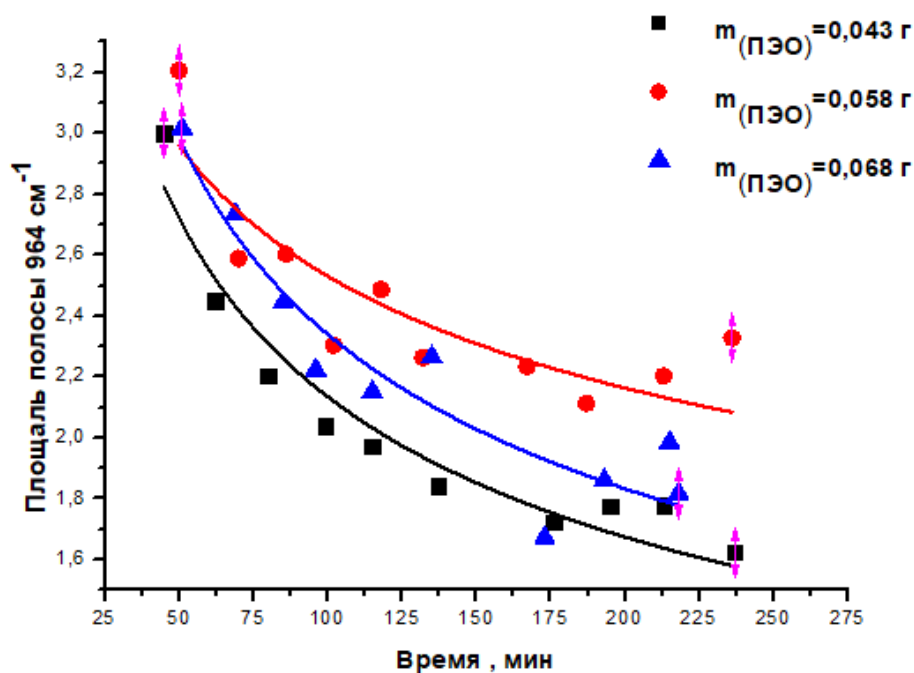


Рис. 1. Зависимость площади полосы Si-O- колебаний от времени

Список литературы

1. Koganti V. R., Das S., Rankin S. E. In Situ FTIR Investigation of the Kinetics of Silica Polycondensation in Surfactant Templated Mesostructured Thin Films // J. Phys. Chem. P. 2014. Vol. 118. P. 19450.
2. Jiang H., Zheng Z., Li Z., Wang X. Effects of Temperature and Solvent on the Hydrolysis of Alkoxysilane under Alkaline Conditions // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2006. Vol. 4. P. 8617.
3. Tejedor-Tejedor M.I., Paredes L., Anderson M.A. Evaluation of ATR-FTIR Spectroscopy as an “in Situ” Tool for Following the Hydrolysis and Condensation of Alkoxysilanes under Rich H₂O Conditions // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 3410–3421
4. Fletcher P.D.I., Haswell S.J., He P., Kelly S.M., Mansfield A. Permeability of silica monoliths containing micro- and nano-pores // J. Porous Mater. 2011. Vol. 18. P. 501.

УДК 535.21, 54.161

**ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ
ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР В АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛАХ ФАЗОВОЙ
ПАМЯТИ Ge₂Sb₂Te₅
LASER-INDUCED MODIFICATION AND FORMATION OF PERIODIC SURFACE
STRUCTURES OF AMORPHOUS Ge₂Sb₂Te₅ PCM MATERIALS**

**Козюхин С.А.^{1,2}, Лазаренко П.И.³, Смаев М.^{4,5}, Воробьев Ю.⁶, Глухенькая В.³,
Зыбина Ю.³, Козик В.В.², Сигаев В.Н.⁴
Kozyukhin S.A.^{1,2}, Lazarenko P.I.³, Smayev M.^{4,5}, Vorobyov Yu.⁶, Glukhenkaya V.³,
Sybina Yu.³, Kozik V.V.², Sigaev V.N.⁴**

¹Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, RAS, Moscow, Russia.

²National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia

³National Research University of Electronic Technology, Zelenograd, Moscow, Russia

⁴Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

⁵Lebedev Physical Institute, RAS, Moscow, Russia

⁶Ryazan State Radio Engineering University, Ryazan, Russia,

e-mail: sergkoz@igic.ras.ru

В работе представлены результаты по модификации аморфных пленок материалов фазовой памяти состава Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) с использованием лазерных импульсов фемто-и наносекундной длительности. Показано, что в режиме преабляционного облучения на поверхности аморфной пленки возможно образование периодических структур типа рипплов, имеющих двухфазную (аморфную и кристаллическую) структуру. Установлены характеристики данных структур и их зависимость от параметров лазерного облучения – числа импульсов, поляризации светового луча, плотности энергии лазерного импульса; предложена теоретическая модель для объяснения эффекта появления двухфазных структур в рипплах.

Ultrashort laser irradiation is proven as an alternative to lithography to nano-structure surfaces of various materials via formation of laser-induced periodic surface structures (LIPSS) or ripples [1]. In this work, our efforts were focused on the study of LIPSS formation with the periodicity of the order of laser wavelength on surfaces of Ge₂Sb₂Te₅ (GST225) amorphous thin films. GST225 composition is one of the extensively investigated phase change memory (PCM) materials, which is currently used for rewritable data storage applications based on structural phase transitions. In addition, we studied the processes of laser crystallization and laser amorphization of GST225 thin films under ultrashort pulsed irradiation.

The GST225 amorphous thin films have been prepared by *dc* magnetron sputtering. We used a Yb:KGW femtosecond laser with wavelengths $\lambda=515$ and 1030 nm, pulse duration of 600 fs, and repetition rate of 200 kHz to study surface modification. We used such methods as XRD, EDX, SEMS to perform a phase and elemental analyses for as-deposited films; Raman spectroscopy and transmission/scanning electron microscopes (TEM/SEM) were utilized to study the LIPSS.

It is shown that, with specially selected parameters of the laser irradiation (laser pulse fluence F , number of pulses N , and light polarization), it is possible to realize LIPSS formation with the periodicity of the order of laser wavelength in the pre-ablation regime. The characteristic feature of the surface nano-structures is the presence after the laser action of the periodic modulation of the refractive index of the ridges and valleys of the gratings due to different phase states whose dielectric constants differ greatly from one another (Fig.1). The formation of LIPSS originates from the interference of the incident light with surface electromagnetic wave excited by irradiation. We used the model of heterogeneous crystallization for objects with different surface curvatures to explain the observed effect of the phase transformation in laser-induced periodic surface structures.

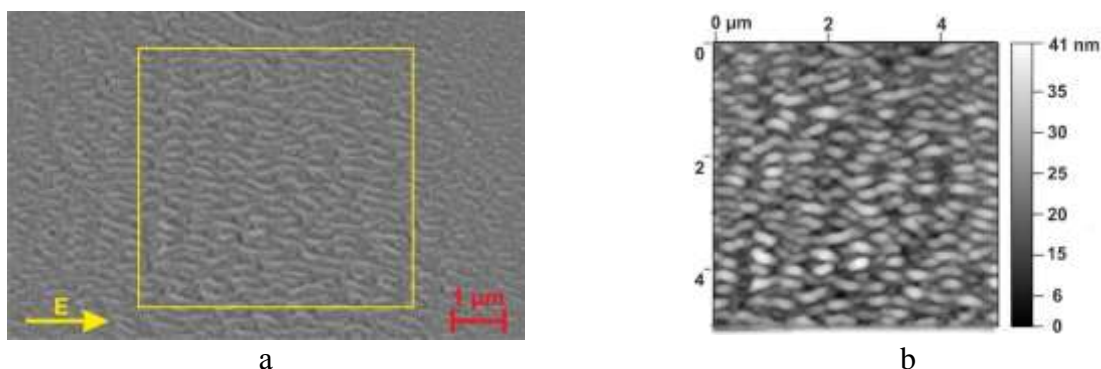


Fig. 1. Images of the illuminated mark for $F = 5 \text{ mJ/cm}^2$, $N = 10^4$: a – SEM image of LIPSS; b – AFM scan image

We obtained LIPSS in the form of near-subwavelength ripples (NSRs) of two types: *i*) ripples that are formed parallel to the light field polarization with $\Lambda/\lambda=0,45$ and $H \sim 10 \text{ nm}$ at “low” energy fluence, $N=10^4$ pulses, and *ii*) ripples that are oriented perpendicular to the electric field of the incident beam with $\Lambda / \lambda \sim 1$ and $H \sim 15 \text{ nm}$ at “high” fluence, $N=10^2$ pulses. The specific LIPSS and ripple orientation with respect to the optical field depends on the irradiation conditions. It was found with use of HRTEM that the fraction of the crystalline phase is higher in the ridges of the ripples compared to the valleys. We identified the crystalline phase using Fourier transformation. The results of qualitative analysis lead us to the conclusion that crystallization practically did not occur in the valley of LIPSSs under laser influence. We used the model of heterogeneous crystallization for bodies with different curvatures of the boundary surface to explain the observed effect of the phase transformation in LIPSSs.

This work was supported by RFBR (17-03-00450).

References

1. Buividas R., Mikutis M., Juodkazis S. Surface and bulk structuring of materials by ripples with long and short laser pulses: Recent advances // Progress in Quantum Electronics. 2014. № 38. P. 119–156.

УДК 661.183.6: 66.022.34

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА SUPERHYDROPHOBIC MESOPOROUS COMPOSITES OF $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: SYNTHESIS AND PROPERTIES

**Кондрашова Н.Б., Шамсутдинов А.Ш.
Kondrashova N.B., Shamsutdinov A.Sh.**

Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия
e-mail: Kondrashova_n_b@mail.ru

Methods for obtaining iron-containing silica composites $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ with an organized mesoporous structure (MCM-41) and high specific surface area (up to $1476 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) are considered. The influence of the method of synthesis of materials on their structure, particle size, textural and magnetic characteristics was studied. The effect of processing the obtained composites with a solution of polymethylsiloxane on their hydrophobic properties is shown.

Проведена сравнительная оценка текстурно-структурных и магнитных характеристик композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ($[\text{Fe}]:[\text{Si}]=0,05$), полученных различными способами – соконденсацией оксидов железа и кремния в присутствии темплата (СТАВ) с последующей гидротермальной обработкой реакционной смеси (*DHS-1*); влажной импрегнацией $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в процессе темплатного гидротермального синтеза (*DHS-2*); постсинтетической модификацией кремнезёмной матрицы γ – формой оксида железа (III) (*PSI*). По результатам исследования определено, что выбранные соотношения основных компонентов позволяют получить материалы с организованной структурой мезопор (MCM-41) всеми рассматриваемыми способами. Наиболее высокие текстурные показатели (удельная поверхность до $1476 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдаются в образцах, полученных импрегнацией $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ как в процессе гидротермального темплатного синтеза, так и постсинтетической модификации силикатной основы.

Данные исследования магнитных характеристик образцов $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ с соотношением компонентов $[\text{Fe}]:[\text{Si}] = 0,05$, полученных методами *DHS-1*, *DHS-2* и *PSI* - отсутствие насыщения намагниченности, наличие максимумов на кривой распределения $f(T)$ ниже 10 К, относительно высокие значения коэрцитивности при 4 К и ее существенная редукция при 50 К, подтверждают существование своеобразных поверхностных эффектов в исследуемых нанокompозитах, характерных для материалов с суперпарамагнитными свойствами. Существенная редукция величины M_r/M_0 с ростом температуры свидетельствует о возрастающем магнитном беспорядке в нанокompозитах.

Гидрофобизацию поверхности частиц композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ осуществляли раствором полиметилгидросилоксана в органическом растворителе – гексане (Alfa Aesar). Массовое соотношение ПМГС к обрабатываемому образцу оксида кремния составляло 1:10. После удаления растворителя образцы высушивали при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут с последующей термообработкой при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Проведенные исследования гидрофобных характеристик подтверждают устойчивое супергидрофобное состояние поверхности модифицированных композитов $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с показателями величины краевого угла смачивания более 140 градусов и угла наклона поверхности, при котором капля воды удаляется с поверхности, менее 10 градусов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект номер 17-03-00210-а).

УДК 542.06:546.64'72'41'83

**ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ СО
СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»
FORMATION OF MAGNETIC NANOPOWDERS $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ WITH A “CORE-
SHELL” STRUCTURE**

**Копейченко Е.И.¹, Миттова И.Я.¹, Миттова В.О.²
Kopeychenko E.I.¹, Mittova I.Ya.¹, Mittova V.O.²**

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

²Воронежский государственный медицинский университет

им. Н.Н. Бурденко, Воронеж, Россия

e-mail: kopejchenko00@mail.ru

Nanoparticles $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ were synthesized by sol-gel method with successive deposition. It was found that the structure of the particles adequately fits within the “core-shell” model of a hexagonal shape. X-ray phase analysis revealed that the synthesized nanopowders $\text{YFeO}_3\text{-CaZrO}_3$ were actually represented by separate phases of yttrium

orthoferrite and calcium zirconate. In addition to reflection of the target phases small number of peaks related to ZrO_2 on were detected on the diffractogram.

В последнее время пристальное внимание привлекают материалы, обладающие свойствами мультиферроиков. Один из типов мультиферроиков – гетерогенные магнетоэлектрики, сочетающие в себе два материала, обладающие ферромагнитными и сегнетоэлектрическими свойствами, соответственно.

Значительный интерес представляют получение и исследование нанопорошков ферритов с перовскитоподобной структурой, обладающих комплексом уникальных электромагнитных свойств [1].

Синтез наночастиц $YFeO_3$ - $CaZrO_3$ проводили в два этапа. На первой стадии синтезировали «ядро» $YFeO_3$ по методике [2]. Сформированные на предыдущем этапе наночастицы диспергировали ультразвуком в изобутиловом спирте, вводили раствор, содержащий нитраты кальция и цирконила, и проводили осаждение золя в гель. Синтезированные порошки отфильтровывали, высушивали и подвергали термическому отжигу.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что образец состоит из $YFeO_3$ (3 пика) и $CaZrO_3$ (3 пика), а также присутствует примесь оксида циркония (1 пик).

По данным просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что синтезированный порошок состоит из отдельных наночастиц, в структуре которых можно выделить «ядерную» часть и «оболочку». Средний диаметр «ядра» равен 30 нм, толщина оболочки – 9 нм (рис.1).

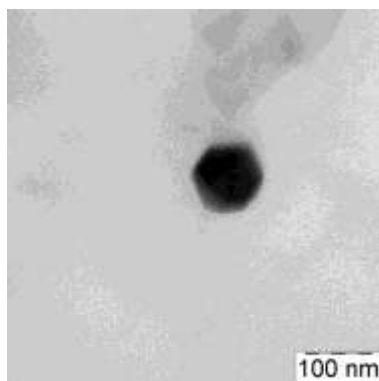


Рис.1. ПЭМ-изображение порошка номинального состава $YFeO_3$ - $CaZrO_3$

Исследование магнитных свойств в поле 1270 кА/м при $T=100$ К и $T=300$ К порошка $YFeO_3$ - $CaZrO_3$, синтезированного в изобутиловом спирте, показало, что, во-первых, значение удельной намагниченности при $T=300$ К составляет $0,126 \text{ A}\cdot\text{m}^2/\text{кг}$ (рис.2). Во-вторых, значения коэрцитивной силы у исследованного порошка зависят от температурных режимов: $H_c=13,7$ кА/м при $T=100$ К, а при температуре 300 К значение коэрцитивной силы составляет 28,6 кА/м.

Таким образом, для систем состава $YFeO_3$ - $CaZrO_3$, синтезированных на основе золь-гель метода, выявлено, что строение частиц адекватно вписывается в рамки модели «ядро-оболочка». Установлено, что нанопорошок $YFeO_3$ - $CaZrO_3$ представляет собой многофазный продукт, включающий в себя как целевые, так и примесные фазы, а именно оксид циркония. Материалы на основе $YFeO_3$ - $CaZrO_3$ являются магнитномягкими, поскольку коэрцитивная сила незначительно выше порогового значения (4 кА/м).

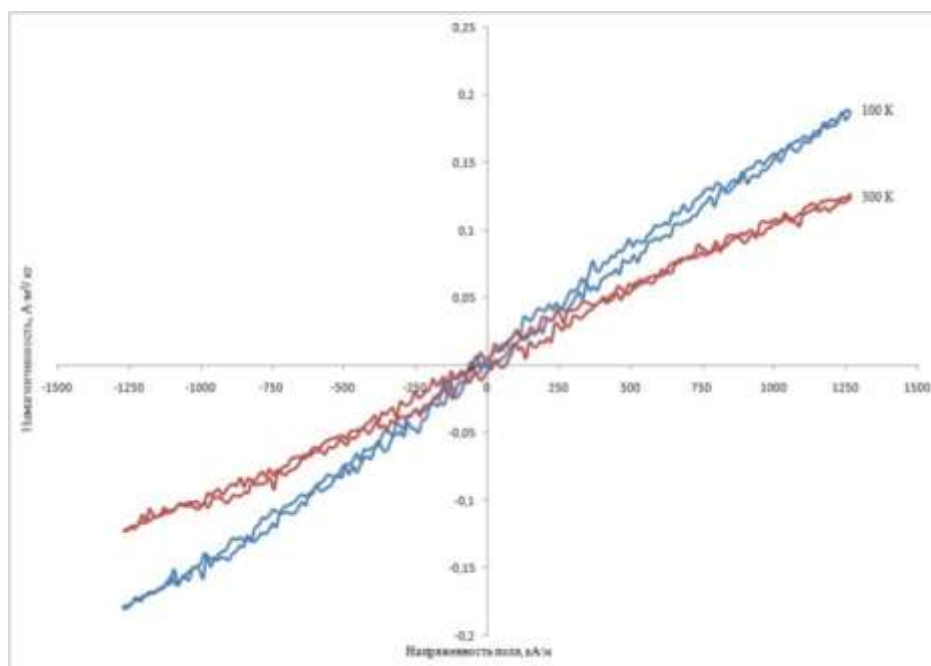


Рис.2. Полевая зависимость намагниченности порошка номинального состава $YFeO_3-CaZrO_3$

Авторы выражают благодарность за организацию и проведение исследований магнитных свойств порошков д.ф.-м.н., проф., зав. кафедрой магнетизма МГУ им. М.В. Ломоносова Перову Н.С.
Проведенные исследования выполнены на приборах ЦКП ВГУ.

Список литературы

1. *Almjasheva O.V., Gusarov V.V.* Prenucleation formations in control over synthesis of $CoFe_2O_4$ nanocrystalline powders // Russian Journal of Applied Chemistry. 2016. № 6. P. 851–856.
2. *Нгуен А.Т., Митова И.Я., Румянцева Н.А.* Применение золь-гель технологии для получения наноразмерных порошков $La(Y)FeO_3$ // Вестник ВГУ. Серия: химия, биология, фармация. 2008. № 2. С. 48–52.

УДК 544.777

ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА С β-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ РАНЕВЫХ ИНФЕКЦИЙ
TRIPLE COMPLEXES OF BISMUTH NANOPARTICLES WITH β-CYCLODEXTRIN AND POLYVINILPYRROLIDONE FOR THE SYNTHESIS OF ORGAНО-INORGANIC SORBENTS FOR THE TREATMENT OF WOUND INFECTIONS

Коротких Е.М.¹, Полякова И.В.², Боровикова Л.Н.², Киппер А.И.², Писарев О.А.^{1,2}
Korotkikh E.M.¹, Polyakova I.V.², Borovikova L.N.², Kipper A.I.², Pisarev O.A.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет, Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

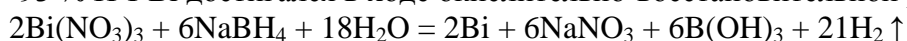
e-mail: kkorotkith@mail.ru

The ternary complexes of bismuth nanoparticles with β-cyclodextrin and polyvinylpyrrolidone were studied by UV and visible spectroscopy and by dynamic light scattering. It was shown that, depending on the concentration ratio of β-cyclodextrin to polyvinylpyrrolidone in a synthetic medium, steric stabilization of bismuth nanoparticles was performed either by distributing polyvinylpyrrolidone molecules on the surface of a complex of bismuth nanoparticles, or by forming complexes of incorporating nanoparticles into hydrophobic cavities β-cyclodextrin molecules as a result of "pushing" by molecules of polyvinylpyrrolidone of the associated β-cyclodextrin molecules. The conditions for the formation of ternary complexes, which were agregately stable for 20 days and characterized by a unimodal particle size distribution, were determined.

Создание гибридных органо-неорганических сорбционных материалов, проявляющих антибактериальную активность, является актуальным для лечения раневых инфекций различной этиологии. Цель создания таких материалов состоит в преодолении антибиотикорезистентности микроорганизмов путем использования специфических свойств наночастиц, в том числе и наночастиц металлов [1].

Наиболее перспективным в этой связи является висмут (Bi) и его соединения. Bi проявляет не только высокую антибактериальную активность, но также его относят к «зеленым» элементам, поскольку он значительно менее цитотоксичен в сравнении с другими металлами. Кроме того, было показано отсутствие цитотоксичности наночастиц Bi (НЧ-Bi) на эпителиальных клетках и клетках крови человека [2].

С целью сохранения функциональных свойств НЧ-Bi разработаны методы их синтеза в среде двойного стабилизатора – смеси β-циклодекстрина (β-ЦД) с поливинилпирролидоном (ПВП). Выход 90–93 % НЧ-Bi достигался в ходе окислительно-восстановительной реакции:



С целью улучшения стабилизирующей способности β-ЦД была осуществлена нековалентная модификация поверхности олигосахарида в результате образования водородных связей между ОН-группами β-ЦД и молекулами ПВП в ходе систематического исследования влияния концентрационного соотношения β-ЦД / ПВП (мас% / мас%). Данные оптического поглощения показали, что раствор ПВП характеризовался максимумом поглощения в диапазоне длин волн 220–230 нм, тогда как у β-ЦД характеристический максимум поглощения отсутствовал. Комплексы β-ЦД-ПВП, аналогично раствору β-ЦД, характеризовались оптическими спектрами без максимумов, кроме смеси при соотношении β-ЦД / ПВП = 10 / 90 (рис. 1). Абсолютные значения оптических плотностей растворов монотонно возрастали по мере увеличения концентрации ПВП в смесях.

Оптимизация синтеза тройных комплексов Bi-β-ЦД-ПВП осуществлялась также при варьировании β-ЦД / ПВП. Агрегативная стабильность тройных комплексов возрастала по сравнению с двойными системами β-ЦД-ПВП и достигала 20 суток для систем, полученных при β-ЦД / ПВП = 10 / 90 и 90 / 10. На оптических спектрах поглощения тройных комплексов

Vi-β-ЦД-ПВП вместо характеристических максимумов формировались плато, а сами кривые пересекались в изобестических точках, которые смещались в диапазоне волн ~ 280-330 нм в зависимости от β-ЦД / ПВП (рис. 2). Особенно четко наблюдаемый эффект проявлялся для наиболее стабильных тройных комплексах, синтезированных при β-ЦД / ПВП = 90 / 10 и 10 / 90. Исследование влияния концентрации НЧ-Vi на агрегативную стабильность комплексов Vi-β-ЦД-ПВП при этих соотношениях β-ЦД / ПВП показало, что с ростом концентрации НЧ-Vi эффективный размер комплексов увеличивался.

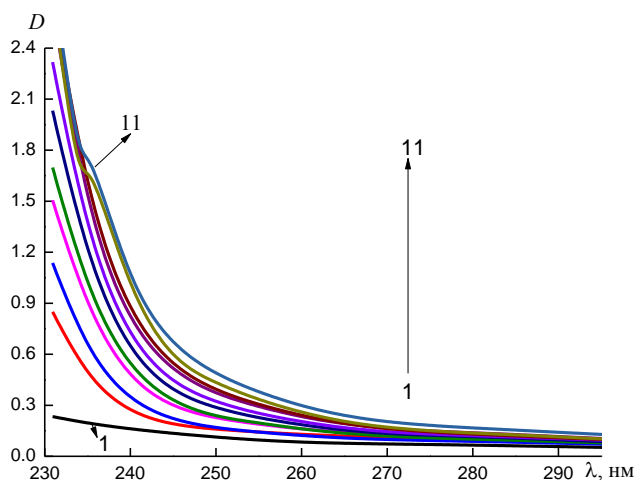


Рис. 1. Оптические спектры поглощения комплексов β-ЦД-ПВП при различных концентрационных соотношениях β-ЦД / ПВП: 1 – 100 / 0; 2 – 90 / 10; 3 – 80 / 20; 4 – 70 / 30; 5 – 60 / 40; 6 – 50 / 50; 7 – 40 / 60; 8 – 30 / 70; 9 – 20 / 80; 10 – 10 / 90; 11 – 0 / 100

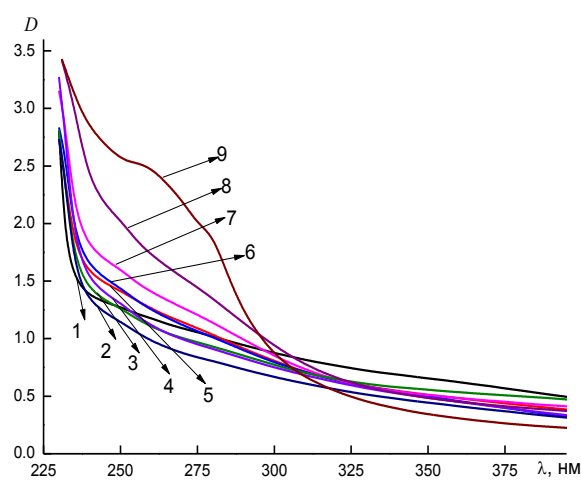


Рис. 2. Оптические спектры поглощения тройных комплексов Vi-β-ЦД-ПВП при различных концентрационных соотношениях β-ЦД / ПВП: 1 – 90 / 10; 2 – 80 / 20; 3 – 70 / 30; 4 – 60 / 40; 5 – 50 / 50; 6 – 40 / 60; 7 – 30 / 70; 8 – 20 / 80; 9 – 10 / 90. $C_{Vi} = 0,008$ мас %; $C_{\beta-ЦД-ПВП} = 1$ мас %

Различия в размерных и спектральных характеристиках тройных комплексов Vi-β-ЦД-ПВП свидетельствовали о различных механизмах стабилизации липофильных НЧ-Vi. При избытке молекул ПВП в комплексе (β-ЦД / ПВП = 10 / 90) стерическая стабилизация НЧ-Vi, по всей видимости, осуществлялась преимущественно посредством связывания молекул ПВП с поверхностью наночастиц. При избытке молекул β-ЦД в комплексе (β-ЦД / ПВП = 90/10) формировались комплексы включения НЧ-Vi в полости β-ЦД, в первую очередь, благодаря модификации поверхности β-ЦД молекулами ПВП, при которой происходило «расталкивание» молекул β-ЦД.

Таким образом, были определены оптимальные условия формирования агрегативно устойчивых тройных комплексов Vi-β-ЦД-ПВП с целью разработки методов синтеза в эмульсиях Пикеринга Vi-содержащих сорбентов, а также введения в гибридную матрицу специфичного лиганда β-ЦД.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

Список литературы

1. Chen X, Hu B, Xing X. Preparation of grafted cationic polymer/silver chloride modified cellulose fibers and their antibacterial properties. *Appl. Polym. Sci.* 2015. V. 132. P. 2396–2400.
2. Hernandez-Delgado R., Badireddy A.R., Martínez-Sanmiguel J.J. et al. Cytotoxic effect of lipophilic bismuth dimercaptopropanol nanoparticles on epithelial cells // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2016. V. 16. P. 203–209.

УДК 539.216.2:546.682

**СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs И InP ТОНКИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ
CREATION OF THIN GAS-SENSITIVE FILMS ON THE SURFACE OF GaAs AND InP BY CHEMOSTIMULATED THERMO-OXIDATION**

Кострюков В. Ф.¹, Миттова И. Я.¹, Илясова Н.А.

Kostryukov V.F.¹, Mittova I.Ya.¹, Ilyasova N.A.

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: vc@chem.vsu.ru

The thermal oxidation process of GaAs and InP under the influence of oxides-chemostimulators (Sb_2O_3 , V_2O_5 , PbO , Bi_2O_3 , SnO_2) and binary oxides compositions ($PbO+V_2O_5$, $Sb_2O_3+V_2O_5$) has been studied. The thin films on the GaAs and InP surface synthesized using this method had better electrophysical properties and exhibited a gas-sensitive response in a reducing gases atmosphere in a wide range of concentrations.

Развитие мировой промышленности и рост автомобильного движения приводят к увеличению выброса вредных газов в атмосферу. Это, в свою очередь, оказывает влияние на функционирование экосистемы и, следовательно, на комфорт и продолжительность человеческой жизни. В связи с этим в настоящее время растёт необходимость в простых, надёжных и дешёвых газовых сенсорах, позволяющих контролировать и анализировать состояние газовой среды. Уже сейчас газовые сенсоры применяются в химической и электронной промышленности, в машиностроении и автомобильной технике, медико-биологических исследованиях и медицинской практике.

Материалы, используемые для измерения концентраций газов должны обладать высокой чувствительностью и высокой скоростью отклика на изменение состава атмосферы. Основную роль в повышении чувствительности газоанализаторов играют сенсоры газов. Поэтому разработка сенсоров с улучшенными характеристиками является актуальной задачей. Наиболее перспективными в этой области газов являются твердотельные сенсоры газов резистивного типа, у которых в качестве чувствительного элемента применяются наноразмерные (нанокompозитные) оксидные материалы.

Исходя из этого целью работы было рассмотрение возможности использования метода хемотимулированного термооксидирования [1] для создания на поверхности GaAs и InP тонких плёнок, обладающих газочувствительными свойствами.

В качестве хемотимуляторов процесса термооксидирования GaAs и InP выступали как индивидуальные оксиды р- и d-элементов (Sb_2O_3 , V_2O_5 , PbO , Bi_2O_3 , SnO_2), так и их композиции ($PbO+V_2O_5$, $Sb_2O_3+V_2O_5$). Анализируемыми газами служили пары аммиака, этилового спирта и угарный газ. Концентрации детектируемых газов менялись от 100 до 500 ppm. В качестве рабочего параметра полупроводниковой плёнки было выбрано удельное сопротивление. Данный параметр с одной стороны поддается достаточно простому и точному измерению, а, с другой стороны, является весьма информативным – даже незначительное изменение концентрации анализируемого газа должно вызывать значительное его изменение. Величина сенсорного сигнала (S) полученных плёнок определялась как отношение удельного сопротивления плёнки в чистом воздухе к удельному сопротивлению плёнки в исследуемой газовой смеси.

Типичная температурная зависимость сенсорного сигнала представлена на рис. [1].

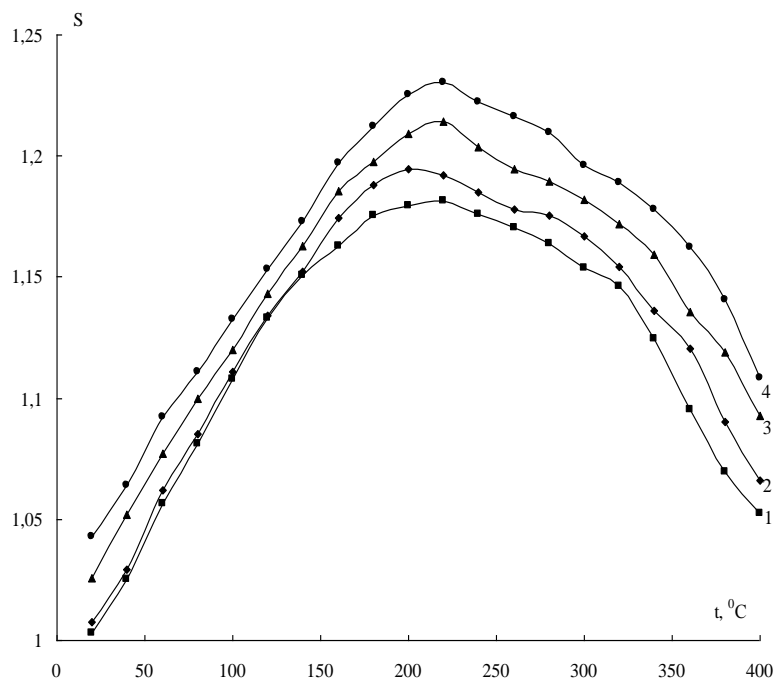


Рис. 1. Температурная зависимость сенсорного сигнала пленок на поверхности InP, полученных под воздействием композиций $V_2O_5 + PbO$, выдержанных в атмосфере, с заданным содержанием NH_3 (1 – 80 % $V_2O_5 + 20$ % PbO , 2 – 60 % $V_2O_5 + 40$ % PbO , 3 – 40 % $V_2O_5 + 60$ % PbO , 4 – 20 % $V_2O_5 + 80$ % PbO)

Обобщая полученные результаты можно установить следующие закономерности: все полученные температурные зависимости сенсорного сигнала носят ярко выраженный экстремальный характер, причем температуры максимумов для различных определяемых газов достаточно разнесены и лежат в интервале от 180 до 260 °C, что говорит о достаточно высокой селективности полученных образцов; в идентичных условиях пленки, полученные под воздействием композиций хемостимуляторов характеризуются более высоким значением сенсорного сигнала, что, по всей видимости, связано с более активным включением хемостимуляторов в растущую на поверхности GaAs и InP оксидную пленку; ярко выраженная зависимость от концентрации исследуемого газа отсутствует, что можно трактовать как насыщение активных центров адсорбции при достаточно высоких концентрациях определяемых газов.

Таким образом, метод хемостимулированного термоокисления полупроводников является приемлемым вариантом экспрессного создания на их поверхности тонких полупроводниковых оксидных пленок, обладающих приемлемыми газочувствительными свойствами.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354_a.
При выполнении работы использовалось оборудование ЦКПО ВГУ.*

Список литературы

1. Миттова И.Я., Пшестанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs. Воронеж : Издательство ВГУ, 2008. 161 с.

УДК: 530.145

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ 1,1,1,2 –
ТЕТРАФТОРАЛКАНО
STUDY OF THE ELECTRON STRUCTURES OF THE 1,1,1,2 –
TETRAFLUOROALCANES**

**Котомкин А.В.¹, Русакова Н.П.¹, Туровцев В.В.², Орлов Ю.Д.¹, Гординская Е.Н.²
Kotomkin A.V.¹, Rusakova N.P.¹, Turovtsev V.V.², Orlov Ju.D.¹, Gordinskaya E.N.²**

¹Тверской государственный университет, Тверь, Россия

²Тверской государственный медицинский университет, Тверь, Россия

e-mail: prospectpobedy@mail.ru

Within the «quantum theory of atoms in molecules» (QTAIM) the electron structures of the 1,1,1,2-fluoroalkanes $CF_3-CHF-(CH_2)_n-CH_3$, where $0 \leq n \leq 7$, were studied, and intramolecular interactions were considered. Series of electronegativity of the functional groups has been made up.

Целью работы явилось исследование электронного строения гомологов ряда $CF_3-CHF-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$. Равновесная геометрия и распределение электронной плотности молекул были получены с помощью программы GAUSSIAN 03 методом B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [1]. Заряды q , энергии E и объемы V «топологических» атомов были вычислены в рамках «квантовой теории атомов в молекулах» QTAIM [2] с использованием программы AIMALL [3]. Исходя из полученной топологии распределения электронной плотности и параметров «эффективных» атомов Ω [2], были выделены «топологические» группы R : CH_2 , CH_3 , CF_3 и CHF . Интегральные электронные характеристики Ω суммированы в параметры групп $q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$. Погрешность расчёта зарядов составила не более 0,001 а.е. (1 а.е. заряда = $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл), энергий – не более 10 кДж/моль, объемов – не более $0,01 \text{ \AA}^3$.

Было показано, что, начиная с $CF_3-CHF-(CH_2)_6-CH_3$, в молекулах гомологического ряда тетрафторалканов появляется «невозмущенная» группа CH_2 ($q(CH_2) \approx 0,003$ а.е.). Таким образом, дальность влияния фрагмента CF_3-CF_2- на электронное строение углеводородной цепи $CF_3-CF_2-(CH_2)_n-CH_3$ составило четыре группы CH_2 . Сравнение величин $q(R)$ позволило построить шкалу электроотрицательностей ряда:

$$\chi(CH_2) < \chi(CH_3) < \chi(CHF) < \chi(CF_3).$$

Анализ электронных характеристик ($q(R)$, $E(R)$ и $V(R)$) молекул ряда $CF_3-CHF-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$ позволил выделить переносимые групповые параметры (Табл.).

Таблица 1

Параметры переносимых групп в молекулах ряда $CF_3-CHF-(CH_2)_n-CH_3$, где $0 \leq n \leq 7$.

	CH_3	CH_2	CHF	CF_3
$q(R)$, а.е.	-0,012	0,003	0,000	-0,150
Энергия $E(R)$, кДж/моль	-104690	-103110	-364110	-887870
$V(R)$, \AA^3	33,06	23,46	28,67	49,32

Работа выполнена в рамках государственного задания № 4.6469.2017/8.9

Список литературы

1. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. at all. Gaussian 03 (Revision E 0,1 SMP), Gaussian Inc., Pittsburgh PA, 2007.
2. Бейдер Р. Атомы в молекулах: Квантовая теория, М.: Мир, 2001, 532 с.
3. AIMAll (Version 11.09.18. Professional), Todd A. Keith, 2010 (<http://aim.tkgristmill.com>)

УДК 519.6, 541.124/128

**СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ССЭ) НА
ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЯХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОТОАНОДАХ ДЛЯ ССЭ
SENSITIZED SOLAR ELEMENTS (SSE) ON ORGANIC DYES AND THE STUDY OF
PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF DYES ON PHOTO-ANODES FOR SSE**

**Кривогина Е.В.¹, Козюхин С.А.¹, Степарук А.С.², Русинов Г.Л.^{2,5}, Иргашев Р.А.^{2,5},
Лазаренко П.И.³, Козик В.В.⁴
Krivogina E.V.¹, Kozyukhin S.A.¹, Steparuk A.S.², Rusinov G.L.^{2,5}, Irgashev R.A.^{2,5},
Lazarenko P.I.³, Kozik V.V.⁴**

¹Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова, Москва, Россия

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург, Россия

³Московский институт электронной техники, Зеленоград, Россия

⁴Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

⁵Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

e-mail: ekaterina3141@mail.ru

The photocatalytic activity of thieno [3,2-*b*] indole based organic metalless dyes adsorbed on a layer of mesoporous titanium dioxide is considered. It is established that active degradation occurs under the action of UV. Solar cells with various dyes were manufactured, their photovoltaic properties were investigated.

Одним из перспективных направлений развития солнечной энергетики является создание солнечных элементов на базе светосенсибилизированных широкозонных полупроводников. Настоящий прорыв в этой области датируется 1991 г., когда в качестве фотоанода (ФА) применили обладающий очень развитой поверхностью мезопористый диоксид титана, сенсибилизированный комплексным соединением рутения [1]. В настоящее время продолжают активные исследования в области создания эффективных материалов для фотоанодов в ССЭ. Одним из перспективных направлений является разработка и использование безметалльных красителей. Такие красители показывают результаты, например КПД, и фил-фактор, сопоставимые с металосодержащими красителями. Но не изученным остается вопрос о фотокаталитических особенностях таких красителей при освещении солнечным светом.

В этой работе были созданы функциональные слои нанокристаллического TiO₂, сенсибилизированные безметалльными красителями, содержащими фрагмент тиено[3,2-*b*]индола, как потенциальные фотоаноды для ячеек Гретцеля. С целью их исследования были зарегистрированы спектры диффузного отражения в видимой области спектра и определены оптические ширины запрещенных зон (ЗЗ). С данными красителями были изготовлены ССЭ. Также, в качестве образца-сравнения был изготовлен ССЭ и с использованием коммерческого рутениевого красителя 535 фирмы Solaronix. Для каждого ССЭ были получены значения КПД, тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и фил-фактор. Измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ) солнечных элементов проводилось при помощи специализированного программно-аппаратного комплекса на основе источника-измерителя Keithley Sourcemeter 2450 при освещении всей площади поверхности ССЭ потоком света (AM1.5, 100 мВт/см², симулятор солнечного излучения Newport 67005). Контроль мощности освещения проводился с помощью детектора Coherent Power Max PM10, подключенного к Field MaxII, а температуры – с помощью платинного тонкопленочного датчика PT1000. Измерения проводились в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения, написанного в среде LabView.

Из красителей были выбраны два образца, для изучения фотокаталитической активности. Каждый из этих красителей был нанесен на три вида паст: паста, изготовленная

в ИОНХ РАН, паста фирмы Solaronix (Ti-Nanoxide D/SP), хранившаяся на воздухе, паста фирмы Solaronix (Ti-Nanoxide HT/SP), хранившаяся в аргоне.

Образцы хранились в различных условиях: на воздухе под УФ ($\lambda=365$ нм); на воздухе в темноте; в аргоновом боксе (glow box) при дневном свете; в аргоновом боксе в темноте. С каждого ФА регистрировались спектры диффузного отражения через некоторые промежутки времени, для того, чтобы проконтролировать поведение красителя, адсорбированного на TiO_2 . По полученным данным получали ширину ЗЗ. Исследование особенности фотокаталитической активности данных красителей показали, что активная деградация фотоанодов происходит при облучении их УФ светом.

Исследование особенности фотокаталитической активности данных красителей показали, что активная деградация фотоанодов происходит при облучении их УФ светом. Согласно полученным данным, фотоаноды, выполненные с использованием красителя 5-((5-(4-(2-этилгексил)-4Н-тиено[3,2-*b*]индол-2-ил)тиофен-2-ил)метил)пиримидин-2,4,6(1Н,3Н,5Н)-трион «обесцветились» уже после 18 часов хранения их на воздухе при воздействии УФ света. Немногим большую стойкость проявил краситель 2-циано-3-(5-(4-(2-этилгексил)-4Н-тиено[3,2-*b*]индол-2-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота, фотоаноды лишились цвета после 48 часов. В остальных случаях никакой зависимости значения ширины запрещенной зоны от условий хранения выявлено не было. Из чего можно сделать вывод, что на фотокаталитическую активность данных красителей влияет воздействие УФ света ($\lambda=365$ нм). Полученные значения КПД сравнимы со значениями, который показали СЭ, собранные с использованием коммерческого красителя 535, что свидетельствует о принципиальной возможности создания ячеек Гретцеля на основе новых красителей, содержащих фрагмент тиено[3,2-*b*]индола для преобразования солнечной энергии. Максимальное значение КПД, было получено на ячейке, которая была изготовлена с использованием красителя 2-циано-3-(5-(4-(пентадецил-4Н-тиено[3,2-*b*]индол-2-ил)тиофен-2-ил)акриловая кислота. Данный результат может быть связан со структурой самого красителя, он имеет длинный алкильных хвост, который способствует специфичной упаковке при адсорбции, что приводит к уменьшению рекомбинации зарядов молекул красителей.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-11037.

Список литературы

1. O'Regan B., Gratzel M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films // Nature. 1991, Vol. 353. P. 737.

УДК 544.653.2+546.98+547.26

КОМПОЗИТНЫЕ ПАЛЛАДИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА COMPOSITE PALLADIUM-POLYMER ELECTROCATALYSTS FOR ETHANOL OXIDATION

Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р.
Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R.

Удмуртский государственный университет, Ижевск, Россия

e-mail: krop@uni.udm.ru

To improve efficiency of direct alcohol fuel cells, development of new anodic catalysts based on noble metals is required. In present study a novel electrode was prepared by incorporating metallic palladium particles into polymeric film (poly(p-phenylenediamine)). Electrochemical oxidation of ethanol onto composite electrodes was studied in detail by using cyclic voltammetry.

Спиртовые топливные элементы, основанные на реакции окисления спиртов (метанола, этанола), являются новыми перспективными химическими источниками тока [1]. Для снижения себестоимости получаемой энергии необходима разработка новых катализаторов анодной реакции, для чего предпринимаются попытки замены (или частичной замены) используемой в настоящее время платины на более дешевые металлы. Известно, что одним из способов получения высокоактивных форм металлов-катализаторов является их включение в электропроводящие полимерные пленки, нанесенные на поверхность твердых электродов. В настоящей работе исследована возможность создания модифицированного электрода на основе металлического палладия в пленке полифенилендиамина и проведена комплексная оценка электрокаталитических свойств полученного электрода в реакции окисления этанола.

Пленка модификатора на поверхности стеклоуглеродного электрода (СУ) была получена путем электрохимической полимеризации (потенциостат Р-30 (Elins)) п-фенилендиамина в растворе H_2SO_4 в режиме циклической развертки потенциала от 0 до +1,2 В (отн. 3,5 М хлорид-серебряного электрода) со скоростью 0,02 В/с (10-50 циклов). По мере циклирования потенциала на поверхности УС электрода происходит образование полимерной электронпроводящей пленки полифенилендиамина (ПФДА) (рис.1).

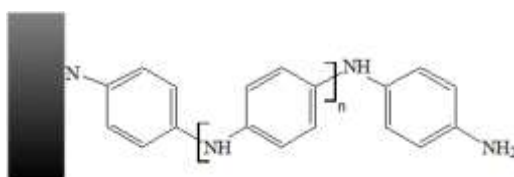


Рис.1 Схема фрагмента СУ/ ПФДА электрода

Осаждение палладия на СУ/ПФДА электроде проводили из солянокислого раствора $PdCl_2$ в потенциостатическом режиме при потенциале -0,1 В (10 мин). Ввиду наличия в составе полимерной пленки сильных электронодонорных центров (-NH-, -NH₂) вероятно первоначально происходит координационное закрепление ионов Pd^{2+} в объеме пленки и далее их восстановление. На вольтамперограмме полученного композитного электрода СУ/ПФДА/ Pd в «водородной области» наблюдаются характерные пики, соответствующие окислению/восстановлению связанных H_2/H^+ . Анодный ток в области +0,4 – +0,6 В и соответствующий ему узкий катодный пик -0,35 В обусловлены окислением/восстановлением металлического палладия, диспергированного в пленке. Частицы палладия, включенные в полимерную пленку, проявляют высокую

электрокаталитическую активность при окислении этанола в щелочной среде (рис.2 а). Добавки этанола в раствор приводят к появлению на анодной развертке пиков, связанных с окислением этанола до уксусного альдегида ($C_2H_5OH + 2OH^- - 2e^- = CH_3COH + 2H_2O$) и далее до уксусной кислоты ($CH_3COH + 2OH^- - 2e^- = CH_3COOH + H_2O$). На катодной развертке в присутствии этанола наблюдается уменьшение тока восстановления Pd^{2+} и появление резких интенсивных пиков окисления адсорбированных промежуточных продуктов (СО и др.).

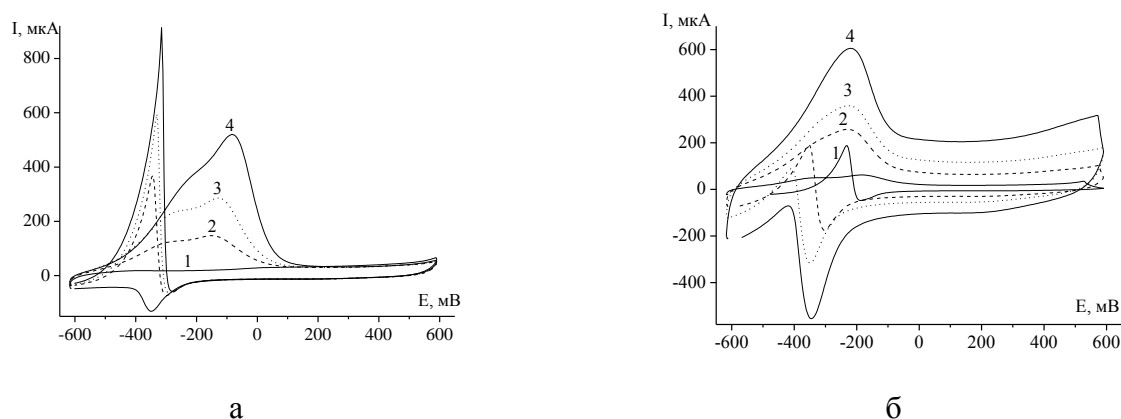


Рис.2. Циклические вольтамперограммы этанола на СУ/ПФДА/Pd электроде в среде 0,1 М NaOH.

а – Содержание этанола (в % по объему): 0 (1); 0,4 (2); 0,8 (3); 1,6 (4) ($V=0,02$ В/с)

б – Скорость развертки потенциала (В/с): 0,01 (1); 0,05 (2); 0,1 (3); 0,2 (4) (содержание этанола 0,2 %).

Ток окисления этанола на СУ/ПФДА/Pd электроде растет с увеличением скорости развертки потенциала (рис.2 б). В изучаемом диапазоне концентраций наблюдается прямо пропорциональная зависимость тока окисления от содержания этанола (рис.3).

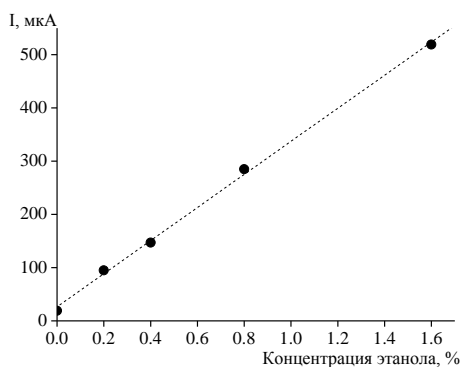


Рис. 3. Зависимость тока окисления этанола от на СУ/ПФДА/Pd электроде от концентрации этанола ($V=0,02$ В/с);

Таким образом, электрокаталитические свойства палладия зависят от способа его нанесения на поверхность электрода. Включение палладия в полимерную пленку приводит к получению его более каталитически активного состояния по сравнению с поликристаллическим металлом (палладиевая чернь). Полученные композитные палладий-полимерные покрытия могут быть перспективными анодными материалами спиртовых топливных элементов.

Список литературы

1. Тарасевич М.Р., Кузов А.В. Топливные элементы прямого окисления спиртов // Альтернативная энергетика и экология. 2010. № 7 (87). С. 86–108.

УДК 541:64

**ПРОЯВЛЕНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ
НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ
MANIFESTATION OF THIXOTROPIC PROPERTIES BY WATER SOLUTIONS OF SOME
POLYSACCHARIDES**

Кулиш Е.И., Чернова В.В., Базунова М.В.

Kulish E.I., Chernova V.V., Bazunova M.V.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

e-mail.ru: polymer-bsu@mail.ru

The rheological properties of aqueous solutions of some polysaccharides, sodium carboxymethylcellulose, sodium salt of succinamide chitosan and chitosan, are analyzed. It is shown that these polymers exhibit thixotropic properties only in the region of semi-diluted solutions.

Известно, что тиксотропией называется явление медленного изменения вязкости или любых реологических свойств, вызванное деформированием материала или отдыхом после снятия внешней нагрузки. Явление тиксотропии имеет большое значение при применении полимерных материалов в промышленности, например при производстве продуктов питания, косметики, фармацевтической продукции, пленочных материалов и т.д. Причиной появления у жидкости тиксотропных свойств в подавляющем большинстве случаев является наличие у нее некой структуры, обусловленной межмолекулярным взаимодействием составляющих ее элементов (например, макромолекул, или частиц суспензии или эмульсии).

Судить о том, что для жидкости характерны тиксотропные свойства можно на основании того факта, что кривые течения (или вязкости), снятые при различной скорости сдвигового деформирования будут различны, поскольку временная предыстория образцов будет разной и время воздействия сдвиговых деформаций на полимерную жидкость будет в этом случае тоже разным. Изменение величины напряжения при изменении скорости деформирования фактически свидетельствует о неравновесности системы, обусловленной тем, что для разрушения (и восстановления) надмолекулярных структуры, имеющиеся в полимерном растворе, требуется время, которое для разных полимеров или для растворов одного полимера, но различной концентрации, будет различным.

В данной работе были проанализированы зависимости напряжения от скорости сдвига в водных растворах некоторых полисахаридов – натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), натриевой соли сукцинамида хитозана и хитозана, изученные при разном времени нахождения системы при фиксированной скорости сдвига. Например, на рисунке 1 представлены кривые течения 3 % растворов КМЦ. В первом случае (рисунок 1 а) скорость сдвига изменялась от 0,1 до 100 с⁻¹ за 20 минут, т.е. в течение 1200 секунд. За это время реометр совершал 30 измерений, следовательно, в каждой точке при фиксированной скорости сдвига система находится в течение 1200/30=40 секунд. Кривая, представленная на рисунке 1 б, снималась в условиях, когда скорость сдвига изменялась от 0,1 до 100 с⁻¹ в течение 300 секунд, т.е. в каждой точке при фиксированной скорости сдвига система находится в течение 300/30=10 секунд.

Анализ рисунка позволяет говорить о том, что при изменении временной предыстории образцов, зависимость напряжения от скорости сдвига для водного раствора КМЦ, сохраняя классический вид, характерный для псевдопластических жидкостей, когда напряжение растет с увеличением скорости сдвига, тем не менее, изменяется. Зависимость кривой течения от времени воздействия сдвиговых деформаций, обусловленные проявлением тиксотропных свойств, проявляется и для других исследуемых нами полимеров.

Поскольку проявление тиксотропных свойств однозначно связано с неравновесностью системы, т.е. с тем, что на разрушение и восстановление надмолекулярной структуры

требует времени, проявление тиксотропных свойств связано с концентрацией. Понятно, что с увеличением концентрации полимера в растворе увеличивается и степень его структурирования.

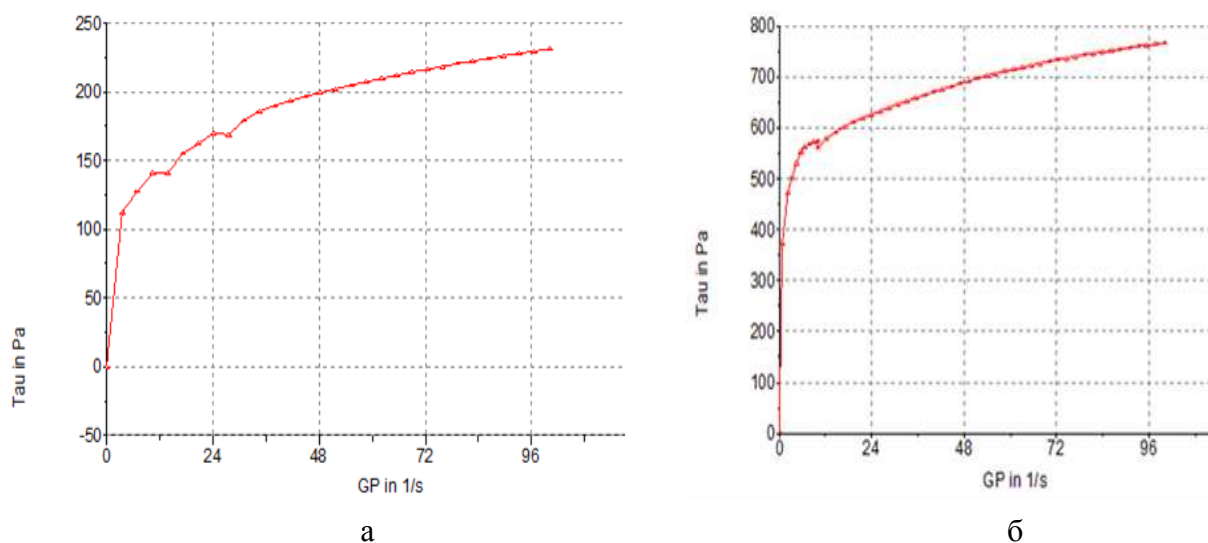


Рис. 1. Зависимость напряжения от скорости сдвига в системе КМЦ-вода, с содержанием полимера 3%. Время нахождения системы при фиксированной скорости сдвига 40 (а) и 10 (б) с

Показано, что если для исследования взят очень разбавленный раствор, то кривая течения фактически не зависит от времени воздействия деформации сдвига. Этот факт свидетельствует о том, что система является тиксостабильной, равновесной. Можно предположить, что в случае разбавленных растворов, надмолекулярные структуры в них практически отсутствуют, а стало быть, не требуется времени на перестройку, что и приводит к тому, что разбавленный раствор проявляет тиксостабильные свойства. В противоположном случае, когда для исследования взят раствор концентрированный, образуется достаточно прочная структура, на перестройку которой требуется время намного большее, чем реализуется в эксперименте. В результате и концентрированный раствор может восприниматься как тиксостабильный, равновесный, для которого практически не проявляется зависимость напряжения от времени воздействия сдвигового деформирования. Только в области промежуточных концентраций, соответствующей области полуразбавленных растворов, где надмолекулярные структуры однозначно образуются и время, требуемое для их разрушения, сопоставимо со временем эксперимента, система ведет себя как тиксотропная.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности проект №4.5032.2017/БЧ.

УДК 667.6

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИННОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ
НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ
INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF A MODIFIED AMINE CURING AGENT ON
RHEOLOGICAL PROPERTIES OF EPOXY COMPOSITIONS**

Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А.

Kurbatov V.G., Pugacheva T.A.

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия

e-mail: kurbatovvg@list.ru

It was shown that the structure of the amine hardener modified with polyaniline affects the rheological properties of epoxy compositions. It is established that the maximum initial viscosity of the composition is observed when using polyethylene polyamine (PEPA) and triethylene tetramine (ТЭТА). It is shown that the content of PANi does not affect the initial rate of increase of viscosity in the case of using PEPA as a hardener.

Введение ПАНи, обладающего достаточно большой молекулярной массой, а также обладающего большим числом центров образования межмолекулярных взаимодействий с большой долей вероятности будет оказывать влияние на процесс структурирования эпоксидных композиций, что в свою очередь влияет на их реологические свойства, определяющие как процесс нанесения на поверхность, так и свойства сформированного полимерного слоя. В ранних работах было показано влияние ПАНи на реологические свойства эпоксидных и акриловых композиций [1, 2]. Однако в зависимости от выбранного отвердителя реологические свойства эпоксидных композиций могут меняться. Таким образом было необходимо исследовать влияние аминного отвердителя, модифицированного ПАНи, на реологические свойства эпоксидных композиций.

Эпоксидные материалы были получены на основе дианового эпоксидного олигомера с содержанием эпоксидных групп 22,5 %. В качестве сшивающего агента, подвергающегося модификации использовались триэтилентетрамин (ТЭТА), полиэтиленполиамин (ПЭПА), 2-метилпентаметил-1,5-диамин (МПМД). Модифицирующей добавкой выступала недопированная эмеральдиновая и пернигранилиновая форма ПАНи. Содержание ПАНи в эпоксидных композициях варьировалось от 0 до 0,75%.

Установлено, что структура аминного отвердителя, подвергавшегося модификации ПАНи существенно влияет на реологические свойства эпоксидных композиций. Показано, что при использовании в качестве отвердителя МПМД начальная вязкость композиции линейно возрастает с увеличением содержания ПАНи (рис. 1).

При использовании ТЭТА и ПЭПА вязкость начальная вязкость композиций начинает возрастать только при достаточно больших содержаниях ПАНи ~0,75%. Это обусловлено тем, что начальная вязкость МПМД значительно меньше вязкости ТЭТА и ПЭПА. Введение в МПМД даже небольшого количества добавки с высокой молекулярной массой в большей степени влияет на вязкости системы. Содержание ПАНи также оказывает влияние и на начальную скорость нарастания вязкости системы (рис. 2).

Показано, что наибольшая начальная скорость нарастания вязкости отмечается для композиций, содержащих в качестве отвердителя ТЭТА и ПЭПА. Это вероятно связано с большей реакционной способностью данных аминных отвердителей. Однако, при использовании в качестве отвердителя ПЭПА, содержание ПАНи практически не оказывает влияние на начальную скорость возрастания вязкости композиции, которая остается на уровне не модифицированной композиции. При использовании ТЭТА и МПМД начальная скорость нарастания вязкости эпоксидных композиций увеличивается в зависимости от содержания ПАНи.

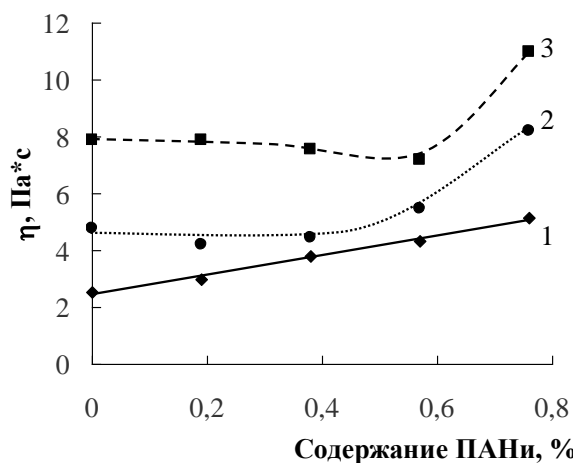


Рис. 1. Зависимость начальной вязкости эпоксидных композиций от содержания ПАНИ: 1 – МПМД; 2 – ТЭТА; 3 – ПЭПА

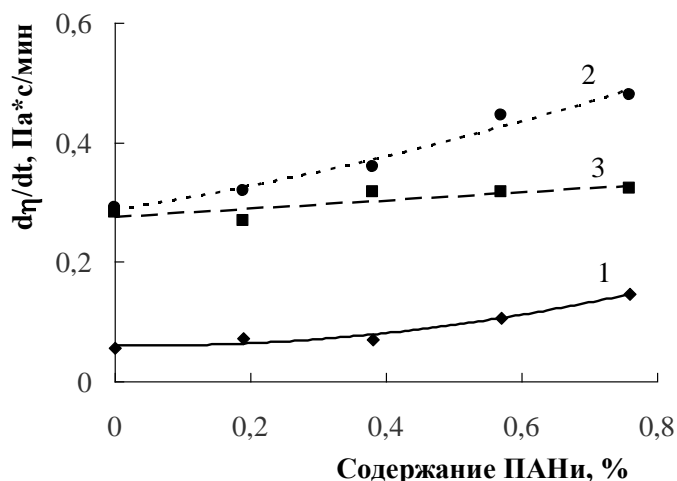


Рис. 2. Зависимость начальной скорости нарастания вязкости эпоксидных композиций от содержания ПАНИ: 1 – МПМД; 2 – ТЭТА; 3 – ПЭПА

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00503 мол «а».

Список литературы

1. Kurbatov V.G., Indeikin E.A. Influence of the polyaniline structure on the properties of epoxy compounds and materials // Russ. J. Appl. Chem. 2015. № 1 (88). P. 138–142.
2. Plesu N., Liescu S., Ilia G., Popa A., Muntean C. Rheology of polyaniline dispersion in acrylic resin // Turk. J. Chem. 2006. № 2 (30). P. 155–163.

УДК 541.61

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ
КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

**THE INVESTIGATION OF FEATURES OF ENZYMATIC DESTRUCTION OF
PROTECTIVE FILM MATERIALS ON THE BASIS OF SODIUM SALT OF
CARBOXYMETHYL CELLULOSE**

**Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Кулиш Е.И., Захаров В.П.
Lazdin R.Yu., Chernova V.V., Kulish E.I., Zakharov V.P.**
Башкирский государственный университет», Уфа, Россия
e-mail: onlyalena@mail.ru

The fact of enzymatic destruction of the sodium salt of carboxymethyl cellulose has been established. It is shown that the introduction of co-solvents in the polymer-water system leads to a decrease in the size of the macromolecular tangle to a decrease in the activity of the enzyme preparation, resulting in a decrease in the process speed.

Широкое применение целлюлозы и ее производных, например, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ), в различных областях медицины обусловлено в первую очередь ее физиологической активностью, а также возможностью получения на ее основе самых разнообразных лекарственных форм и медицинских материалов. Так из КМЦ изготавливают шовные нити, волокна для гемодиализа и гемофильтрации. Кроме того целлюлоза и ее производные активно используют в качестве полимерной проницаемой оболочки при иммобилизации ферментов, для микрокапсулирования низко- и высокомолекулярных лекарственных препаратов, защитных пленочных материалов при лечении кожных заболеваний и ожогов. Неотъемлемой стадией при формировании последних является растворение КМЦ. При этом, использование в процессе растворения различных по термодинамическому качеству растворителей приводит к различному структурообразованию макромолекул в растворе, а следовательно и в формируемом материале. Это позволяет регулировать надмолекулярную, морфологическую и конформационную структуру полимеров в получаемых пленочных материалах, и соответственно и изменять их свойства, например, склонность к ферментативному разложению материалов под действием ферментных сред организма.

Целью настоящей работы стало исследование особенностей ферментативной деструкции натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в системе полимер – растворитель–со-растворитель. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, в качестве со-растворителей – многоатомные спирты (глицерин, этиленгликоль) и этиловый спирт. В качестве модельного ферментного препарата была использована гиалуронидаза. Изучение процесса деструкции осуществляли путем определения концентрации восстанавливающих сахаров.

Установлено, что переход от системы раствор КМЦ – фермент к системе пленка КМЦ – фермент не сопровождается уменьшением степени деструкции, как этого можно было бы ожидать, учитывая уменьшение доступности реагентов для взаимодействия друг с другом при переходе от раствора к твердой фазе. Между тем, при сравнимом количестве фермента, степень накопления восстанавливающих сахаров в пленках КМЦ, больше, нежели в случае проведения ферментативной деструкции в растворах. Подобного рода факты могут быть объяснены как проявление одного из характерных макромолекулярных эффектов в химических реакциях полимеров – эффекта изменения локальных концентраций, т.е. более высокими локальными концентрациями звеньев КМЦ и фермента на границе раздела фаз при использовании пленок, нежели в случае растворов.

Также показано, что наличие со-растворителя в растворе полимера принципиальным образом сказывается на значении скорости и глубины его ферментативной деструкции. В присутствие этанола, этиленгликоля и глицерина скорость и глубина процесса ферментативной деструкции уменьшаются. Причин, приводящих к этому может быть по крайней мере две. Во-первых, введение со-растворителей в систему КМЦ-вода сказывается на конформационно-надмолекулярном состоянии полимера в растворе, а именно приводит к уменьшению размеров макромолекулярного клубка и более раннему формированию сетки зацеплений. Во-вторых, доказано, что введение со-растворителей приводит к уменьшению активности ферментного препарата [таблица 1].

Таблица 1

Общая β -гликозидазная активность гиалуронидазы* в смешанных растворителях, Е/г

Со-растворитель	Соотношение со-растворитель: вода	Общая β -гликозидазная активность,
Глицерин	1:9	47
	2:8	43
	3:7	39
Этиленгликоль	1:9	36
	2:8	33
	3:7	31
этанол	1:9	23
	2:8	20
	3:7	17

*Общая β -гликозидазная активность гиалуронидазы в воде составляла 66 Е/г

Таким образом, на протекание процесса ферментативного разложения пленочных покрытий на основе КМЦ влияет как минимум два фактора: изменение конформационно-надмолекулярного состояния полимера в растворе и уменьшение активности ферментного препарата, в связи с чем, существует принципиальная возможность регулировать скорость и степень разложения пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности проект №4.5032.2017/БЧ.

УДК 539.1.043

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ И ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА-ГЛИКОЛИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА
ION AND PLASMA SURFACE MODIFICATION EFFECT ON PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIAL BASED ON HYDROXYAPATITE AND LACTIDE-GLYCOLIDE COPOLYMER

Лапуть О.А.¹, Зуза Д.А.^{1,2}, Васенина И.В.^{1,2}
Laput O.A.¹, Zuz D.A.^{1,2}, Vasenina I.V.^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

e-mail: olesyalaput@gmail.com

In the present work investigated the effect of ion and plasma treatment on composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer. Surface properties were obtained by investigation of phase state by X-ray analysis, chemical composition by IR-spectroscopy, and contact angle.

В настоящее время является актуальным использование искусственных материалов для реконструкции дефектов костей, идентичных минеральному компоненту костной ткани. Гидроксиапатит (ГА) относится к данному типу материалов, но обладает низкой механической прочностью, которая может быть улучшена путем введения полимерного компонента и получения композиционных материалов на основе ГА и биосовместимых полимеров, таких как полилактид (ПЛ) и полигликолид (ПГ). Биоразлагаемые полимеры – ПЛ и ПГ, а также их сополимер поли (лактид-ко-гликолид), широко применяются в тканевой инженерии в качестве каркасных материалов [1]. СЛГ обладает контролируемой скоростью биодеградации, что, в свою очередь, позволяет влиять на динамику резорбции композита. Гидроксиапатит в матрице СЛГ принимает активное участие в восстановлении кости, выступая подложкой для роста новой костной ткани. Наряду со всеми положительными свойствами матрица СЛГ обладает важным недостатком – «инертность» поверхности, а именно низкую свободную поверхностную энергию. Данная проблема может быть решена путем модификации поверхности с использованием радиационных методов [2,3]. Целью работы является изучение влияния модификации поверхности композиционных материалов на основе сополимера лактида-гликолида и гидроксиапатита низкотемпературной плазмой в потоке аргона и имплантации ионов серебра при варьировании параметров.

Получение композиционных материалов на основе сополимера лактида с гликолидом и гидроксиапатитом 10/90 (СЛГ-ГА), описано в работе [4]. Модификация поверхности полученных материалов производилась с применением генератора атмосферной низкотемпературной плазмы в потоке аргона [5], используя два режима, отличающихся коэффициентом заполнения, длительностью импульса и температурой плазмы, составляющих 10 %, 1 мкс и 30 °С – первый режим и 50 %, 5 мкс, 45 °С – второй режим, соответственно. Имплантацию ионов серебра проводили на экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов и магнитным сепаратором MEVVA-II [6] до достижения экспозиционных доз облучения $1 \cdot 10^{15}$ и $1 \cdot 10^{16}$ ион/см² при ускоряющем напряжении 20 кВ. Химический состав образцов полимерных материалов до и после поверхностной модификации исследовали методом инфракрасной спектроскопии при помощи ИК-спектрометра Nicolet 5700. Определение фазового состава материалов осуществлено методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD 6000. Краевой угол смачивания при контакте с водой, глицерином и этиленгликолем измерялся на приборе EasyDrop, Kruss.

В ИК-спектрах композитов СЛГ-ГА до и после энергетического воздействия

присутствуют полосы характерные для валентных и деформационных колебаний карбонильных, метильных и фосфатных групп. Анализ полученных композитов показал, что в спектрах композитов имеются полосы, характерные как для ПЛ, так и для ГА. В силу того, что массовая доля сополимера невелика, интенсивность полос νCH и νCH_3 крайне мала. Однако изменяется интенсивность ИК-полос, при этом после плазменной обработки (5 мкс) наблюдается увеличение количества связей $-\text{C}=\text{O}$, что свидетельствует о процессах окисления, происходящих в условиях обработки, вследствие накопления нескомпенсированного кислорода на поверхности материала. По результатам РФА для СЛГ-ГА в исходном образце и после поверхностной модификации наблюдаются 6 ярко выраженных пиков, которые указывают на наличие фазы ГА ($2\theta = 25,87^\circ, 28,93^\circ, 31,77^\circ, 32,91^\circ, 39,81^\circ, 46,70^\circ$), соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами [002], [201], [211], [300], [130], [222]. Также наблюдаются пики $2\theta = 16,76^\circ$ и $19,26^\circ$ и $2\theta = 22,20^\circ$, соответствующие кристаллографическим плоскостям с индексами [200], [201]; [011] и характерные для структуры L-изомера полилактида, а также полигликолида, соответственно. По данным ИК-спектроскопии и РФА образцов СЛГ-ГА после поверхностной модификации, не обнаружено смещений или новых полос, а также появления новых рефлексов и смещения дифракционных линий, что свидетельствует об отсутствии новых химических связей между исходными компонентами материала и атомами осажденных веществ и кристаллографической идентичности исходных составляющих. Внедрение ионов серебра приводит к повышению угла при смачивании водой, глицерином, этиленгликолем, при этом в случае с этиленгликолем разница значений между исходным образцом и имплантированным с максимальной дозой составляет почти 20 градусов. В случае с плазменной обработкой, наоборот наблюдается увеличение краевого угла смачивания: со 105° до 20° (вода); со 103° до 38° (глицерин) и с 65° до 20° (этиленгликоль). Уменьшение краевого угла свидетельствует об окислительных процессах, происходящих в поверхностных слоях модифицированных образцов, сопровождающихся образованием полярных связей. Поверхностная энергия образцов увеличивается пропорционально увеличению коэффициента заполнения плазмы, причем рост общей поверхностной энергии сопровождается ростом ее составляющих, преобладающей является полярная компонента.

Таким образом, проведен комплекс исследований по влиянию поверхностной модификации на свойства композиционных материалов СЛГ-ГА. Показано, что энергетическое воздействие влияет на химическое, фазовое состояние поверхности, а также на ее морфологию.

Данное научное исследование выполнено при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список литературы

1. Shen H., Hu X., Yang F., Bei J., Wang S. Combining oxygen plasma treatment with anchorage of cationized gelatin for enhancing cell affinity of poly(lactide-co-glycolide) // *Biomaterials*. 2007. №29 (28). P. 4219–4230.
2. Yotoriyama T., Nakao A., Suzuki Y., Tsukamoto T., Iwaki M. Analysis of cell-adhesion surface induced by ion-beam irradiation into biodegradable polymer // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2006. №1 (242). P. 51–54.
3. Shen H., Hu X., Bei J., Wang S. The immobilization of basic fibroblast growth factor on plasma-treated poly(lactide-co-glycolide) // *Biomaterials*. 2008. №15 (29). P. 2388–2399.
4. Ly'tkina D.N., Berezovskaya A.A., Korotchenko N.M., Kurzina I.A., Kozik V.V. Preparation of composite materials based on hydroxyapatite and lactide and glycolide copolymer // *AIP Conf. Proc.* 2017. № 1 (1899). P. 020015-1–020015-6.
5. Савкин К.П., Бугаев А.С., Визирь А.В., Гушенец В.И., Николаев А.Г., Окс Е.М., Пухова И.В., Фролова В.П., Шандриков М.В., Юшков Г.Ю. Генератор атмосферной плазмы на основе разряда в потоке аргона // *Известия высших учебных заведений: Физика*. 2016. № 9/3. С. 272–275.

6. Brown I.G. The Metal Vapor Vacuum Arc (MEVVA) High Current Ion Source // IEEE Transactions on Nuclear Science. 1985. №5. P. 1723.

УДК 546.824-31, 544.526.5, 544.525.2

СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ SYNTHESIS OF PHOTOCATALYTIC $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ COMPOSITES

Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер И.В.
Lebedeva. I.I., Nechaev A.I., Valtsifer I.V.

Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Пермь, Россия
e-mail: lebedeva.i@itcras.ru

The regularities of the processes are established and the methods for the synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composites from aqueous sols of citric acid modified magnetite and crystalline TiO_2 P25 and under conditions of homogeneous hydrolysis of titanyl sulfate in the presence of magnetite modified with citric acid are developed.

Получение композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, обладающих магнитными и фотокаталитическими свойствами, позволит решить проблему извлечения фотокатализатора из жидкой фазы. Важными моментами синтеза $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ являются получение хорошо окристаллизованного TiO_2 в форме анатаза и сохранение фазы магнетита, а также повышение сродства оксидов друг к другу, что может быть достигнуто путем введения модификаторов или созданием промежуточного пассивного слоя.

В данной работе установлены закономерности процесса и разработана методика синтеза композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ из водных золь магнетита и кристаллического TiO_2 Degussa P25, где в качестве модификатора магнетита применяли лимонную кислоту. Образования смешанных оксидных фаз в композитах после термообработки при $T = 300$ °C не наблюдалось. Текстульные характеристики композитов, рассчитанные из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, $S_{\text{ВЕТ}} = 75$ и 67 м²/г, $V_{\text{tot}} = 0,406$ и $0,492$ см³/г, $D_{\text{ВЛН}} = 9,8$ и $8,5$ нм для Fe:Ti = 1:4 и 1:6 соответственно. Значения E_g ($m = 2$) составили 3,32 и 3,74 эВ для TiO_2 и Fe_3O_4 соответственно и 3,76 и 3,31 эВ для $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ с Fe: Ti = 1:4 и 1:6 соответственно. Экспериментальные константы скорости реакции фоторазложения метилового оранжевого k_{app} , рассчитанные с использованием модели Ленгмюра-Хиншельвуда, составили $1,10 \cdot 10^{-4}$, $0,32 \cdot 10^{-4}$ и $0,23 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹ для TiO_2 P25, композитов $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ с Fe: Ti = 1:6 и 1:4 соответственно.

Методом контролируемого гидролиза получены фотокатализаторы $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ и $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-N}$ со структурой «ядро-оболочка». Формирование оболочки TiO_2 проводили гомогенным гидролизом раствора сульфата титанила в золе стабилизированного лимонной кислотой Fe_3O_4 , с последующим прокаливанием при $T = 300$ °C. При соотношении Fe:Ti = 0,1, были получены образцы в виде мезопористых агломератов сферической формы, $S_{\text{ВЕТ}} = 119$ м²/г, $V_{\text{tot}} = 0,282$ см³/г, $D_{\text{ВЛН}} = 6,5$ нм. Фазовый состав композита соответствовал смеси магнетита и анатаза. Допированный азотом композит $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2\text{-N}$, Fe:Ti = 0,1, показал активность при деструкции метиленового голубого в видимой области $\lambda = 520\text{-}525$ нм, $k_{\text{app}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект номер 18-03-00964-а).

УДК 54-165.2

ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ Ca-La(Bi)-Nb-W(Mo)-O
PHASE FORMATION AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS IN Ca-La(Bi)-Nb-W(Mo)-O SYSTEMS

Левина А.А.¹, Тадевосян Н.О.¹, Буянова Е.С.¹, Петрова С.А.²
 Levina A.A.¹, Tadevosyan N.O.¹, Buyanova E.S.¹, Petrova S.A.²

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
 e-mail: anastasia.levina@urfu.ru

The investigation of phase formation processes in the Ca-La(Bi)-Nb-W(Mo)-O systems, with a ratio of metal components 1:1:1:1 was presented. Solid solutions with general formula ABO_4 based on this systems were prepared. The electroconductivity of the samples was measured by impedance spectroscopy.

Открыт ряд материалов на основе простых и сложных оксидов, представляющих интерес для химии твердого тела, физики конденсированных сред и материаловедения [1, 2]. Некоторые из этих материалов представляют собой соединения типа шеелита с номинальной формулой ABO_4 , где А и В – катионы с большим разнообразием по степени окисления и размеру [3]. Оксиды типа шеелита перспективны для возможного использования в качестве материалов для WLED (светодиод, излучающий белый свет), твердотельных лазеров и ионно-проводящих электрохимических систем (твердотельный оксидный топливный элемент, кислородные датчики и мембраны электрохимических устройств) [4, 5]. Современные исследователи активно изучают твердые растворы и композиционные материалы на основе сложных оксидов ABO_4 , однако осталось еще много неисследованных областей.

Настоящая работа отражает результаты исследования процессов фазообразования в системах Ca-La(Bi)-Nb-Mo-O и Ca-La(Bi)-Nb-W-O с целью установления механизмов формирования, состава и структурных особенностей ранее открытых и новых сложных оксидов и твердых растворов на их основе, а также оценку состава и свойств промежуточных фаз.

Образцы сложных оксидов во всех системах были получены методом твердофазного синтеза с использованием стехиометрических количеств $CaCO_3$, La_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , MoO_3 и WO_3 . Исходные композиции смешивали и нагревали при 500–1000°C в течение 8 часов на каждой из 6 стадий. После каждого нагревания образцы подвергали рентгенофазовому анализу (РФА).

В системах Ca-Bi-Nb-Mo-O и Ca-Bi-Nb-W-O сформировались по две фазы – $CaMO_4$ и $BiNbO_4$, где М = Мо, W. В системах Ca-La-Nb-Mo-O и Ca-La-Nb-W-O кроме $CaMO_4$ и $LaNbO_4$, на разных этапах были обнаружены различные побочные продукты.

Для уточнения областей существования обнаруженных соединений и твердых растворов на их основе синтезированы образцы общего состава $Ca_{1-x}Bi_xWO_{4+\delta}$ ($x = 0,05-0,15$; $\Delta x = 0,05$), $CaW_{1-x}Nb_xO_{4+\delta}$ ($x = 0,05-0,15$; $\Delta x = 0,05$), $LaNb_{1-z}W_zO_{4+\delta}$ ($z = 0,1-0,3$; $\Delta z = 0,05$) и $La_{1-y}Bi_yNbO_{4+\delta}$ ($y = 0,05-0,15$; $\Delta y = 0,05$). Образцы получали методом постадийного, твердофазного синтеза. Конечная температура синтеза составила 1200°C для $LaNb_{1-z}W_zO_{4+\delta}$ и 1000°C для остальных.

Твердые растворы образуются в диапазоне $x = 0,00-0,15$ (тетагональная сингония, пр. гр. 4/m) для $CaW_{1-x}Nb_xO_{4+\delta}$, $z = 0,00-0,15$ (моноклинная сингония, пр. гр. $I2/b$) и $z = 0,20-0,30$ (тетрагональная сингония, пр. гр. $I41/a$) для $LaNb_{1-z}W_zO_{4+\delta}$, $y = 0,00-0,30$ (моноклинная сингония, пр. гр. $I2/b$) и $y = 0,775-1,00$ (триклинная сингония, пр. гр. $P-1$) для $La_{1-y}Bi_yNbO_{4+\delta}$.

Электропроводность образцов как функция от температуры исследована в диапазоне 850–300 °С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Для твердых растворов $\text{CaW}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ наблюдается незначительное повышение проводимости с ростом содержания ниобия относительно CaWO_4 . У составов $\text{Ca}_{1-x}\text{Bi}_x\text{WO}_{4\pm\delta}$ при повышении концентрации висмута проводимость выше, чем у матричного соединения на 1,0–1,2 порядка, за счет присутствия примеси Bi_2WO_6 , который имеет высокую кислородно-ионную проводимость [6]. Максимальные значения проводимости для $\text{La}_{1-y}\text{Bi}_y\text{NbO}_{4\pm\delta}$ соизмеримы со значениями, полученными для тетрагональных фаз $\text{LaNb}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_{4\pm\delta}$, и превышают матричную (LaNbO_4) на 1,0–1,5 порядка. Образцы состава $\text{LaNb}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_{4\pm\delta}$ имеют наибольшие значения электропроводности, которые увеличиваются с содержания W в пределах моноклинной фазы, соответственно, $\text{LaNb}_{0,85}\text{W}_{0,15}\text{O}_{4\pm\delta}$ имеет наибольшее значение электропроводности ($\sigma=3,12 \cdot 10^{-3}$ См/см при $T=800$ °С) [1].

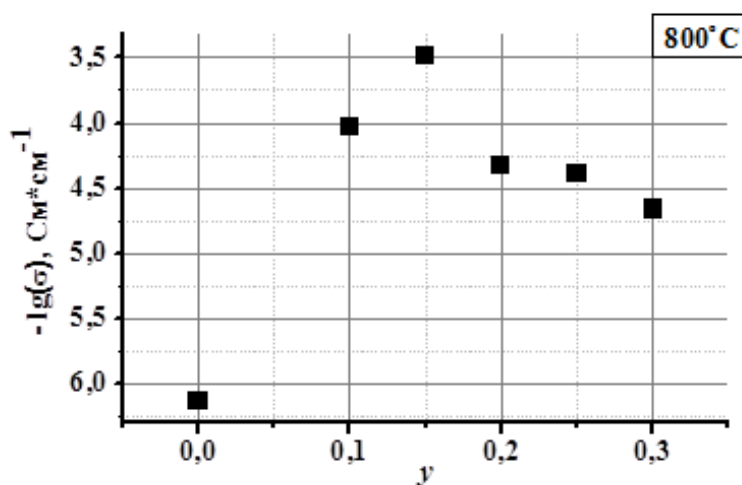


Рис. 1. Концентрационная зависимость электропроводности твердых растворов состава $\text{LaNb}_{1-z}\text{W}_z\text{O}_{4\pm\delta}$

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-33-00921 мол_а.

Список литературы

1. Jacobson A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Mater. 2010. Vol. 22 (3). P. 660–674.
2. Boivin J.C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors // Intern. J. Inorg. Mat. 2001. Vol. 3 (8). P. 1261–1266.
3. Guo, J., Randall C.A., Zhang G., Zhou D., Chen Y., Wang H. Synthesis, structure, and characterization of new low-firing microwave dielectric ceramics: $(\text{Ca}_{1-3x}\text{Bi}_{2x}\text{P}_x)\text{MoO}_4$ // J. Mater. Chem. 2014. Vol. 2 (35). P. 7364–7372.
4. Marques A.P.A., Picon F.C., Melo D.M.A., Pizani P.S., Leite E.R., Varela J.A., Longo E. Effect of the Order and Disorder of BaMoO_4 Powders in Photoluminescent Properties // J. Fluoresc. 2008. Vol. 18. P. 51–59.
5. Uma S., Bliesner R., Sleight A.W. Oxygen ion conductivity in new oxygen deficient phases with scheelite related structures // Solid State Sci. 2002. Vol. 4. P. 329–333.
6. Zheng T., Xu J., Zhang Z., Zeng H. Enhancing the charge separation and migration efficiency of Bi_2WO_6 by hybridizing the P3HT conducting polymer // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 99658–99663.

УДК 544.723.2:661.862.22

**ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ
АЛЮМООКСИДНЫХ ОСУШИТЕЛЕЙ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ИХ
ЩЕЛОЧАМИ**
**CHANGE OF PHYSICO-CHEMICAL AND ADSORPTION PROPERTIES OF ALUMINA
DRIERS WHEN MODIFYING THEIR BASES**

Ливанова А.В., Мешеряков Е.П., Курзина И.А., Магаев О.В.
Livanova A.V., Meshcheryakov E.P., Kurzina I.A., Magaev O.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: truelivanova@mail.ru

The influence of the composition of modified alumina dehumidifiers obtained by centrifugal thermal activation technology when impregnated with alkaline (KOH, NaOH, LiOH) solutions on their physical and chemical properties and the dynamic capacity of water vapor is studied.

Оксид алюминия благодаря своим свойствам может выступать катализатором, осушителем, инертным носителем, структурным материалом в составе металлических композиций, используется при получении керамических резцов, электротехнической керамики, в хроматографии [1-3]. Высокая адсорбционная активность материала и устойчивость к капельной влаге позволяет эффективно применять его для осушки компримированных газов и воздуха. Однако адсорбционная емкость оксида алюминия по воде уступает цеолитам, обычно используемых в качестве основного слоя в адсорберах при глубокой осушке газовых потоков [4]. Поэтому актуальной задачей является повышение его адсорбционной емкости. При применении метода центробежной термической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ) с последующей гидратацией полученного продукта в мягких условиях можно синтезировать адсорбенты-осушители с высокой удельной поверхностью и объемом микропор, что по мнению авторов работы [5] является одной из причин их повышенных адсорбционных показателей.

В этой работе было показано, что пропитка гранул полученного методом ЦТА оксида алюминия (на основе псевдобемита) щелочными растворами натрия или калия приводит к увеличению динамической емкости модифицированных осушителей с содержанием 1,4 или 3 масс. % щелочного металла, при сопоставимых значениях статической емкости. При этом наблюдалось изменение текстурных характеристик: снижение удельной поверхности модифицированных катионами щелочных металлов осушителей, увеличение среднего диаметра пор и прочности гранул. Судя по литературным данным, содержание ионов натрия, либо калия в исследуемых образцах варьировалось только в диапазоне 1,4–4,0 масс. %.

С целью расширения знаний о влиянии содержания щелочных металлов на характеристики получаемых псевдобемитсодержащих адсорбентов был проведен синтез и оценка характеристик адсорбентов, модифицированных катионами калия, натрия или лития при пропитке порошка, либо гранул адсорбента на основе продукта ЦТА гидраргиллита растворами соответствующих щелочей. Для модифицирования порошка и гранул адсорбента на основе оксида алюминия был выбран способ пропитки из избытка раствора (equilibrium deposition filtration) [6]. Содержание ионов натрия и калия в образцах варьировалось от 1,2 до 6,0 масс. % а лития - от 1,3 до 4,1 масс. %.

Полученные экспериментальные данные показали, что модификация порошка или гранулята алюмооксидного адсорбента катионами натрия и калия сопровождается снижением удельной поверхности и суммарного объема пор получаемого адсорбента с ростом содержания в нем модифицирующего катиона. При этом средний диаметр пор и суммарный объем пор, а также механическая прочность гранулята, полученного из порошка исходного адсорбента значительно ниже, чем у образцов, полученных пропиткой гранул.

При пропитке гранул значения механической прочности более высокие и находятся на уровне $4\div 10$ МПа. Для всех модифицированных образцов средний диаметр пор оказался больше, чем для исходного образца. Суммарный объем пор для образцов, полученных при пропитке гранул, оказался выше, чем у исходного образца и снижался с ростом содержания щелочного металла. Пропитка катионами лития даже при низких концентрациях приводит к более резкому снижению удельной поверхности. При удельной поверхности не модифицированного образца $290 \text{ м}^2/\text{г}$ удельная поверхность образца с содержанием 2 масс. % Li составила $202 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность образца с содержанием 2 масс. % Na - $222 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность образца с содержанием 2 масс. % K - $260 \text{ м}^2/\text{г}$.

Механическая прочность модифицированных калием гранул при содержании калия до 4,5 масс. % и натрия до 4,0 масс. % оказалась даже выше, чем у исходного образца. При более высокой концентрации этих катионов механическая прочность образцов падает. Для образцов модифицированных литием наблюдается обратная картина. При низком содержании этого металла прочность модифицированных образцов ниже, чем у исходного. Однако при высоком содержании (4,1 масс. %) прочность возрастает до 10,4 МПа. Динамическая емкость полученных образцов на момент достижения точки росы равной - $40,0 \text{ }^\circ\text{C}$ находилась в диапазоне $1,3\text{--}5,1 \text{ г}/100 \text{ см}^3$, при этом наблюдалась тенденция к ее уменьшению с ростом содержания щелочного металла в адсорбенте. Динамическая емкость исходного образца составляла $4,6 \text{ г}/100 \text{ см}^3$.

Таким образом проведенные эксперименты показали, что получение модифицированного адсорбента с достаточно высоким значением величины удельной поверхности $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой механической прочностью (не ниже 5 МПа), возможно только при содержании щелочных катионов калия до 1,6 масс. % и натрия до 1,2 масс. % при использовании выбранного способа пропитки. Добиться какого-либо существенного увеличения динамической емкости не удалось, что может быть связано с уменьшением удельной поверхности модифицированных образцов.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации. Соглашение № 14.575.21.0139, идентификатор RFMEFI57517X0139.

Список литературы

1. Оксид алюминия: способы получения, применение // Официальный сайт Инжинирингового химико-технологического центра. URL:<http://ect-center.com/blog/alumina-1> (дата обращения: 28.01.2019).
2. Серпионова Е.Н. Промышленная адсорбция газов и паров: учеб. пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов. М. : «Высш.школа», 1969. 416с.
3. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: методическое пособие (Курс лекций). Новосибирск, 2009. 281 с.
4. Аджиев А.Ю., Морева Н.П., Долинская Н.И. Отечественные цеолиты для глубокой осушки газа при производстве сжиженного газа // НефтеГазоХимия. 2015. С. 34–38.
5. Исунова Л.А., Данилова И.Г., Данилевич В.В. и др. Повышение эффективности алюмооксидных осушителей путем щелочного модифицирования // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. Вып. 11. С.1504–1512.
6. Bourikas, K. The Role of the Liquid Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts // Catal. Rev. 2006. Vol. 48. P. 363–444.

УДК 541.64:532.135

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИТУРБУЛЕНТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ
РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ
COMPARATIVE ESTIMATION OF ANTITURBULENT EFFICIENCY OF POLYMER
SOLUTIONS AND SURFACE-ACTIVE SUBSTANCES**

**Манжай В.Н.^{1,2}, Березина Е.М.², Смирнова А.С.², Березина И.А.³
Manzhai V.N.^{1,2}, Berezina E.M.², Smirnova A.S.², Berezina I.A.³**

¹Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия

²Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

³ОГБПОУ Томский колледж гражданского транспорта, Томск, Россия

e-mail: alexaveles@yandex.ru

The comparison of antiturbulent efficiency of high polymer solutions and micellar systems of surface-active substances is made. It is shown that the use of polymers as the drag reduction agents is more preferable.

При растворении полимеров образуются гомогенные растворы, которые обладают некоторыми свойствами коллоидных систем (невысокие скорости диффузии полимерных макромолекул и частиц дисперсной фазы коллоидных систем, а также малые значения осмотического давления и т.д.). Такое подобие свойств объясняется большими размерами полимерных макромолекул и мицелл ($\sim 100 \cdot 10^{-9}$ м) по сравнению с малыми размерами окружающих их молекул ($\sim 1 \cdot 10^{-9}$ м) дисперсионной среды (растворителя).

Ещё одним признаком, который сближает коллоидные частицы с макромолекулами, является способность тех и других снижать гидродинамическое сопротивление. Это явление, называемое эффектом Томса, проявляется в увеличении скорости турбулентного течения полимерных растворов по сравнению со скоростью течения исходных маловязких растворителей. Также установлено, что снижать гидродинамическое сопротивление способны и коллоидные системы, имеющие как водную, так и углеводородную дисперсионную среду.

Эффект Томса в настоящее время применяют для интенсификации перекачки нефти по промышленным трубопроводам, где сейчас в основном используют высокомолекулярные и нефтерастворимые полимеры различной химической природы.

Лабораторное тестирование текучести различных жидкостей (растворителей, полимерных растворов и коллоидных систем) проводили на лабораторном турбулентном реометре [1], который конструктивно подобен капиллярному вискозиметру и позволяет проводить измерения в режимах ламинарного и турбулентного течения. В ходе эксперимента при пропускании жидкости через цилиндрический канал с размерами L и R_w турбулентного реометра измеряли объёмный расход Q и перепад давления ΔP . Значения вязкости, плотности (ρ) и температуры (T) растворов и растворителей известны до начала экспериментов. Были исследованы растворы полиизопрена в бензине (концентрации $C_1 = 100$ г/м³ и $C_2 = 200$ г/м³; молекулярная масса $M_r = 1,1 \cdot 10^6$) и растворы нефтерастворимых поверхностно-активных веществ ($C_1 = 1000$ г/м³ и $C_2 = 2000$ г/м³). В качестве ПАВ использовали соли алюминия высших карбоновых кислот (общей формулы $(AlOH(RCOO)_2)_n$, где $R = (CH_2)_{10-20}$).

После проведения экспериментов на турбореометре по преобразованной формуле Дарси-Вейсбаха $\lambda = 4\pi^2 \cdot R_w^5 \cdot \Delta P / L \cdot \rho \cdot Q^2$ рассчитывали коэффициенты растворителя (λ_s) и полимерного раствора (λ_p), а затем, используя выражение $DR, \% = \frac{\lambda_s - \lambda_p}{\lambda_s} \cdot 100\%$, находили

величину снижения гидродинамического сопротивления ($DR, \%$), которая характеризует энергетический выигрыш при применении противотурбулентных присадок.

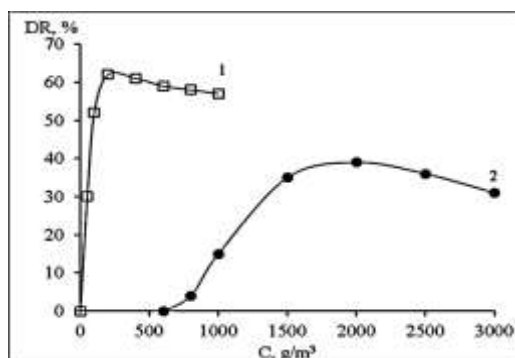


Рис. 1. Зависимость величины эффекта Томса растворов полиизопрена (1) и ПАВ (2) в бензине от концентрации добавок

Как видно из рисунка 1, для достижения эффекта энергосбережения $DR \sim 60\%$ требуется полимер в концентрации $\sim 200 \text{ г/м}^3$, в то время как использование ПАВ в количестве 2000 г/м^3 приводит к энергосбережению лишь на $\sim 40\%$. Представленные на рисунке результаты объясняют причину преимущественного использования в промышленной практике противотурбулентных агентов на полимерной основе. Таким образом, эта причина имеет не только технологическое, но и коммерческое обоснование. Известна также другая эквивалентная формула для расчета величины эффекта Томса $DR, \% = \left[1 - \frac{Q_s^2}{(Q_s + \Delta Q)^2} \right] \cdot 100\%$, в

которую наряду с величиной объёмного расхода чистого растворителя (Q_s) входит также и величина приращения объёмного расхода ($\Delta Q = Q_p - Q_s$), которая является следствием введения в поток противотурбулентной присадки.

В работе [2] предложено уравнение, функционально связывающее приращение объёмного расхода ΔQ с гидродинамическими характеристиками потока и с физико-химическими свойствами раствора полимера $\Delta Q = \pi R_w^2 \cdot \Psi \cdot \frac{\tau_w}{\sqrt{\rho \cdot G}}$. Принципиально

важным является наличие в последнем выражении величины $G \approx kT/V_k$, которая характеризует упругие свойства макромолекулярных клубков, имеющих объёмы V_k . Следовательно, приращение объёмного расхода ΔQ тем больше, чем меньше модули упругости, которые у полимерных клубков имеют энтропийную (вероятностную) природу и величины которых предельно малы и находятся в окрестностях $G \sim 1 \text{ Па}$.

Экспериментально установлено, что в отличие от полимеров гидродинамическое сопротивление способны снижать растворы ПАВ только после достижения ими ККМ, т.е. достаточно концентрированные растворы, в которых уже сформировались крупные мицеллы. В мицеллах молекулы ПАВ дифильной структуры связаны между собой силами межмолекулярного взаимодействия и прочность таких надмолекулярных образований невелика из-за невысокой энергии связи. Но из-за плотного сближения молекул ПАВ в сформированных мицеллах их коэффициент упругости G_{PAV} значительно больше коэффициента упругости клубков полимерных макромолекул ($G_{PAV} \gg G_{POLY}$). Поэтому противотурбулентная эффективность жестких мицелл значительно меньше, чем макромолекулярных клубков с иммобилизованным растворителем. При течении коллоидного раствора образовавшиеся в ней микрофрагменты дисперсной фазы (мицеллы) под действием напряжения сдвига способны деформироваться лишь до некоторого предела, при превышении которого они разрушаются на индивидуальные молекулы ПАВ. Это сопровождается исчезновением у них противотурбулентных свойств.

Список литературы

1. Malkin A.Ya., Nesyn G.V., Manzhay V.N. A method for monitoring polymer reactions in very dilute solutions // Journal of non-newtonian fluid mechanics. 2001. Vol. 97. P. 195–206.
2. Manzhay V.N., Nasibulina Yu.R., Kuchevskaya A.S., Filimoshkin A.G. Physico-chemical concept of drag reduction nature in dilute polymer solutions (the Toms effect) // Chemical engineering and processing: process intensification. 2014. No. 80. P. 38–42.

УДК 661.143

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА
ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА $Y_2O_3:Eu$
INFLUENCE OF HEAT TREATMENT CONDITIONS ON SURFACE PROPERTIES OF
 $Y_2O_3:Eu$ LUMINESCENT MATERIAL**

**Минакова Т.С.¹, Бахметьев В.В.², Лебедев Л.А.², Сычев М.М.²,
Зубов Д.Д.¹, Родионова А.В.¹, Екимова И.А.³
Minakova T.S.¹, Bakhmetyev V.V.², Lebedev L.A.², Sychov M.M.²,
Zubov D.D.¹, Rodionova A.V.¹, Ekimova I.A.³**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия³Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия
e-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

In this work, the samples based on yttrium oxide, doped by europium ions, prepared by self-propagating high temperature synthesis (SHTS) method and industrial method were studied. Dispersion of solid-phase samples, specific surface and porosity of the samples were determined. Morphology and composition of the samples were determined using SEM method. Acid-base surface state of the samples was defined by different methods. Excitation and photoluminescence spectra of the samples were obtained. Comparison of photoluminescence intensity of the samples synthesized by SHTS method and the change nature of the acid-base properties of these samples indicates an increase in the intensity and basicity of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ surface with increasing annealing time.

Одной из распространенных кристаллических матриц люминофоров является кубический оксид иттрия, активированный ионами Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} и т.д. [1]. Наиболее изученным люминофором микронной дисперсности является фосфор $Y_2O_3:Eu^{3+}$ красной области излучения [2]. Замечено, что условия синтеза люминофоров $Y_2O_3:Eu$ могут влиять на интенсивность излучения, испускаемого при люминесценции. Целью данного исследования является изучение морфологических, кислотно-основных и люминесцентных свойств образцов люминофора $Y_2O_3:Eu$, полученных по единой методике (методом СВС) [3], но подвергшихся разному времени отжига. В табл. 1 представлены объекты исследования.

Таблица 1

Состав и условия отжига люминофоров

Состав (% , масс.)	Температура отжига, °С	Длительность отжига, ч
$Y_2O_3:Eu$	Промышленный люминофор	
$Y_2O_3:Eu$ (16 %)	Без отжига	
$Y_2O_3:Eu$ (16 %)	800	2
$Y_2O_3:Eu$ (16 %)	800	4
$Y_2O_3:Eu$ (16 %)	800	6
$Y_2O_3:Eu$ (16 %)	800	8

Промышленный люминофор $Y_2O_3:Eu$ был получен соосаждением гидроксидов из растворов солей иттрия и европия с последующим прокаливанием на воздухе. При прокаливании гидроксиды переходят в оксиды.

Идентификация образцов методом рентгенофазового анализа показало, что образцы соответствуют соединению $Y_2O_3:Eu$, имеют четко выраженную нанокристаллическую структуру кубической сингонии [4].

Удельная поверхность и пористость полученных образцов определялись по низкотемпературной адсорбции азота на приборе «TriStar 3020» с использованием метода БЭТ и уравнения Томсона - Кельвина. Данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Удельная поверхность и пористость образцов

Образец	a_m в ммоль/г	Константа С	$S_{уд(вет)}$, м ² /г (относит. погрешность $\Delta \pm 10\%$)	Суммарный объем пор, см ³ /г	Средний размер пор, нм	Максимальный размер поры
$Y_2O_3:Eu$ (16%) промышленный	0,22	62	21	0,136	25,6	40
$Y_2O_3:Eu$ (16%) без обжига	0,23	50	22	0,145	25,8	45
$Y_2O_3:Eu$ (16%) 2 часа	0,28	141	27	0,148	22,4	23
$Y_2O_3:Eu$ (16%) 4 часа	0,24	114	23	0,131	28,0	28
$Y_2O_3:Eu$ (16%) 6 часов	0,24	142	23	0,128	31,4	31
$Y_2O_3:Eu$ (16%) 8 часов	0,23	56	22	0,157	28,8	37

При исследовании кислотно-основных свойств поверхности исследованных нами образцов люминофоров использовали метод рН-метрии (кинетический вариант) и индикаторный метод [5]. Спектрально-люминесцентные свойства люминофоров исследовали в исходном состоянии (порошке), помещая вещества в кварцевую кювету толщиной 0,01 см. Спектры возбуждения (E_x) и спектры фотолюминесценции (E_m) образцов измеряли на спектрофлуориметре CM 2203 (Solar, Беларусь). Спектры фотолюминесценции синтезированных образцов смещены в коротковолновую область по сравнению со спектром промышленного образца. Сравнение интенсивности фотолюминесценции образцов, синтезированных методом СВС, и характер изменения кислотно-основных свойств этих образцов (табл. 3) указывает на увеличение интенсивности и повышение основности поверхности с увеличением времени отжига.

Таблица 3

Сравнительная таблица максимальных интенсивностей испускания и кислотно-основных параметров ($pH_{инс}$ и относительного содержания основных и кислотных центров) для исследуемых образцов люминофора $Y_2O_3:Eu$

Образец	I, отн. единиц $\Lambda=616$ нм	pH	$\frac{q_{pKa}^{10,5}}{q_{pKa}^{3,46}}$
$Y_2O_3:Eu$ (без отжига)	643	7,4	1,0
$Y_2O_3:Eu$ (2 часа отжиг)	1546	7,6	0,5
$Y_2O_3:Eu$ (4 часа отжиг)	1735	7,4	1,1
$Y_2O_3:Eu$ (6 часов отжиг)	1657	7,6	1,4
$Y_2O_3:Eu$ (8 часа отжиг)	1984	7,8	2,5

Список литературы

1. Anh T.K., Benalloul P., Barthou C., thiKieu L.G., Vu N., Minh L.Q. Luminescence, energy transfer, and upconversion mechanisms of Y_2O_3 nanomaterials doped with Eu^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} and Yb^{3+} Ions // J. Nanomaterials.

2007. Article ID 48247.

2. *Hyoung Sun Yoo, Ho Seong Jang, Won Bin Im, Jong Hyuk Kang, and Duk Young Jeon.* Particle size control of a monodisperse spherical $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ phosphor and its photoluminescence properties. // *J. Mater. Res.* 2007. Vol. 22. № 7. P. 2017–2024.
3. *Пермин Д.А.* Получение особо чистых нанопорошков оксида иттрия методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза: дис. ... канд.хим. наук. М. : 2011. 101с.
4. *Bakhtemyev V.V., Lebedev L.A., Vlasenko A.B., Bogdanov S.P., Sovestnov A.E., Minakova T.S., Minakova L.Yu., Sychov M.M.* Luminescent Materials on the Basis of Yttrium Oxide and Yttrium Aluminum Garnet Used for Photodynamic Therapy // *Key Engineering Materials.* 2015. Vol. 670. P. 232–238.
5. *Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А.* Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург : Химиздат. 2016. 276 с.

УДК 544.723.2

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$
РАЗНОГО СОСТАВА И НАНОДИСПЕРСНОГО ФТОРИДА $\text{Sr}_{0,955}\text{Yb}_{0,02}\text{Er}_{0,025}\text{F}_{2,045}$
PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF DIFFERENT COMPOSITION BINARY
FLUORIDES $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ AND NANODISPERSED FLUORIDE $\text{Sr}_{0,955}\text{Yb}_{0,02}\text{Er}_{0,025}\text{F}_{2,045}$**

**Минакова Т.С.¹, Кельман М.В.¹, Козик В.В.¹, Екимова И.А.²,
Федоров П.П.³, Кузнецов С.В.³**

Minakova T.S.¹, Kelman M.V.¹, Kosik V.V.¹, Ekimova I.A.², Fedorov P.P.³, Kuznetsov S.V.³

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

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

e-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

In this work, physical and chemical properties of calcium and strontium binary fluorides of different composition and nanodispersed fluoride $\text{Sr}_{0,955}\text{Yb}_{0,02}\text{Er}_{0,025}\text{F}_{2,045}$ were studied. Complex fluorides were identified by X-ray phase and X-ray fluorescence analyzes methods, as well as IR-spectroscopy method. It was shown that investigated samples $\text{CaF}_2\text{-SrF}_2$ were large-mesoporous, differ in dispersion, and characterized by specific surface from 16 to 26 m^2/g . The results of pH-metric study and indicator method indicated acidic surface nature of binary fluorides. Acid-base state of nonporous SrF_2 sample, doped by rare earth elements, were close to neutral. Investigation of toxicity was conducted on *Daphnia magna* culture, as a result of placing the individuals in the solution. Comparative characteristic of researched objects was conducted.

Фториды щелочноземельных металлов находят все большее применение в науке и технике. Интерес к фторидам ЩЗМ возрастает благодаря их multifunctionality. Самой широкой областью применения является оптическая промышленность, в которой используют фториды магния, кальция, стронция и бария. Низкие показатели преломления, благоприятные теплофизические и механические характеристики, прозрачность в широком диапазоне – все это делает их материалами уникальными в своем роде для оптической керамики [1].

За последние десятилетия появилось много литературы, где изучены и описаны фториды магния, кальция, стронция и бария, но очень мало информации о том, какие физико-химические свойства имеют твердые растворы вышеупомянутых фторидов [2, 3].

В данной работе изучены физические и химические свойства бинарных фторидов кальция и стронция разного состава (табл. 1) и нанодисперсного фторида $\text{Sr}_{0,955}\text{Yb}_{0,02}\text{Er}_{0,025}\text{F}_{2,045}$. Образцы для исследований были предоставлены Федеральным государственным бюджетным учреждением науки, институтом общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (ИОФ РАН).

Состав бинарных фторидов

№	Концентрация компонентов в смеси, % масс		Наименование образца
	CaF ₂	SrF ₂	
1	70	30	F591
2	50	50	F592
3	30	70	F593
4	30	70	F593 сушка

Исследования кристаллической структуры проводились на 48-детекторном суперпозиционном нейтронном дифрактометре, установленном на пучке № 9 реактора ВВР-М ПИЯФ РАН (длины волн $\lambda_1=1,752\text{ \AA}$, $\lambda_2 = 0,876\text{ \AA}$, отношение интенсивностей $I(\lambda_2)/I(\lambda_1) = 0,003$). Обработка результатов проводилась методом Ритвельда и при помощи программного комплекса полнопрофильного анализа FullProfSuite. Исследовалась кристаллическая структура образцов бинарных фторидов и нанодисперсного SrF₂ допированного РЗЭ.

Исследование элементного состава порошков на основе фторида кальция и фторида стронция проводили рентгенофлуоресцентным методом с применением рентгенофлуоресцентного кристалл-дифракционного сканирующего спектрометра “Спектроскан МАКС – GV”.

В работе изображения микроструктуры образцов получали с использованием растрового электронного микроскопа Hitachi TM-1000.

Поверхность полученных образцов исследовали с применением метода ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием в области 400–4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹ на приборе Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific. Материалы были исследованы методом диффузного отражения, при этом готовилась смесь состава: 95 % KBr и 5 % исследуемого материала. Полученные данные обработаны с использованием программного обеспечения OMNIC.

Для исследования фторида стронция, допированного РЗЭ (иттербий и эрбий), использовался метод люминесцентной спектроскопии. Спектры возбуждения и испускания снимались с помощью спектрофлуориметра CM 2203.

Кислотно-основные свойства изучали методами рН-метрии и адсорбцией индикаторов из водных сред [4.5].

Методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализов, а так же методом ИК-спектроскопии проведена идентификация объектов исследования сложных фторидов кальция и стронция и образца SrF₂, допированного редкоземельными элементами. Показано, что исследуемые образцы CaF₂-SrF₂ отличаются дисперсностью, характеризуются удельной поверхностью от 16 до 26 м²/г и являются крупно-мезопористыми образцами.

Результаты рН-метрического исследования и индикаторного метода показали, что кислотно-основное состояние поверхности бинарных фторидов кальция и стронция имеет кислотный характер (рН_{нис}=3,5–3,8), а высокотемпературная сушка (400 °С) повышает рН_{нис} до значения 5,1.

Образец SrF₂, допированный редкоземельными элементами, имеет удельную поверхность меньше 1 м²/г, непористый, резко различается размерами частиц. Кислотно-основное состояние поверхности близкое к нейтральному.

SrF₂, легированный парой активирующих анионов Yb³⁺-Er³⁺, дает спектр люминесценции, лежащий в видимой области с двумя максимумами, соответствующими зеленой и красной областям спектра (554 и 660 нм), в отличие от иттербия и эрбия, люминесцирующих в далекой ИК- области.

Исследование токсичности проводилось на культуре Daphnia magna, в результате помещения особей в раствор образцов. В течение недели наблюдалась тенденция жизни

дафний в данных суспензиях. Усиление токсического действия исследуемых образцов фторидов наблюдается в ряду F592 < F593 сушка < F869 < F591 < F593.

Список литературы

1. Минакова Т.С., Екимова И.А. Фториды и оксиды щелочноземельных металлов и магния. – Томск : Издательский Дом Томского государственного университета, 2014. 148 с.
2. Федоров П.П., Кузнецов С.В., Маякова М.Н. Синтез бинарных фторидов методом соосаждения из водных растворов // Журнал неорганической химии. 2011. Том 56. № 10. С. 1604–1610.
3. Кузнецов С.В., Осико В.В., Ткаченко Е.А., Федоров П.П. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе // Успехи химии. 2006. Том 75. В. 12. С. 1193–1211.
4. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел.: учеб. пособие. – Томск : Издательство Томского государственного университета, 2007. 284 с.
5. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург : Химиздат. 2016. 276 с.

УДК 661.143 535.372

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ NaBaPO₄, АКТИВИРОВАННОГО ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ PHYSICO-CHEMICAL AND LUMINESCENT PROPERTIES OF NaBaPO₄ COMPOUND, ACTIVATED BY DIVALENT EUROPEAN IONS

**Минакова Т.С.¹, Бахметьев В.В.², Малыгин В.В.², Родионова А.В.¹,
Зятиков И.А.¹, Екимова И.А.³
Minakova T.S.¹, Bakhmetyev V.V.², Malygin V.V.², Rodionova A.V.¹,
Zyatikov I.A.¹, Ekimova I.A.³**

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

e-mail: tminakova@mail.tomsknet.ru

There is an increased interest to the compounds of the ABPO₄ type, activated by europium, where A and B are mono- and divalent cations, because of their luminescent properties. In this paper NaBaPO₄:Eu²⁺ phosphors with different europium content were synthesized by SHS method. It is shown that phosphor surface becomes less alkaline (pH_{iss} changes in the interval 10,7–9,5) with an increase in the concentration of an introduced activator (3–15%). Two bands with maxima wavelength of approximately 440 and 465 nm are observed in the luminescent spectra (the positions of maxima differ somewhat in different spectra). It is found the presence of two luminescence sites for NaBaPO₄ series of phosphors, which are Eu²⁺ ions in the NaBaPO₄ crystal lattice in positions with coordination numbers 10 and 12. The relationship between acid-base and luminescent properties of the investigated phosphor samples is traced.

Соединения ABPO₄ (где А и В одно- и двухвалентные катионы, соответственно) стали важными оптическими материалами из-за превосходной термической и гидролитической стабильности. Тетраэдрическая жесткая трехмерная матрица люминофора считается идеальной для стабилизации заряда. Благодаря кристаллографическим особенностям катионного окружения, широко ведутся исследования, направленные на изучение люминесцентных свойств фосфатов данного семейства, легированных редкоземельными элементами (РЗЭ).

В последнее время все больший интерес к исследованиям новых люминесцентных материалов приобретают ортофосфаты ABPO₄, легированные двухвалентным европием.

ABPO₄ ортофосфаты могут кристаллизоваться с различными типами структуры, в зависимости от размера обоих катионов А и В [1]. К этой серии относится люминофор NaBaPO₄:Eu²⁺, обладающий эффективной люминесценцией в синей области при возбуждении как ультрафиолетом, так и рентгеновским излучением.

Такие люминофоры могут быть использованы как в качестве компонента белых светодиодов, так и в медицине в составе фармакологических препаратов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний. Натрий содержащие фосфаты вида NaBa(II)PO₄ кристаллизуются в нескольких структурных типах. Основными факторами, определяющими кристаллизацию в определенном структурном типе, являются радиус катиона Ba²⁺ и его способность к октаэдрической или тетраэдрической координации, катионы натрия Na⁺ в этих соединениях занимают, в основном, шести- и девятикоординированные позиции [2]. Особенность структуры NaBaPO₄ заключается в том, что вакансия занимает катионами Na⁺ и Ba²⁺ попеременно. Таким образом, в структуре люминофора NaBaPO₄ катион бария может занять две разные вакансии с координационными числами 12 и 10.

Одной из отличительных особенностей иона европия, как активатора, является наличие у него двухвалентных состояний Eu²⁺, для которых характерна более высокая интенсивность и квантовый выход люминесценции, по сравнению с трехвалентным состоянием [3]. Полосы свечения Eu²⁺ обусловлены переходами между 4f⁶5d¹ и 4f⁷ электронными состояниями. Согласно правилам отбора, такие переходы являются разрешенными. Полосы люминесценции Eu²⁺ расположены в области ~ 400 нм.

В качестве объектов исследования были использованы люминофоры NaBaPO₄:Eu²⁺, с различной концентрацией активатора, полученные с помощью высокотемпературной твердотельной реакции. После СВС для восстановления трехвалентного европия до двухвалентного состояния, все образцы прошли отжиг в восстановительной атмосфере (5 % водорода + 95 % азота). Исходными соединениями были Na₂CO₃, BaCO₃, NH₄H₂PO₄, и Eu₂O₃ высокой чистоты. Концентрация европия, вводимая в исходные растворы, составляла 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 %.

Идентификация полученных соединений проводилась методом рентгенофазового анализа. При этом использовался рентгеновский дифрактометр RINT 2200 (Rigaku, Япония), фазовый состав всех образцов соответствует NaBaPO₄. Электронно-микроскопические исследования образцов люминофоров проводили методом сканирующей (растровой) электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi TM3000. Анализ микрофотографий поверхности люминофоров NaBaPO₄:Eu²⁺ показывает, что все синтезированные люминофоры имеют полидисперсный характер, состоят из мелких однородно, хорошо различимых частиц от 1 мкм до 4 мкм, и частиц, сросшихся в крупные агрегаты. Средний эквивалентный диаметр частиц люминофора составляет 9 мкм.

Оценка параметров пористой структуры и удельной поверхности синтезированных люминофоров проводилась методом БЭТ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора TriStar 3020 Micrometrics (США). Значения удельной поверхности синтезированных образцов лежат в интервале 0,2–0,7 м²/г.

Кислотно-основные свойства полученных образцов люминофора NaBaPO₄:Eu²⁺ исследовались методами кинетической рН метрии и индикаторным методом [4]. Значения рН_{ис} в зависимости от концентрации активатора лежат в пределах 10,0–10,7 ед. рН. Резкое увеличение рН суспензии в первые 10 секунд свидетельствуют о наличии сильных основных центров на поверхности люминофоров. Результаты индикаторного метода для NaBaPO₄:Eu²⁺ указывают на присутствие основных центров Бренстеда и основных центров Льюиса в большем количестве, чем кислотных центров. Эти данные находятся в соответствии с данными рН-метрии.

С целью сравнения кислотных и люминесцентных свойств исследуемых образцов люминофоров были сняты спектры фотолюминесценции на спектрофлуориметре СМ-2203 (фирма SOLAR, Беларусь) при возбуждении длинами волн 265, 313 и 335 нм. На спектрах наблюдаются два максимума, приходящиеся на 440 и 465 нм. Полосу излучения 440 нм (Eu^{2+}) можно отнести к ионам европия, замещающим ионы бария в координации 12, а полосу 465 нм – к ионам Eu^{2+} , замещающим 10-кратно координированные центры Ba^{2+} в решетке NaBaPO_4 .

Список литературы

1. Sun. J. Luminescent properties and energy transfer of Ce^{3+} , Tb^{3+} Co-Doped NaBaPO_4 Phosphor // Journal of The Electrochemical Society. 2011. Vol. 158. № 11. P. J368–J371.
2. Suyin Zhang [*e.t.c.*] The Luminescence Characterization and Thermal Stability of Eu^{2+} Ions-Doped NaBaPO_4 Phosphor // J. Am. Ceram. Soc. 2011. № 9. P. 2987–2992.
3. Terraschke H., Wickleder C. UV, Blue, Green, Yellow, Red, and Small: Newest Developments on Eu^{2+} -Doped Nanophosphors // Chemical reviews. 2015. Т. 115. №. 20. P. 11352–11378.
4. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слижов Ю.Г., Шилова О.А. Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов. Санкт-Петербург : Химиздат. 2016. 276 с.

УДК 519.6, 541.124/128

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМОДУЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrC, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА PRODUCING HETEROMODULUS COMPOSITE MATERIALS BASE ON ZrC, STRUCTURE AND PROPERTIES

Мировой Ю.А.^{1,2}, Бурлаченко А.Г.², Буякова С.П.^{1,2}
Mirovoy Yu. A.^{1,2}, Burlachenko A. G.², Buyakova S.P.^{1,2}

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения

Российской академии наук, Томск, Россия

e-mail: y.a.mirovoy@mail.com

High melting point, oxidation stability, high chemical resistance, satisfactory thermal conductivity make zirconium carbide a very promising material for various applications – rocket engineering, power engineering, Metalworking. However, excessive fragility of ZrC ($K_{IC} = 3\text{-}4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), and, as a result, uncontrolled development of damage is a significant obstacle to its use.

В данной работе приведены результаты исследований влияния добавки свободного углерода на вязкость разрушения ZrC . Композиты ZrC/C относятся к классу гетеромодульных материалов, поскольку компоненты существенно отличаются по величине модуля упругости [1-2].

На рентгенограммах порошков присутствуют исключительно пики ГЦК ZrC , сторонних примесей не обнаружено. Величина области когерентного рассеяния (ОКР) составляет 35 нм при величине микроискажений ($\langle\epsilon\rangle$) $2,3 \times 10^{-3}$. Параметр кристаллической ГЦК решетки ZrC равен 4,694 Å, что близко для стехиометрического состава [3-5].

Добавление углерода оказало неоднозначное влияние на уплотнение ZrC при горячем прессовании. Так, пористость в композитах ZrC/C с содержанием свободного углерода 1 и 3 об. %, пористость составляла 5 ± 4 %. Добавка углерода в ZrC более 3 об. %, напротив, способствовала увеличению пористости. В гетеромодульных композитах ZrC/C с

содержанием свободного углерода 5 и 10 об. % пористость была чуть меньше, чем в образцах керамики ZrC, 8 ± 4 %. В образцах композитов ZrC/C с содержанием свободного углерода 15 об. % пористость составила 18 ± 4 %.

Полученные результаты по уплотнению в процессе получения гетеромодульных композитов ZrC/C методом горячего прессования свидетельствуют о двояком влиянии свободного углерода на спекаемость ZrC. Положительное влияние малого количества свободного углерода на уплотнение ZrC связано с удалением адсорбированного на частицах порошка кислорода. Увеличение пористости в гетеромодульных композитах ZrC/C с добавкой углерода более 3 об. % вероятно связано с уменьшением интенсивности диффузионного массопереноса за счёт заполнения углеродных вакансий.

Увеличение содержания углерода от 1 до 15 об. % сопровождалось уменьшением твёрдости и модуля упругости. Значение твердости по Виккерсу H_v уменьшилось от 15 ± 2 до 5 ± 1 ГПа, а модуль упругости композитов с увеличением свободного углерода уменьшился от 330 ± 30 до 200 ± 10 ГПа. Расчёт критического коэффициента интенсивности напряжений K_{IC} по длине трещины от индентора Виккерса по формуле Ниихара [6] показал, что добавка свободного углерода в ZrC обеспечила увеличение вязкости разрушения. Так, K_{IC} образцов керамики ZrC составил $4,3 \pm 0,2$ МПа \cdot м $^{1/2}$, а вязкость образцов гетеромодульных композитов ZrC/C с содержанием свободного углерода 3 об. % составила $7 \pm 0,5$ МПа \cdot м $^{1/2}$. Вязкость разрушения композита с содержанием свободного углерода 15 об. % была самой малой составляла $5 \pm 0,3$ МПа \cdot м $^{1/2}$, что однако больше, чем величина K_{IC} для ZrC без добавки углерода. Вязкость разрушения полученных в данной работе гетеромодульных композитов ZrC/C сопоставима с вязкостью разрушения металломатричных композитов, содержащих ZrC и в ряде случаев превышает значения K_{IC} полифазных керамических композитов с карбидом циркония.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований, проекта III.23.2.3.

Список литературы

1. *Simonenko E. P. et al.* Promising ultra-high-temperature ceramic materials for aerospace applications // Russian journal of inorganic chemistry. 2013. Т. 58. №. 14. С. 1669–1693.
2. *Sciti D., Guicciardi S., Nygren M.* Spark plasma sintering and mechanical behaviour of ZrC-based composites // Scripta Materialia. 2008. Т. 59. №. 6. С. 638–641.
3. *Min-Haga E., Scott W. D.* Sintering and mechanical properties of ZrC-ZrO₂ composites // Journal of materials science. 1988. Т. 23. №. 8. С. 2865–2870.
4. *Schönfeld K., Martin H. P., Michaelis A.* Pressureless sintering of ZrC with variable stoichiometry // Journal of Advanced Ceramics. 2017. Т. 6. №. 2. С. 165–175.
5. *Li J. et al.* Densification and characterization of hot-pressed ZrC-based composite doped with Nb and CNT // Materials & Design. 2016. Т. 104. С. 43–50.
6. *Niihara K., Morena R., Hasselman D. P. H.* Evaluation of K_{IC} of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios // Journal of materials science letters. 1982. Т. 1. №. 1. С. 13–16.

УДК 539.23

**СЛОЖНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ХЕМОСТИМУЛЯТОРЫ И
МОДИФИКАТОРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ InP
COMPLEX INORGANIC COMPOUNDS AS A CHEMOSTIMULATORS AND
MODIFIERS OF InP THERMAL OXIDATION**

Миттова И.Я., Томина Е.В., Сладкопеев Б.В.

Mittova I.Ya., Tomina E.V., Sladkoptsev B.V.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: dp-kmins@yandex.ru

It was established that with the introduction of $Mn_3(PO_4)_2$ and $BiPO_4$ through the gas phase, as well as $Bi_2(SO_4)_3$, the transit mechanism of InP oxidation with a pronounced chemostimulating effect is implemented. $Mn_3(PO_4)_2$, introduced through the gas phase, turned out to be the most effective.

Хемостимулированный синтез наноразмерных полупроводниковых и диэлектрических пленок на InP в зависимости от физико-химической природы хемостимулирующего агента, способа и метода его введения в систему обеспечивает возрастание скорости процесса по сравнению с собственным оксидированием от 1,3 до 230 раз [1]. Использование же модификаторов внутренней границы раздела гетероструктур и самих пленок совместно с хемостимуляторами позволяет улучшать свойства пленок, предотвращать испарение летучего компонента и обеспечивает (в случае нанесения на поверхность полупроводника) создание поверхностных комплексов, «программирующих» скорость роста, наноструктуру и свойства термических оксидных пленок уже в процессе их зарождения, до стадии регулярного роста.

Сложные соединения, такие как фосфаты и сульфаты p- и d-металлов, могут выступать в качестве эффективных модификаторов пленок, формируемых термическим оксидированием InP, поскольку помимо модифицирующего воздействия фосфат- и сульфат-анионов, катионообразователь этих сложных соединений одновременно оказывает хемостимулирующее воздействие на процесс термооксидирования, что приводит к увеличению скорости роста пленок.

Установлено, что при введении $Mn_3(PO_4)_2$ и $BiPO_4$, а также $Bi_2(SO_4)_3$ через газовую фазу реализуется транзитный механизм оксидирования InP с выраженным хемостимулирующим эффектом, о чем свидетельствуют величины ЭЭА, n_{cp} , динамика изменения относительного прироста толщины пленок (табл. 1).

Таблица 1

Кинетические параметры уравнения $d=k^n t^n$ для процесса оксидирования InP под воздействием хемостимуляторов-модификаторов, вводимых через газовую фазу

Модификатор	Температурный интервал оксидирования, °C	$n_{cp} \pm \Delta n$, $nm^{1/n} \text{ мин}^{-1}$	ЭЭА, кДж/моль	Максимальное относительное увеличение толщины пленок, %
$Mn_3(PO_4)_2$	450–550	$0,044 \pm 0,008$	144	80
$BiPO_4$	475–550	$0,22 \pm 0,01$	188	70
$Bi_2(SO_4)_3$	450–550	$0,31 \pm 0,04$	187	65
InP (эталон)	475–575	$0,48 \pm 0,02$	273	–

Хемостимулирующее и модифицирующее (за счет непосредственного встраивания фосфатных группировок в пленку) действие фосфатов марганца и висмута приводит к интенсивному формированию фосфатного каркаса синтезируемых пленок (РФА и ИКС). Анализ данных РФА и ИКС позволяет утверждать, что с возрастанием температуры

окисления содержание и разнообразие фосфатов в формирующихся пленках увеличивается. В наибольшей степени заметно воздействие модификатора $Mn_3(PO_4)_2$, поскольку в синтезируемых пленках помимо фосфатов и метафосфатов фиксируются и пирофосфаты марганца. Активное образование фосфатов индия, марганца, висмута также указывает на устранение проблемы потери летучих компонентов из пленок (таких, как P_2O_5) путем связывания в более сложные соединения.

Использование фосфата марганца в качестве хемостимулятора-модификатора приводит к заметному улучшению электрофизических свойств пленок (удельное сопротивление $\approx 10^9$ Ом·см), поскольку собственный оксид на InP обладает омической проводимостью. Сульфат висмута $Bi_2(SO_4)_3$ как хемостимулятор-модификатор наиболее эффективен в диапазоне температур от 500 °С до 550 °С. Это объясняется ступенчатым разложением $Bi_2(SO_4)_3$ с образованием нескольких оксидов серы SO_3 и SO_2 при температурах ближе к 550 °С.

Дифференцирование модифицирующего и хемостимулирующего воздействий возможно при использовании в качестве модификатора пленок ванадата иттрия, имеющего инертный по отношению к хемостимулированному окислению InP катион. Поскольку оксид иттрия Y_2O_3 не обладает хемостимулирующей активностью при термическом окислении фосфида индия, транзитная передача кислорода от Y_2O_3 компонентам полупроводника не будет иметь места. Ускорение роста пленок (порядка 30 %) при незначительном снижении ЭЭА процесса может быть связано с предварительным модифицированием поверхности InP ванадатными группировками VO_4^{3-} , являющимися в силу своей изоструктурности PO_4^{3-} готовыми структурными элементами формирующегося полифосфатного каркаса пленок. Для ванадата висмута, включающего активный катион-хемостимулятор (рост пленок на $A^{III}B^V$ со слоем Bi_2O_3 на поверхности ускоряется в 2 раза), наиболее эффективно с точки зрения значений относительного увеличения толщины пленки в 40-50% по сравнению с собственным окислением InP воздействие протекает на развитом этапе процесса, при времени более 30 мин. Согласно данным РФА в состав пленок входят $BiVO_4$, $In(PO_3)_3$, $InVO_4$, $InPO_4$. Поскольку разложение $BiVO_4$ до оксида висмута осуществляется лишь частично, хемостимулирующий эффект выражен слабее, нежели при использовании в качестве хемостимулятора индивидуального Bi_2O_3 .

Таким образом, среди сложных соединений, анионная составляющая которых обладает модифицирующей активностью, а катионная способна к хемостимулирующему взаимодействию с компонентами полупроводников, наиболее эффективным оказался фосфат марганца, вводимый через газовую фазу. Это является вполне закономерным, поскольку попадающий на поверхность InP фосфор сразу тетраэдрически координирован кислородом, а марганец имеет несколько устойчивых степеней окисления, что приводит к возникновению нескольких хемостимулирующих агентов – оксидов марганца в разных степенях окисления.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354 а. Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета.

Список литературы

1. Миттова И.Я. Влияние физико-химической природы хемостимулятора, способа и метода его введения в систему на механизм термоокисления GaAs и InP // Неорганические материалы. 2014. № 9 (50). С. 948–955.

УДК 542.943:546.681'19'22

**ОКСИДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ А^{III}В^VС
ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ СЕРОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ
OXIDATION OF SEMICONDUCTOR COMPOUNDS A^{III}B^V WITH A PRETREATED OF
SULFUR SURFACE**

**Миттова И.Я., Донцов А.И., Сладкопеев Б.В., Тарасова О.С.
Mittova I.Ya., Dontsov A.I., Sladkoptsev B.V., Tarasova O.S.**
Воронежский государственный университет, г. Воронеж, Россия
e-mail: tarasova_os96@mail.ru

The process of thermal oxidation of GaAs and InP with a surface pretreated in sulfur vapor was investigated. Films formed on GaAs and InP have semiconductor properties.

Полупроводники А^{III}В^V в настоящее время широко используются для создания светодиодов с высокой эффективностью и совместимостью с элементами интегральных схем, фотодиодов и фотоэлементов широкого спектрального диапазона, а также быстродействующих электронных и мощных СВЧ приборов [1]. Для устранения нежелательного воздействия поверхности на свойства приборов применяют пассивацию, в том числе и серосодержащими соединениями. Халькогенидное модифицирование поверхности GaAs и InP позволяет получить «чистые» и стабильные поверхности без предварительной подготовки, позитивно влияет на параметры формирования функциональных пленок, улучшает их морфологию поверхности и электрофизические свойства [2,3]. Метод, используемый в данной работе, является наиболее простым, не требует условий сверхвысокого вакуума, позволяет управлять параметрами процесса: скоростью испарения серы, расстоянием между поверхностью серы и образцом, температурой процесса.

Цель работы – исследование кинетики термоокисидирования поверхностно модифицированных парами серы GaAs и InP, состава и электрофизических свойств сформированных пленок.

Синтез проводили в несколько этапов: 1) обработка предварительно подготовленных поверхностей GaAs (АГДЦ (100), р-тип проводимости) и InP (ФИЭО (100), n-тип проводимости) в парах серы. Модифицирование парами серы проводили в муфельной печи SNOL при температуре 170°C в течение 60 минут; 2) термический отжиг обработанных парами серы образцов на воздухе при температуре 360°C в течение 10 минут (трубчатая печь резистивного нагрева МТП-2М-50-500); 3) термическое окисидирование этих образцов в потоке кислорода (30 л/ч, в той же печи) при температуре 530°C.

Экспресс-контроль толщины пленок осуществляли методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754, HeNe-лазер, 632,8 нм, точность ±1 нм). Элементный состав оксидных пленок и распределение компонентов по толщине исследовали методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС, ЭСО-3 с анализатором DESA-100, точность ±10 %, методика послыонного травления плёнок ионами аргона).

Исследованием кинетики термоокисидирования установлено, что активный рост оксидных пленок на поверхности модифицированного парами серы GaAs происходит на протяжении всего времени процесса термического окисидирования (рис. 1а, б). Иная картина имеет место в случае термоокисидирования модифицированного парами серы InP (рис. 1в, г), где после периода довольно быстрого прироста оксидной пленки в течение первых 20 минут термоокисидирования значения толщины растущей пленки меняются незначительно. В данном случае максимальная толщина плёнки на поверхности InP составляет 44 нм (рис. 1г) против 38 нм для GaAs (рис. 1, а).

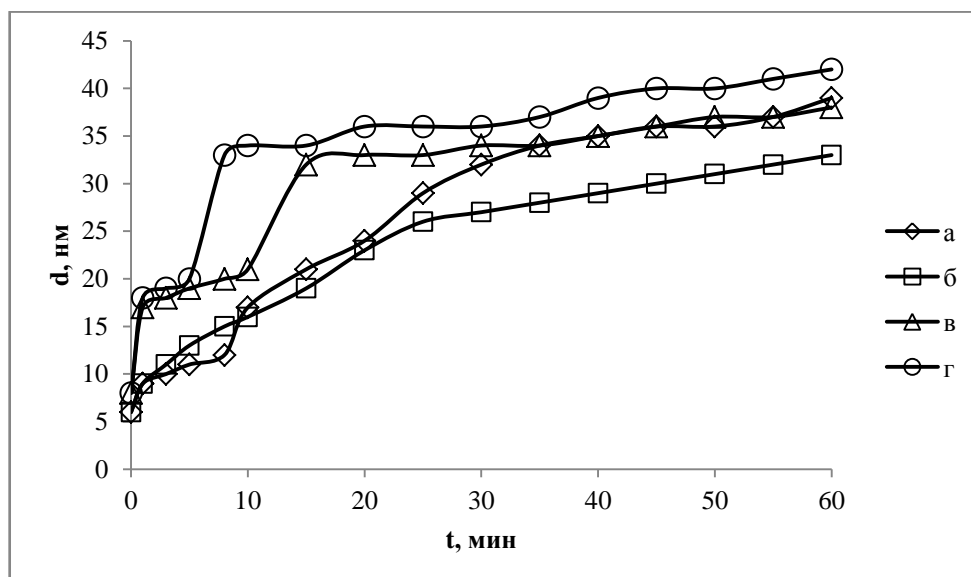


Рис. 1. Кинетические кривые оксидирования при 530 °С, 60 мин. образцов GaAs(а, б) и InP (в, г), модифицированных парами серы при 170 °С, 60 мин. после отжига при 360 °С, 10 мин

Исследованиями методом ОЭС плёнок, сформированных на поверхности GaAs после модифицирования в парах серы с последующим термическим отжигом, установлено наличие серы по всей глубине плёнки в количестве порядка 6,5 ат. %. Это свидетельствует о закреплении на поверхности слоя серы за счет образования стабильных связей с компонентами полупроводника [3].

Определение электрофизических (универсальный мультиметр Agilent 344 10А, кобальтовые контакты, определяли удельное поверхностное сопротивление) характеристик образцов, сформированных в результате термооксидирования поверхностно модифицированных GaAs и InP, показало полупроводниковый характер плёнок ($\rho \sim 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}$) [4].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-03-00354 а.

Список литературы

1. Марков В.Ф., Мухамедзынов Х.Н., Маскаева Л.Н. Материалы современной электроники / под общ. ред. В.Ф. Маркова. Е. : Издательство Урал. ун-та, 2014. 272 с.
2. Бессолов В.Н., Лебедев М.В. Халькогенидная пассивация поверхности полупроводников A^{III}B^V// Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 11. С. 1281–1299.
3. Миттова И.Я., Сошников И.М., Терехова В.А. и др. Термическое окисление гетероструктур V₂S₅ / InP в кислороде // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 10. С. 1165–1168.
4. Иевлев В.М. Тонкие плёнки неорганических материалов: механизм роста и структура. В. : ИПЦ Воронежского гос. ун-та, 2008. 496 с.

УДК 54.057+54-31+546.47

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ZnO,
ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ
PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZnO BASED THIN FILMS SYNTHESIZED BY
SOL-GEL METHOD**

Монгуш Е.Э., Кузнецова С.А.

Mongush E.E., Kuznetsova S.A.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

e-mail: zheniya_01@mail.ru

Thin films ZnO, ZnO-SiO₂, ZnO:Al, ZnO:Al-SiO₂ were synthesized by sol-gel method. Photocatalytic activity of thin films was measured by degradation of methyl orange as a pollutant under radiation of ultraviolet (UV). The experimental test results indicate that the best photocatalytic performance is at thin film of ZnO:Al.

Одной из основных экологических проблем является загрязнение воды остаточными органическими выбросами текстильной, фармацевтической, бумажной промышленности. Фотокаталитическое разложение органических загрязнителей сточных вод в УФ области на сегодняшний день остается достаточно перспективным направлением. В качестве фотокатализатора, наряду с другими оксидами, предлагается использовать ZnO, что обусловлено особенностями электронной структуры полупроводника, в частности значением ширины запрещенной зоны (3,37 эВ). Известно, что в наноразмерном состоянии ZnO обладает повышенной фотокаталитической активностью в различных средах, т.к. характеризуется высокоразвитой поверхностью с равномерным распределением активных центров, что увеличивает диффундирование носителей заряда к местам реакции на поверхности [1]. Однако, одним из существенных недостатков наноразмерных порошковых фотокатализаторов, в том числе ZnO, считается трудность их извлечения и очистка после каждого цикла фотокатализа. Кроме того, неорганические порошки часто вызывают вторичные загрязнения. Один из вариантов упростить технологию многократного применения фотокатализатора [2], использование фотокаталитически активных тонкопленочных оксидов.

Данная работа посвящена изучению фотокаталитических свойств тонких пленок на основе оксида цинка, полученных золь-гель методом из плёнкообразующих растворов на основе нитрата цинка, нитрата алюминия, салициловой кислоты и тетраэтоксисилана (ТЭОС) в этиловом спирте. Добавка алюминия выбрана с целью снижения ширины запрещенной зоны ZnO, добавка SiO₂ – с целью получения более равномерного покрытия.

Тонкие пленки ZnO на кварцевых и кремниевых подложках получали золь-гель методом по методике, представленной в работе [2]. Полученные пленки на основе ZnO, ZnO:Al(5 масс. %) и ZnO:Al(5 масс. %)-SiO₂(5 масс. %) обладают пропускающей способностью в видимой области спектра не менее 80 %, являются высокоомными полупроводниками n-типа проводимости с оптической шириной запрещенной зоны (ΔE_g) от 3,13 эВ до 3,23 эВ (табл. 1). Ширина запрещенной зоны образцов, полученная методами спектроскопии в видимой и УФ области, электронной спектроскопией диффузного отражения и двухзондовым методом, приведена в табл. 1.

Показано, что встраивание Al в структуру ZnO приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны. Оптическая ширина запрещенной зоны, полученная по спектрам диффузного отражения и поглощения в видимой и УФ-области, согласуется с литературными данными и характеризуется близкими значениями. Величина электрофизической ширины запрещенной зоны значительно ниже, полученных при оптических методах определения, что связано с искривлением энергетических зон и образованием случайного потенциального рельефа. [3].

Свойства пленок ZnO, ZnO:Al, ZnO:Al-SiO₂

Состав плёнки	R, Ом	ΔE_g , эВ (из УФ-спектроскопии)	ΔE_g , эВ (из проводимости)	ΔE_g , эВ (из спектров диффузного отражения)
ZnO	$1,2 \cdot 10^9$	3,23	1,0	3,21
ZnO:Al	$1,2 \cdot 10^7$	3,15	0,2	3,13
ZnO:Al-SiO ₂	$4,9 \cdot 10^7$	3,15	0,4	3,13

Пленки представляют собой смеси оксида цинка структуры вюрцита или твердого раствора оксида цинка той же структуры, а также рентгеноаморфный оксид кремния(IV).

Фотокаталитическая активность исследуемых пленок на кварцевых подложках изучалась на модельной реакции фоторазложения метилового оранжевого в зависимости от времени УФ-облучения с $\lambda = 342$ нм [4]. Степень превращения метилового оранжевого представлена на рис. 1.

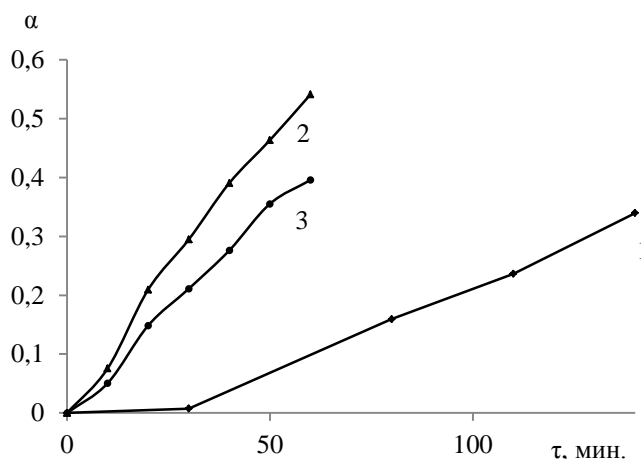


Рис. 1. Степень превращения метилового оранжевого при фотокаталитическом разложении в присутствии тонкоплёночных образцов: 1 – ZnO; 2 – ZnO:Al; 3 – ZnO:Al-SiO₂

Как видно из рис. 1, фотокаталитической активностью обладают все исследуемые пленки. За 60 минут степень разложения 5 мл азокрасителя в присутствии пленки ZnO:Al площадью 2 см² достигает 54 %, а степень разложения легированного оксида цинка с добавкой оксида кремния за это же время составляет порядка 40 %. Пленка состава ZnO проявляет меньшую фотокаталитическую активность. Степень разложения азокрасителя за 140 минут обработки ультрафиолетом составляет 34 %. Это может быть связано с большим значением ширины запрещенной зоны ZnO. Плёнки могут подвергаться неоднократному использованию в качестве фотокатализатора, с последующим выдерживанием в воде в течении суток.

Список литературы

1. Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T. Zinc Oxide-From Synthesis to Application: A Review // Materials (Basel). 2014. Vol. 7. P. 2833-2881.
2. Монгуш Е.Э., Кузнецова С.А. Получение и свойства плёнообразующих растворов на основе нитрата цинка, тетраэтоксисилана и салициловой кислоты // Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум». Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. Ч. 2 С. 92.

3. Воробьева Н.А. Нанокристаллический ZnO (M) (M = Ga, In) для газовых сенсоров и прозрачных электродов дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2015. 180 с.

4. Кузнецова С.А., Пичугина А.А., Козик В.В. Гидротермально – микроволновый способ получения SnO из аммиачной суспензии $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 5. С. 490–495.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №18-29-11037

УДК 544.723.232

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИОННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ ХЕЛАТОСОДЕРЖАЩИХ СИЛОХРОМОВ
SYNTHESIS, THE ADSORPTION AND CHROMATOGRAPHIC PROPERTIES
ANALYSES OF MODIFIED SILICA WITH METAL CHELATES**

**Наумкина Е., Макарычева А.И., Слизов Ю.Г.
Naumkina E., Makarycheva A.I., Slizhov Yu.G.:**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

The chromatographic sorbents, based on the silica gel modified with metal complexes of molybdenum and erbium, were obtained. Physical and chemical properties of new materials, their polarity and selectivity were researched. And the thermodynamic parameters of adsorption for organic compounds of various classes on new chromatographic materials were determined.

Благодаря термостойкости, механической прочности и инертности силикагель является одним из наиболее применяемых сорбентов для газовой хроматографии. Однако неоднородность и гидрофильность поверхности кремнеземных сорбентов ограничивают возможности их аналитического применения.

Цель настоящей работы заключалась в повышении однородности, разделяющей способности, селективности и эффективности силикагеля Силохром С-80 посредством модифицирования его поверхности сера- азот- и кислород-содержащими комплексами металлов.

В работе представлены результаты исследования сорбционных и хроматографических свойств сорбентов на основе Силохром С-80, адсорбционно модифицированного комплексными соединениями молибдена и эрбия ($(\text{Et}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$, $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Br}_6]$, $[\text{Er}_5(\text{OH})_5(\text{dbm})_{10}]$), предоставленными сотрудниками лаборатории химии полиядерных металл-органических соединений Института неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН (г. Новосибирск).

Модификаторы наносились на поверхность силикагеля путем постепенного испарения летучего растворителя (хлороформа). Методами ИК-, КР-спектроскопии (спектрометры « Cary 600» (Agilent Technologies) и «Senterra» (Bruker) соответственно) были изучены комплексные соединения, а также модифицированные ими материалы. Методом термического анализа на приборе «Netzsch STA 449C» установлен диапазон рабочих температур комплексов. Поверхность хелатсодержащих сорбентов изучена с помощью растровой электронной микроскопии на приборе «Hitachi TM 3000» с микроанализатором «QUANTAX 70», показано равномерное распределение модификаторов на поверхности силохрома. На анализаторе «TriStar 3020» (Micrometrics) проведено измерение площади удельной поверхности сорбентов и распределение пор размерам.

Для полученных сорбционных материалов на газовом хроматографе «МАЭСТРО 7820» (Agilent Technologies), оснащенном пламенно-ионизационным детектором, в изотермическом режиме при температурах 150–200 °С, определены основные хроматографические параметры

удерживания различных классов органических соединений (предельных, непредельных, ароматических углеводородов и спиртов), коэффициенты емкости и селективности. На основе хроматографических данных определены термодинамические характеристики адсорбции (изменения внутренней энергии и энтропии адсорбции и дифференциальные молярные теплоты адсорбции) различных классов органических соединений.

Оценка хроматографической полярности новых материалов проведена на основе индексов Ковача, коэффициентов Роршайдера (Мак-Рейнольдса), термодинамических характеристик адсорбции. Показано, что нанесенные модификаторы способствуют повышению селективности полученных сорбентов по отношению к предельным, ароматическим углеводородам и спиртам.

УДК 66-9, 661.18

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА
EFFECT OF PRE-TREATMENT ON PORE FORMATION BY OXIDATIVE
ACTIVATION OF THE CARBON MATERIAL**

Нгуен В.Х., Пешнев Б.В.

Nguyen V.H., Peshnev B.V.

МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
e-mail: nguyenvanhuy281190@gmail.com

The results of the study of the oxidative activation of carbon materials are presented. The oxidation reaction is proposed to be considered as topochemical, including the stages of adsorption (chemisorption) of the oxidizing agent (carbon dioxide) on the material surface active centers followed by chemical interaction. It is assumed that the active centers are amorphous carbon and functional groups. It is shown that pre-oxidation of anthracite by air increases the rate of reactions of subsequent oxidation and the proportion of pore formation processes, which confirms the assumption.

Пористые углеродные материалы, которые имеют общее название активные угли, становятся все более и более привлекательными материалами для использования во многих адсорбционных и каталитических процессах благодаря их высокой адсорбционной способности. Технология получения таких материалов, как правило, предполагает активацию исходного образца окисляющим агентом, в качестве которого используют воздух, диоксид углерода, водяной пар или их смеси.

Условия процесса активации определяют свойства получаемых активных углей. Активные угли с различными пористыми структурами могут быть получены из одного и того же предшественника путем изменения рабочих параметров, таких как температура, время активации, природа активирующих агентов, скорость потока окислителя. Авторы в работах [1,2] уделили внимание на дополнительный этап обработки антрацита воздухом перед их активацией. Показали, что обработка воздухом способствует образованию крупных каверн на поверхности активных углей. Механизм активации антрацита включает две стадии: открытие закрытых пор и расширение уже доступных поры.

Это предположение базируется на том, что реакцию взаимодействия прекурсора с окисляющим агентом следует рассматривать как топомеханическую. Взаимодействию углеродного материала с окисляющим агентом предшествует хемосорбция окислителя. Возможна она не по всей поверхности материала, а только по активным центрам. В таком случае концентрация таких активных центров на поверхности материала будет существенно влиять на скорость и закономерности протекания процесса (порообразование или обгар).

Объектом исследования являлся антрацит. Первоначально образцы антрацита окисляются воздухом при 450 °С на разное время (до достижения $q=0,03 \div 0,16$), с последующим окислением диоксидом углерода при 900 °С. Расход окисляющих агентов во всех случаях составляет 5 мл/мин.

Адсорбционную поверхность и характеристики пористого пространства определяли на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII фирмы Micromeritics.

Для определения доли реакций, приводящих к порообразованию, построены математические модели, описывающие изменение удельной поверхности и кажущегося объёма (показатель обратный насыпной массе) при окислении. Предполагалось, что исходный материал имеет форму сферы, при его активации образуется N сферических пор равного диаметра (модель 1) или уменьшается внешний диаметр (модель 2). Степень активации (q) определялась как отношение убыли массы при окислении к массе исходной навески.

Изменение показателей рассматривалось в относительных единицах (отношение текущего значения к исходной величине). Поскольку начальная поверхность антрацита приблизительно равна нулю, то она была экстраполирована из измеренных значений общей площади поверхности в точке, где $q = 0,03$ ($S_0 \approx 15 \text{ м}^2/\text{г}$).

С учётом сделанных допущений значения удельной поверхности (S_i) и кажущегося объёма (V_i) материала при различных значениях q определяются следующими уравнениями (i – номер модели):

$$S_1 = \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} \quad S_2 = \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q}} \quad V_1 = \frac{1}{1 - q} \quad V_2 = 1$$

В реальных условиях порообразование и обгар протекают одновременно, и экспериментально определённые значения поверхности ($S^{\text{эксп}}$) кажущегося объёма ($V^{\text{эксп}}$) складываются из поверхностей и объёмов частиц, окислившихся как с образованием пор, так и с обгаром.

$$S^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} + \beta \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q}} \quad V^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1}{1 - q} + \beta,$$

где α и β – доли углерода, окислившегося с порообразованием и обгаром, соответственно.

Учитывая, что $\alpha + \beta = 1$, долю процессов порообразования и количество образовавшихся пор можно оценить по следующим уравнениям

$$\alpha = \frac{(1 - q)(V^{\text{эксп}} - 1)}{q} \quad N = \left[\frac{S^{\text{эксп}}(1 - q) - (1 - \alpha)\sqrt[3]{(1 - q)^2} - \alpha}{\alpha^3 q^2} \right]^3$$

Ниже представлены некоторые из полученных результатов.

Таблица 1

Влияние условий активации на пористое пространство антрацита

Обработка воздухом		Активация диоксидом углерода					Характеристика пористого пространства		
t, °С	Время обработки, ч	t, °С	R, мг/мин	q	α	$N \cdot 10^{-3}$	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{мез}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мик}}$, $\text{см}^3/\text{г}$
-	-	900	0,173	0,43	0,54	27	260	0,055	0,104
450	1	900	0,217	0,38	0,61	37	284	0,066	0,129
450	2	900	0,261	0,37	0,66	42	350	0,079	0,148
450	3	900	0,298	0,39	0,62	41	308	0,052	0,134

Видно, что предварительная обработка воздухом влияет на скорость активации (R) и на

область протекания процесса. В результате неё увеличивается доля реакций порообразования (α), возрастает число пор (N). Более вероятно, это мезо- и микропоры.

Такое влияние предварительной обработки на скорость реакции окисления и характеристики образующегося пористого пространства можно объяснить, предположив, что в результате предварительного окисления кислородом на поверхности антрацита образуются дополнительные активные центры, по которым впоследствии происходит адсорбция диоксида углерода.

Список литературы

1. Gergova K., Eser S., Schobert H. H. Preparation and characterization of activated carbons from anthracite // Energy & Fuels. 1993. № 7. P. 661–668.
2. Gergova K., Eser S., Schobert H. H. и др. Environmental scanning electron microscopy of activated carbon production from anthracite by one-step pyrolysis-activation // Fuel. 1995. Vol. 74. № 7. P. 1042–1048.

УДК 519.6. 541.124/128

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАМИ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

THE USE OF SILICAGELS, MODIFIED BY METALS BENZYLACETONATES FOR ANALYSIS OF VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS DIVIDED FROM POLYMER MATERIALS

Немцева В.А., Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г.
Nemtseva V. A., Faustova Zh. V., Slizhov Yu. G.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия.

National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia.

e-mail: nem_ler.96@bk.ru

Polymeric materials are the main components of building materials that serve to improve their properties, which ensure a long service life and its attractive appearance. But the composition of these materials contains volatile components that have a toxic effect on the human body. For their detection method is used gas chromatography. Gas chromatography is an effective method of separation and analysis of complex mixtures of gaseous and liquid mixtures. Solids can be analyzed after transferring them to a liquid (dissolved) or gaseous state.

В настоящее время практически все строительные-отделочные материалы изготовлены на полимерной основе. Для придания им требуемых физико-механических свойств помимо основного мономера используют добавки пластификаторов, стабилизаторов, красителей, растворителей и наполнителей. В процессе эксплуатации полимеров под воздействием внешних факторов происходит выделение в окружающую среду непрореагировавших молекул мономеров и низкомолекулярных компонентов синтеза, которые оказывают вредное влияние на организм человека [1]. Контроль токсичных веществ, выделяющихся из полимерных материалов, может быть осуществлен газохроматографическим методом с применением высокоэффективных сорбентов.

Работа посвящена изучению возможности применения силикатных сорбентов на основе Хроматона N-AW со слоем силикагеля, модифицированных бензоилацетонатами кобальта (II), никеля (II), меди(II), для газохроматографического определения летучих примесей,

выделяющихся из поливинилхлоридных (ПВХ) линолеумов в процессе эксплуатации с целью контроля безопасности строительных материалов.

Хроматографические исследования выполняли на газовом хроматографе МАЭСТРО 7820 (Agilent Technologies) с пламенно-ионизационным детектором. В работе использовали металлические наполненные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм. Слой мезопористого силикагеля на поверхности Хроматона N-AW синтезировали методом Штобера-Финка-Бона [2] и далее модифицировали адсорбционно-закрепленными слоями хелатных комплексов бензоилацетонатов переходных металлов.

В качестве объектов исследования были выбраны образцы ПВХ линолеумов разных производителей.

Мелко измельченные образцы линолеумов нагревали в термостате при температуре 40 °С и проводили сорбционное концентрирование выделяющихся летучих соединений методом динамической газовой экстракции «замкнутой петли» на патроне с сорбентом Strata-X. Десорбцию с патрона осуществляли нонаном, полученные экстракты анализировали на газовом хроматографе, идентификацию осуществляли по временам удерживания, путем сравнения с эталонными соединениями.

Показано, что основными летучими компонентами, выделяющихся из ПВХ линолеумов, являются бензол, толуол, мезитилен, псевдокумол, гексен-1, этилацетат, кумол, циклогексанон, трихлорэтилен, хлористый метилен, о-ксилол, м-ксилол, п-скилол, бутанол-1 и метилэтилкетон.

Список литературы

1. МУ 2.1.2.1829-04. Санитарно-гигиеническая оценка полимерных и полимерсодержащих строительных материалов и конструкций, предназначенных для применения в строительстве жилых, общественных и промышленных зданий.
2. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // Journal of Colloid and Interface Science. 1968. Vol. 26. P. 62–69.
3. Фаустова Ж.В., Пахнурова Е.А., Матвеева Т.Н., Слижов Ю.Г. Адсорбционные свойства поверхностных слоев силикагеля, модифицированных ацетилацетонатами переходных металлов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2018. № 2. P. 114–125.

УДК 547-326, 54.058

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРНОГО ЭТИЛГЛИОКСИЛАТА И ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ИНИЦИАТОРОВ PREPARATION OF ETHYLGLYOXYLATE MONOMER AND ITS POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF ANIONAL INITIATORS

Павленко А.В., Латыпов А.Д., Жук И.В., Ботвин В.В.
Pavlenko A.V., Latypov A.D., Zhuk I.V., Botvin V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: asdj@mail.ru

This research is devoted to separation and purification of ethylglyoxylate (EtG) from oligomeric impurities and to its subsequent anionic polymerization. The structures of EtG, polyethylglyoxylate and the ratio of monomeric EtG/oligomeric impurities are studied by HMR ¹H spectroscopy.

Этилглиоксилат (ЭтГ) – является исходным мономером для получения биоразлагаемого и биосовместимого полимера, полиэтилглиоксилата (ПЭтГ), используемого в создании

лекарственных форм с контролируемым высвобождением действующего компонента для его адресной доставки внутри организма, а также для замены токсичного триполифосфата натрия, используемого в качестве комплексообразователя [1]. ЭтГ очень реакционноспособен за счёт наличия в его структуре карбонильной и карбоксильной групп. ЭтГ реагируют даже со следами влаги воздуха, образуя олигомерные соединения, которые препятствуют эффективной полимеризации (рис. 1) [2].

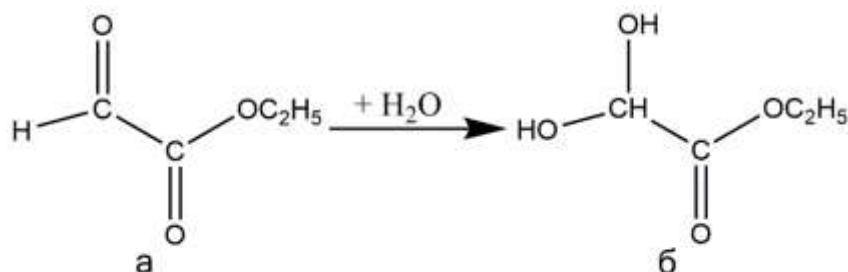
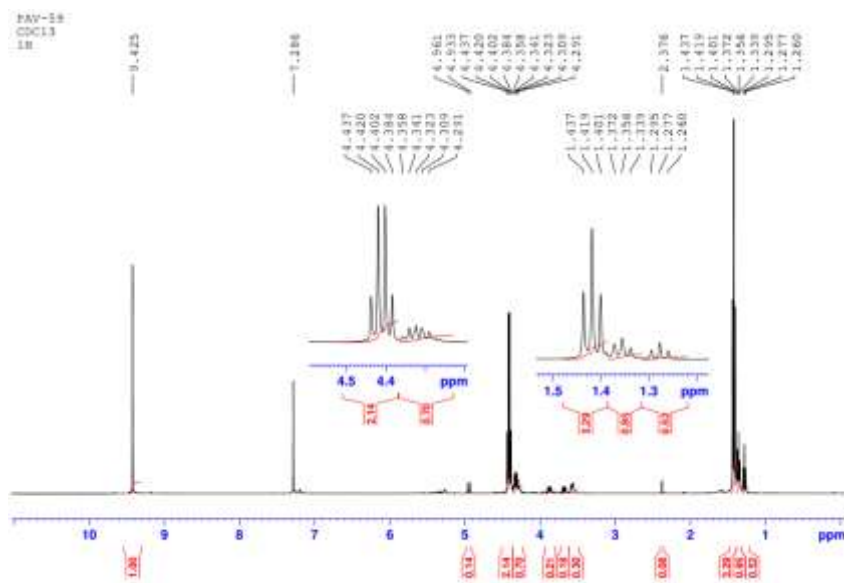


Рис. 1. Структурная формула ЭтГ (а) и его гидратированной формы (б)

Деолигомеризация олигомерного ЭтГ в его мономерную форму зависит от ряда условий: среды проведения синтеза, температуры и природы катализатора, которые необходимо подбирать для получения мономера полимеризационной чистоты. Результаты ЯМР ^1H -спектроскопии показали наличие незначительного количества олигомерных примесей даже в товарном растворе ЭтГ в толуоле.

Целью работы является получение мономерного ЭтГ путем деолигомеризации товарного ЭтГ в присутствии катализаторов различной природы и его очистка для проведения последующей полимеризации с анионными инициаторами.

Была проведена серия экспериментов по деолигомеризации товарного ЭтГ в присутствии различных катализаторов. На первой стадии из раствора ЭтГ удаляли толуол перегонкой при температуре $55\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 125 мбар, так как разделение веществ при нормальном давлении затруднено из-за близости температур кипения толуола и ЭтГ, равных $110,6\text{ }^\circ\text{C}$ и $130\text{ }^\circ\text{C}$ соответственно. После этого проводили двухстадийную перегонку ЭтГ при постоянной температуре $130\text{ }^\circ\text{C}$, в инертной атмосфере азота с выбранным катализатором. Перегонка сопровождалась превращением олигомерных продуктов в мономерный ЭтГ. В качестве катализаторов использовали P_2O_5 , ZnO и смесь ZnO с цеолитом NaA в количестве от 1 до 5 масс.%. По окончании деолигомеризации полученный ЭтГ анализировали методом ЯМР ^1H -спектроскопии (растворитель – CDCl_3). В ЯМР ^1H мономерного ЭтГ содержатся сигналы протонов метильных, метиленовых и альдегидной групп в области 1,38 ppm, 4,37 ppm и 9,39 ppm, соответственно (рис. 2).


 Рис. 2. ЯМР ^1H -спектр свежеперегнанного ЭтГ

Соотношение мономерной и олигомерной форм определяли по сигналам протонов метиленовых групп в области 4,3–4,5 ppm. Далее провели полимеризацию свежеперегнанного ЭтГ в растворе CH_2Cl_2 при температуре $-20\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием Et_3N , являющегося анионным инициатором. В результате полимеризации синтезирован вязкий ПЭтГ жёлтого цвета. Полученный продукт высаживали в гексан, сушили в вакууме при $30\text{ }^\circ\text{C}$ и анализировали методами ГПХ и ЯМР ^1H -спектроскопии.

В результате экспериментов было установлено, что мономерный ЭтГ стабилен только в инертной атмосфере азота. При контакте с влагой воздуха он подвергается самоолигомеризации. При использовании P_2O_5 в роли катализатора количество мономерной формы составляло от 30 до 65 % из-за присутствия фосфорной кислоты в свежеперегнанном ЭтГ, образующейся при взаимодействии катализатора с водой. Деолигомеризация в присутствии ZnO позволила увеличить выход мономерного ЭтГ до 78 %, когда использование смеси ZnO и цеолитов увеличило выход мономера при деолигомеризации до 86,2 % (таблица 1). Методом анионной полимеризации синтезирован ПЭтГ в растворе. Полученный образец имеет низкое значение среднemasсовой молекулярной массы, что связано с его реакционной способностью. Для стабилизации ПЭтГ необходимо проводить защиту его концевых групп.

Таблица 1

Содержание мономерной формы ЭтГ в образцах в зависимости от природы катализатора

Катализатор	1 опыт	2 опыт	3 опыт	4 опыт	Ср. знач.
P_2O_5	31,54	47,67	56,28	64,53	50,01
ZnO	62,77	67,49	77,94	74,82	70,76
$\text{ZnO}+\text{NaA}$	81,57	81,64	85,64	86,21	83,77

Список литературы

1. Belloncle B. Study of the in vitro degradation of poly(ethyl glyoxylate) // Polymer Degradation and Stability. 2008. Vol. 93. P. 1151–1157.
2. Fan B. Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immolative Polymers from Readily Accessible Monomers // JACS. 2014. Vol. 136. P. 10116–10123.

УДК 539.216.2:546.681'19

**ПРЕЦИЗИОННОЕ УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА
ПОВЕРХНОСТИ GaAs
PRECISE CONTROL OF THE COMPOSITION OF THIN FILMS ON THE GaAs
SURFACE**

Паршина А. С., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я.

Parshina A. S., Kostryukov V. F., Mittova I. Ya.

Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

e-mail: anyuta_parshina@mail.ru

The thermal oxidation process of GaAs under the influence of compositions chemostimulator Sb_2O_3 +inert component Y_2O_3 has been studied. The use of an inert component allows more fine control over the composition of thin films on the GaAs surface and their properties.

К настоящему времени накопилось обширное количество экспериментального материала, относящегося к получению и исследованию свойств кристаллов GaAs и приборов на его основе. При этом, сложным моментом остается создание тонких функциональных пленок на его поверхности и соответствующих гетероструктур. Прямое оксидирование GaAs осложнено протеканием побочных процессов, неблагоприятно сказывающихся как на свойствах самого оксидного слоя, так и на границе раздела полупроводник/оксид. Одним из путей решения этой проблемы является метод, получивший название хемостимулированное термооксидирование, позволяющий кинетически заблокировать неблагоприятные стадии за счет целенаправленного изменения маршрутов гетерогенных процессов при введении в систему определенных соединений-хемостимуляторов [1]. Целью данного исследования является создание тонких пленок на поверхности полупроводниковой подложки GaAs под воздействием композиций оксид-хемостимулятор Sb_2O_3 + инертный компонент Y_2O_3 переменного состава.

В работе объектами исследования выступали тонкие пленки на поверхности GaAs марки АГЦЧ-1 ориентации (111), созданные методом хемостимулированного термооксидирования. Термооксидирование GaAs проводили в горизонтальном кварцевом реакторе, в печи резистивного нагрева МТП-2М-50-500. Рабочая температура составляла 500 °С (± 1 °С). Температурную регулировку осуществляли с помощью блока ТРМ-10. Термооксидирование проводили в токе кислорода 30 л/ч. В качестве хемостимулятора выступали композиции хемостимулятор Sb_2O_3 + инертный компонент Y_2O_3 . Состав композиции оксидов меняли с шагом 20 мол. %. Оксидирование проводили в течение 40 минут с периодизацией 10 минут. Толщину образовавшихся оксидных пленок определяли на лазерном эллипсометре ЛЭФ-754 ($\lambda = 632,8$ нм) с абсолютной погрешностью ± 2 нм.

С целью подтверждения инертности оксида иттрия композиции после термооксидирования были исследованы методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Thermo ARL X'TRA. И совместных фаз оксидов иттрия и сурьмы обнаружено не было.

Элементный состав полученных пленок исследовали методом локального рентгеноспектрального микроанализа (ЛРСМА) на установке JEOL-6510LV с системой энергодисперсного микроанализа Bruker. Полученные данные приведены в табл. [1]. Было установлено, что в пленках присутствуют галлий, мышьяк и сурьма. Поскольку кислород непосредственно определить данным методом невозможно, его содержание рассчитывалось как недостающее до 100%. При этом, судя по большому содержанию кислорода, можно предположить, что все остальные элементы находятся в окисленном состоянии. Для подтверждения планируется проведение исследования методом ИК-спектроскопии.

Обращает на себя внимание отсутствие в пленках иттрия, что еще раз подтверждает его инертность к процессу термоокисидирования.

Таблица 1

Элементный состав пленок на GaAs

Состав композиции	Элементный состав пленок			
	Ga, ат. %	As, ат. %	Sb, ат. %	O, ат. %
$(Y_2O_3)_{0,2}(Sb_2O_3)_{0,8}$	37,14	9,22	2,61	51,03
$(Y_2O_3)_{0,4}(Sb_2O_3)_{0,6}$	38,13	9,54	1,73	50,60
$(Y_2O_3)_{0,6}(Sb_2O_3)_{0,4}$	38,55	9,86	1,09	50,80
$(Y_2O_3)_{0,8}(Sb_2O_3)_{0,2}$	39,42	9,79	0,62	50,17

На основании полученных результатов была построена зависимость содержания сурьмы в пленке от состава композиции $Sb_2O_3+Y_2O_3$ (рис. 1). Как следует из рис. [1] имеет место линейная зависимость между содержанием сурьмы в пленке и составом композиции (мол. доля Sb_2O_3).

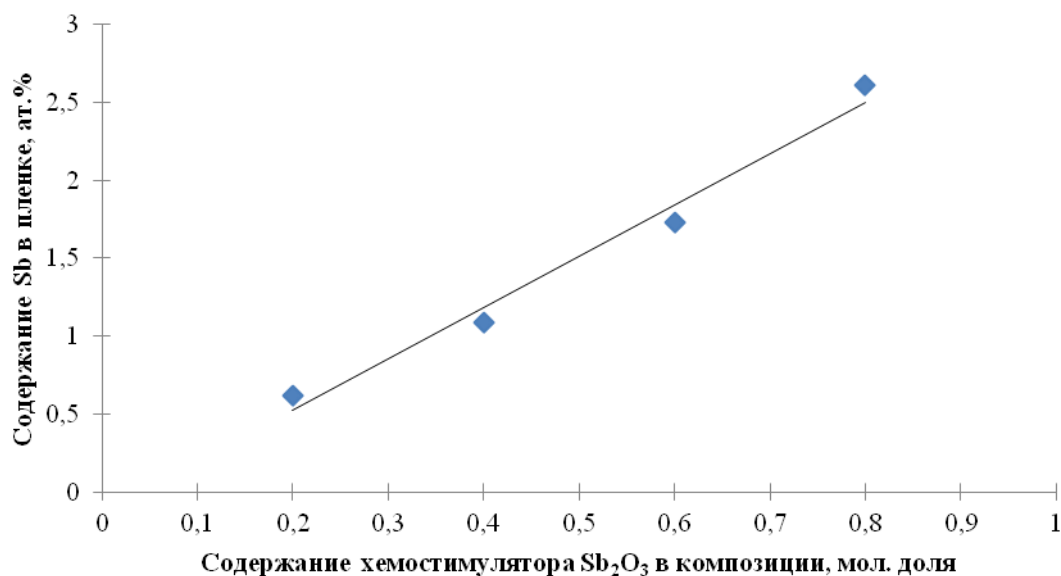


Рис. 1. Зависимость содержания сурьмы в пленке от содержания хемостимулятора Sb_2O_3 в композиции

Таким образом, меняя содержание хемостимулятора (Sb_2O_3) в композиции, становится возможным управлять составом оксидной пленки на поверхности GaAs, что в свою очередь позволяет целенаправленно регулировать и ее свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-03-00354_а.

При выполнении работы использовалось оборудование ЦКПО ВГУ.

Список литературы

1. Миттова И.Я., Пиштанчик В.Р., Кострюков В.Ф. Нелинейные эффекты в процессах активированного окисления GaAs. Воронеж : Издательство ВГУ, 2008. 161 с.

УДК 667.6

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ,
НАПОЛНЕННЫХ КЕРНОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ
ПОЛИАНИЛИНА
STUDY OF CURING PROCESS OF ALKYD MATERIALS PIGMENTED WITH
CORE/SHELL PIGMENTS WITH POLYANILINE SHELL**

**Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.
Pugacheva T.A., Kurbatov V.G.**

Ярославский государственный технический университет, Ярославль, Россия
e-mail: sinichka.71@yandex.ru

The influence of form of polyaniline the curing process and the parameters of the emerging three-dimensional network was shown. It was found that the introduction into the core of pigments with a doped polyaniline sheath of up to 5 % leads to a network of the highest density. When using core pigments with a shell of undoped polyaniline, the greatest density of the chemical network is observed for samples containing 15 % of pigment.

Известно, что полианилин (ПАНи) способен проявлять каталитическую активность в ряде реакций, например переэтерификации растительных масел, этерификации жирных кислот спиртами, окисления и ацилирования первичных аминов и спиртов и др. [1-3]. Нанесение ПАНи в виде тонкого слоя на инертный субстрат с развитой поверхностью должно приводить к увеличению каталитической активности. Введение ПАНИ, нанесенного на поверхность инертного носителя за счет обратимого перехода из одной формы в другую, может оказывать действие аналогичное введению дополнительного количества сиккатива. Таким образом, необходимо оценить влияние содержания керновых пигментов с оболочкой из полианилина на процесс отверждения и реологические свойства алкидных композиций.

Процесс отверждения покрытий исследовался с помощью гель-золь анализа. Реологические свойства композиций изучались с помощью ротационной вискозиметрии с системой коаксиальных цилиндров. Процесс отверждения и реологические свойства изучались при температурах 20 ± 1 и 60 ± 1 °С.

Показано влияние керновых пигментов на содержание сетчатого полимера в алкидных покрытиях. С ростом содержания кернового пигмента с оболочкой из допированного ПАНи в алкидных покрытиях, наблюдается снижение доли сетчатого полимера. Это может быть обусловлено протеканием реакции гидролиза алкидного олигомера, под действием допированного ПАНи. Это подтверждается и результатами определения параметров трехмерной сетки. При увеличении содержания кернового пигмента свыше 5% наблюдается увеличение молекулярной массы фрагмента между узлами сетки независимо от режима отверждения (рис. 1).

Использование в алкидных композициях керновых пигментов с оболочкой из недопированного ПАНи приводит к росту содержания сетчатого полимера. Это связано с тем, что в данном случае наряду с каталитическим действием отсутствуют деструктивные процессы, которые имеют место при использовании в качестве оболочки пигментов допированного ПАНи.

Густота химической сетки также увеличивается с ростом содержания кернового пигмента в композиции (рис. 2).

Показано, что форма ПАНи в керновых пигментах влияет на реологические характеристики наполненных алкидных композиций. Установлено, что наполнение композиций керновыми пигментами с оболочкой из допированного ПАНи приводит к более сильному структурированию системы.

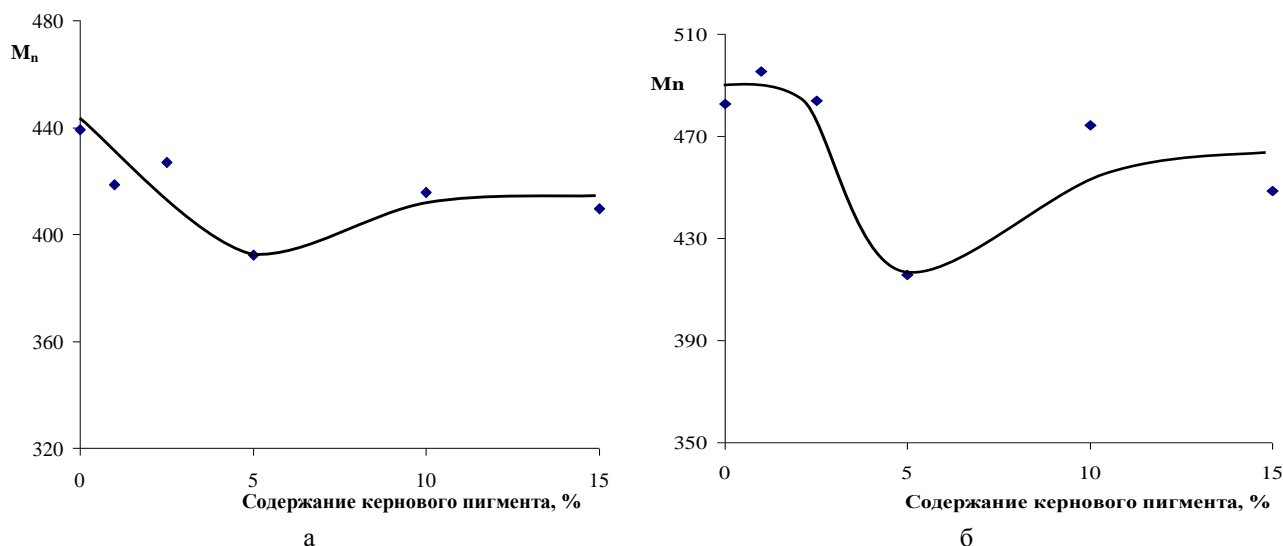


Рис. 1. Влияние содержания ядерного пигмента с оболочкой из допированного ПАНи на молекулярную массу фрагмента между узлами сшивки: 1 - Температура отверждения 60 ± 1 °C; 2 - Температура отверждения 20 ± 1 °C

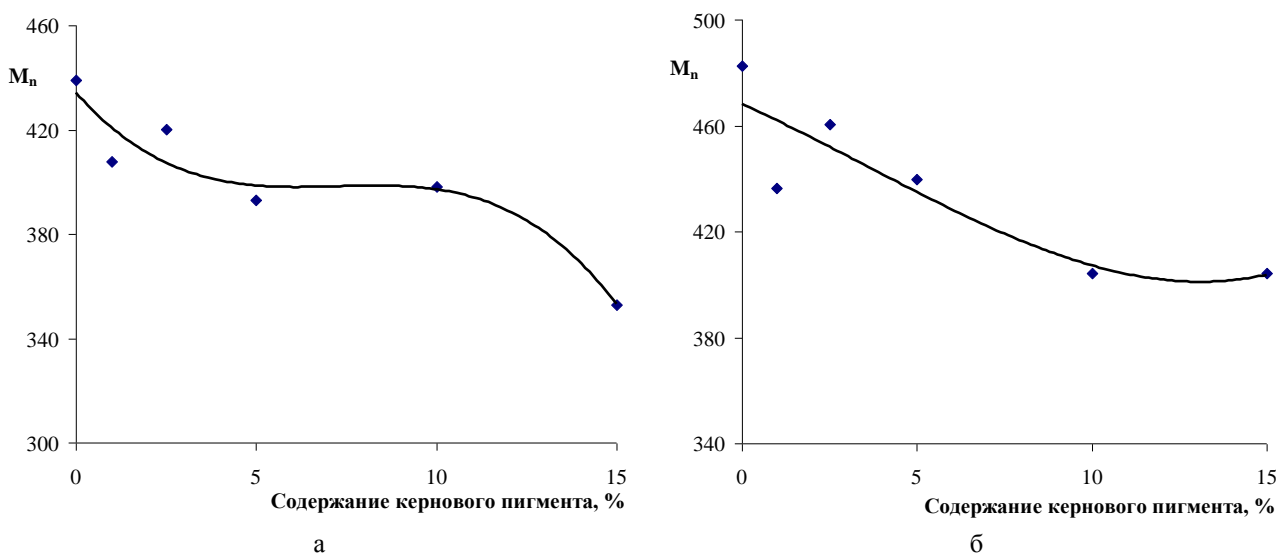


Рис. 2. Влияние содержания ядерного пигмента с оболочкой из недопированного ПАНи на молекулярную массу фрагмента между узлами сшивки: 1 - Температура отверждения 60 ± 1 °C; 2 - Температура отверждения 20 ± 1 °C

Список литературы

1. Zieba A., Drelinkiewicz A., Konyushenko E.N., Stejskal J. Activity and stability of polyaniline-sulfate-based solid acid catalysts for the transesterification of triglycerides and esterification of fatty acids with methanol // *Appl. Catal. A: General*. 2010. № 1-2 (383). P. 169–181.
2. Lee C.W., Jin S.H., Yoon K.S., Jeong H.M., Chi K.-W. Efficient oxidation of hydroquinone and alcohols by tailor-made solid polyaniline catalyst // *Tetrah. Lett.* 2009. №5 (50). P. 559–561.
3. Malladi S.R., Srinivasan P. Benzoyl peroxide oxidation route to polyaniline salt and its use as catalyst in the esterification reaction // *J. Mol. Catal. A*. 2003. № 1-2 (201). P. 289–296.

УДК 541.64:547.9

**КОАГУЛЯНТЫ И ФЛОКУЛЯНТЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИРОВАННЫХ
ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И КРАХМАЛА
COAGULANTS AND FLOCCULANTS BASED ON ALCYLATED DERIVATIVES OF
CHITOSAN AND STARCH**

**Румянцева В.И., Почина А.Н., Скотникова Д.С.
Rumyantseva V.I., Pochina A.N., Skotnikova D.S.**

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И.
Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
e-mail: rumvera-94@mail.ru

In this work synthesized alylated derivatives of chitosan and starch as well as graft copolymers based on thereon with acrylamide. Investigated of structure the obtainable products by IR-spectroscopy. Studied flocculation and coagulating capacity alylated derivatives of chitosan and starch in model and real systems.

Быстрое развитие современных отраслей промышленности во всем мире сопровождается производством сточных вод, содержащих различные типы растворенных и нерастворенных загрязнителей. Наиболее часто используемыми технологиями очистки воды от загрязнителей является коагуляция, флокуляция, адсорбция вследствие их экономической доступности и удобства работы.

Перспективным направлением при разработке флокулянтов является использование природных полимеров, таких как хитозан и крахмал, поскольку они широко доступны, нетоксичны и способны к биологическому разложению. Химическая модификация хитозана и крахмала путем полимераналогичных превращений, привитой и блок-сополимеризации с виниловыми мономерами позволяют контролировать и регулировать структуру продуктов в соответствии с различными требованиями для получения высокоэффективных реагентов целевого назначения.

Целью настоящей работы является синтез алкилированных производных хитозана (крахмала) и привитых сополимеров на их основе с акриламидом, а так же исследование их флокулирующей и коагулирующей способностей в процессах водоподготовки и очистки сточных вод.

В работе использовали хитозан (ООО «Биопрогресс», Россия), полученный из панцирей краба, с молекулярной массой $8,7 \cdot 10^4 - 2,5 \cdot 10^5$ и степенью деацетилирования 80 – 82% без дополнительной очистки. Картофельный крахмал, представляет сыпучий порошок белого, слегка желтоватого цвета, производство ОАО «Верховический крахмальный завод», ГОСТ 7699-78 с молекулярной массой $1,5 \cdot 10^5$.

Исчерпывающее алкилирование (кватернизацию) хитозана (крахмала) проводили в водных растворах CH_3COOH , содержащих хлорид глицидилтриметиламмония (ГТМАХ) в течение 8 часов при $85\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Далее выделенный из синтеза продукт использовали в привитой сополимеризации с акриламидом, где в качестве инициатора применяли персульфат аммония. Процесс вели в течение 4 часов при $60-70\text{ }^\circ\text{C}$. Сопolíмеры крахмала с АА синтезировали по аналогичной методике.

Структуру алкилированных производных, а так же сополимеров на их основе с акриламидом исследовали методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах алкилированного хитозана (крахмала) присутствуют полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям функциональных групп полисахаридов, а так же колебаниям связей С–Н в CH_3 -группах ГТМАХ. В спектре привитого сополимера модифицированного полисахарида с акриламидом появляется полоса поглощения (1575 см^{-1}), характерная для валентных колебаний карбонильной группы амида.

Полученные сополимеры и алкилированные производные хитозана и крахмала хорошо растворяются в воде.

Исследование флокулирующей и коагулирующей способностей производных хитозана и крахмала проводили на наиболее часто используемой модельной системе 1 мас. % каолина в воде и речной воде г. Семёнов (Нижегородская область).

Показано, что алкилированные производные хитозана и крахмала, а так же их привитые сополимеры с акриламидом обладают лучшей флокулирующей способностью по сравнению с нативными полисахаридами (степень очистки достигает 92 %).

Список литературы

1. Rwei S.-P., Chen Yu-M., Lin W.-Y., Chiang W.-Yi. Synthesis and Rheological Characterization of Water-Soluble Glycidyltrimethylammonium-Chitosan // Marine Drugs. 2014. № 12. С. 5547–5562.
2. Bendoraitiene J., Kavaliauskaite R., Klimaviciute R., Zemaitaitis A.. Peculiarities of Starch Cationization with Glycidyltrimethylammonium Chloride // Starch. 2006. Vol. 58. № 12. С. 623–631.

УДК:533.583.2:544.478.32

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДОМ ВАНАДИЯ ADSORPTION PROPERTIES OF ALUMINUM POWDER OF VANADIUM MODIFIED PENTOXIDE

Рябина А. В., Шевченко В. Г.

Ryabina A.V., Shevchenko V.G.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

E-mail: anna-ryabina@yandex.ru

The adsorption properties of ASD-4 aluminum powder, both initial and modified with V_2O_5 hydrogel in 3, 5 and 10% vanadium concentrations, have been studied by the low-temperature nitrogen adsorption method. Extra pure grade nitrogen was used as an adsorbate. The adsorption isotherms were measured, the specific surface and porosity of the powders were calculated, and the results of morphology studies were reported. It was established that mesopores of size 45 Å appeared in the modified sample owing to the layered structure of the applied xerogel.

Методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы адсорбционные свойства порошка алюминия марки АСД-4 исходного и модифицированного гидрогелем V_2O_5 в концентрациях 3, 5, 10 % ванадия. В качестве адсорбата использован азот особой чистоты. Измерены изотермы адсорбции и рассчитаны удельная поверхность и пористость порошков, приведены результаты исследования морфологии. Установлено что благодаря слоистой структуре нанесенного ксерогеля в модифицированном образце появились мезопоры, размер которых составил 45 Å.

В эксперименте использован порошок алюминия марки АСД-4, полученный методом распыления расплавленного металла азотом. Содержание активного металла составило $98,7 \pm 0,5$ %. А также порошок АСД-4 пропитанный гидрогелем V_2O_5 (АСД-4+3, 5, 10 % V_2O_5). Синтез и методика нанесения активатора на поверхность частиц описаны в работах [1, 2]. Адсорбционные измерения проводили на адсорбционном анализаторе TriStar 3000V6.03 принцип действия которого основан на адсорбции и десорбции газа на внешней и внутренней поверхностях (в порах) исследуемых образцов дисперсных и пористых веществ и материалов при температуре жидкого азота.

Показана зависимость структурных и адсорбционных свойств нанопорошков от состава. Островковая структура ксерогеля обуславливает увеличение удельной поверхности

модифицированного порошка алюминия в десятки раз по сравнению с исходным материалом. Удельная поверхность образца АСД-4 составила $0,6511 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность АСД-4 модифицированного – 3 % V_2O_5 составила $1,19 \text{ м}^2/\text{г}$; АСД-4 – 5 % V_2O_5 – $2,4 \text{ м}^2/\text{г}$; АСД-4 – 10 % V_2O_5 – $17 \text{ м}^2/\text{г}$.

Электронно-микроскопическое исследование порошка АСД-4 и АСД-4+3,5 % V_2O_5 показало, что порошки состоят из сферических частиц практически правильной формы. С помощью метода электронной микроскопии был также проведен анализ составов АСД-4 покрытых V_2O_5 . Гранулометрический анализ показал, что все три модифицированных образца имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, что говорит о монодисперсности систем. Средний размер частиц (мкм) составил для АСД-4+3 % V_2O_5 8,78; 5 % V_2O_5 9,34; 10 % V_2O_5 11,87. Кривые распределения также во всех трех случаях имеют хвост в сторону больших размеров, что связано с преобладанием процесса коагуляции.

Список литературы

1. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Красильников В.Н. Способ активации порошка алюминия: пат. РФ №2509790.-Опубл. 20.03.2014, бюл. №8
2. Шевченко В.Г., Красильников В.Н., Еселевич Д.А., Конюкова А.В., Анчаров А.И., Толочко Б.П. Влияние V_2O_5 на механизм окисления порошка АСД-4. // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51, № 5. С. 70–76.

УДК544.46+621.762

ВЛИЯНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ НА ДИНАМИКУ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОЙ МЕЛЬНИЦЕ THE IMPACT OF AGGLOMERATION ON DYNAMICS OF MACHINING OF REACTIONARY POWDER MIX IN A POWER INTENSE MILL

Рябкова А.И.^{1,2}, Лапшин О.В.²
Ryabkova A.I.^{1,2}, Lapshin O.V.²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия

²Томский научный центр Сибирское отделение Российской академии наук, Томск, Россия
e-mail: ryabkova97@inbox.ru

On the basis of the developed mathematical model the numerical research of process of machining of a binary powder blend is conducted. The impact of agglomeration of particles of powder components on properties and structure of products of mechanoprocessing is studied.

Механохимическая обработка (МО) реакционноспособной гетерогенной системы эффективный метод управления химическими превращениями [1-3]. Данный метод, основанный на подходе импульсного подвода механической энергии к обрабатываемым веществам, широко применяется для стимулирования различных твердофазных реакций [4]. Таким образом, механическая обработка позволяет расширить возможности получения материалов с варьируемым комплексом свойств. В процессе МО происходит значительное диспергирование реагентов, увеличивается площадь их контакта и создается новая высокодефектная структура в них, характеризующаясь повышенным запасом избыточной энергии. Ускорение химической реакции при механической активации обусловлено “накачкой” в реагирующие вещества дополнительной энергии, которая накапливается в образующихся структурных дефектах и уменьшает активационный барьер химической реакции. Формирование агломератов (или механокомпози́тов) происходит путем

образования частиц, содержащих оба компонента смеси. Скорость образования механокомпозитов зависит от размеров, формы, количества частиц, их реологических свойств, вероятности их “намазывания” друг на друга, количества вещества, остающегося в местах соударений, и поглощаемой мощности мельницы. Проведенные на основе разработанной математической модели расчеты показали, что можно выделить три области, определяющие различные режимы механической обработки бинарной порошковой смеси (рис. 1). Область I соответствует режимам механической обработки, при которых не происходит заметной агломерации смеси. В этом случае механокомпозиты практически не образуются, что приводит к существенной неполноте химического превращения. Область II характеризует режимы механообработки, способствующие осуществлению полной агломерации смеси без заметного химического превращения в ней. В итоге, порошковая смесь состоит из частиц механокомпозитов, в которых помимо продукта реакции (F) присутствует значительное количество исходных компонентов (A+B). Полное химическое превращение бинарной механообрабатываемой порошковой смеси в конечный продукт F осуществляется при режимах механической обработки, соответствующих области III. Здесь конечный продукт механообработки состоит из частиц механокомпозитов, в которых полнота реакции максимальна. Таким образом, выявлено, что скорость агломерации оказывает существенное влияние на интенсивность образования продукта реакции в механообрабатываемой порошковой смеси. Определены режимы механической обработки, способствующие получению конечного продукта с заданным фазовым составом и структурой.

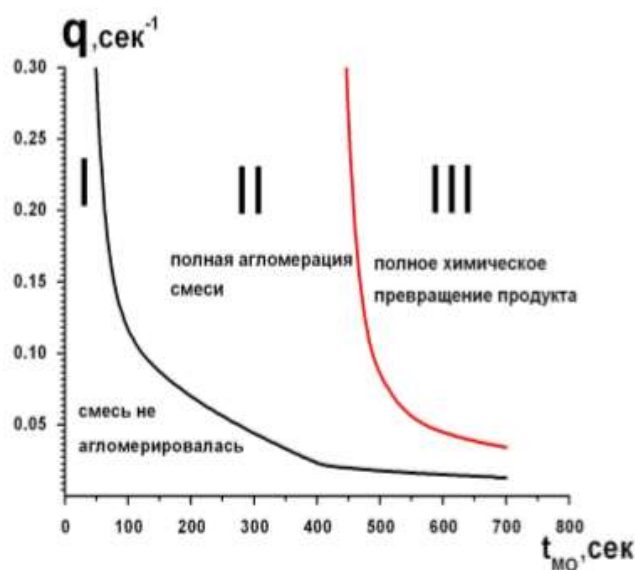


Рис. 1. Диаграмма «время механической обработки ($t_{\text{МО}}$) – константа скорости агломерации (q)», определяющая различные режимы формирования частиц механокомпозитов

Список литературы

1. Булгакова Т.И. Реакции в твердых фазах. М. : Изд-во МГУ, 1972. С. 50–54.
2. Авакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. Новосибирск : Наука. Сибирское отделение, 1986. 303с.
3. Смоляков В.К., Лапшин О.В. Макроскопическая кинетика механохимического синтеза. Томск : Изд-во Института оптики атмосферы СО РАН, 2011. С. 3–26.
4. Болдырев В.В. Механохимия в Сибири, Вестник РАН, 2018, Т. 88. № 3. С. 258–267.

УДК 544.228

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДИЕМ ВОЛЬФРАМАТОВ
ВИСМУТА
SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF VANADIUM - CONTAINING BISMUTH
TUNGSTATES**

**Сабилова И.Э.¹, Каймиева О.С.¹, Буянова Е.С.¹, Петрова С.А.²
Sabirova I.S.¹, Kaimieva O.S.¹, Buyanova E.S.¹, Petrova S.A.²**

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

²Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург,
Россия

e-mail: adultchild16@gmail.com

The solid solutions of $\text{Bi}_{23}\text{W}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{46,5-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4,5-x}\text{V}_x\text{O}_{47,25-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{48-\delta}$ ($x=0; 0,1$) with the cubic structure have been prepared by solid state reactions. It is found, that the electroconductivity of the vanadium substituted bismuth tungstates is higher than for the matrix compounds.

Актуальность работы обусловлена необходимостью разработки электрохимических источников энергии безопасных для окружающей среды [1]. Одними из наиболее перспективных материалов с высокой ионной проводимостью при относительно низких температурах являются вольфраматы висмута с кубической структурой флюорита, что позволяет их рассматривать в качестве электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [2, 3]. Основной задачей на сегодняшний день является повышение электропроводности, механической и химической стабильности вольфраматов висмута по отношению к другим компонентам ТОТЭ. Одним из способов достичь желаемых результатов является введение в структуру вольфраматов висмута различных подходящих ионов. Однако в литературе отсутствуют сведения о подобных исследованиях допированных $\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46,5}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4,5}\text{O}_{47,25}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$ [4, 5].

Поэтому целью настоящей работы является получение твердых растворов $\text{Bi}_{23}\text{W}_{4-x}\text{V}_x\text{O}_{46,5-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{4,5-x}\text{V}_x\text{O}_{47,25-\delta}$, $\text{Bi}_{22}\text{W}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{48-\delta}$ (где $x=0; 0,1$) и изучение их электропроводящих свойств.

Образцы были получены твердофазным методом синтеза путем ступенчатых отжигов в интервале температур 500-1000°C. В качестве исходных соединений взяты Bi_2O_3 , WO_3 , V_2O_5 . Промежуточные перетирания вольфраматов висмута проводили в агатовой ступке с использованием этилового спирта в качестве гомогенизатора. На заключительной стадии проведена закалка образцов с 1000 °С на комнатную температуру для стабилизации флюоритоподобной фазы. Аттестацию полученных порошкообразных образцов проводили с помощью рентгенофазового анализа (дифрактометр ДРОН-3, CuK_α -излучение), по результатам которого все образцы обладают кубической структурой (пр. гр. $Fm-3m$). Параметры элементарной ячейки рассчитаны и приведены в [1].

Таблица 1

Рентгенографические характеристики вольфраматов висмута

Состав	$a \pm 0,001, \text{Å}$	$V \pm 0,03, \text{Å}^3$	Состав	$a \pm 0,001, \text{Å}$	$V \pm 0,03, \text{Å}^3$
$\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46,5}$	5,569	172,73	$\text{Bi}_{23}\text{W}_{3,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{46,5-\delta}$	5,569	172,60
$\text{Bi}_{22}\text{W}_{4,5}\text{O}_{47,25}$	5,562	172,05	$\text{Bi}_{22}\text{W}_{4,4}\text{V}_{0,1}\text{O}_{47,25-\delta}$	5,558	171,72
$\text{Bi}_{22}\text{W}_5\text{O}_{48}$	5,549	170,85	$\text{Bi}_{22}\text{W}_{4,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{48-\delta}$	5,546	170,60

Определение общей электропроводности исследуемых образцов проводили в диапазоне температур от 850 до 300°C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии (импедансметр Elins Z-3000X). Для чего были взяты спеченные в брикеты при 1000°C вольфраматы, на торцевые поверхности которых нанесена мелкодисперсная платина для лучшего контакта с электродами. По полученным в ходе измерений сопротивления годографам импеданса построены температурные зависимости общей электропроводности твердых электролитов. Установлено, что наибольшими значениями электропроводности обладают составы, допированные ванадием: $\text{Bi}_{23}\text{W}_{3,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{46,5-\delta}$ ($\sigma_{700}(\text{Bi}_{23}\text{W}_{3,9}\text{V}_{0,1}\text{O}_{46,5-\delta}) = 3,26 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $\sigma_{700}(\text{Bi}_{23}\text{W}_4\text{O}_{46,5}) = 1,45 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [1].

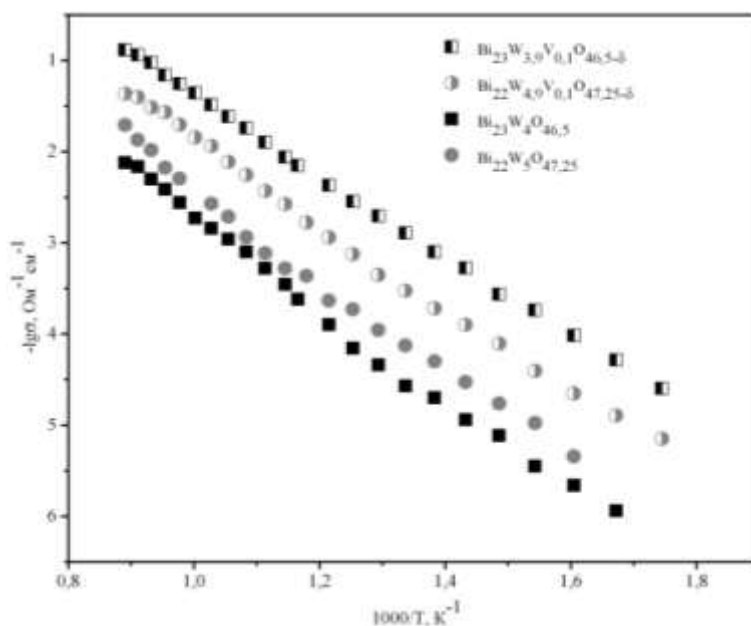


Рис.1. Температурные зависимости общей электропроводности вольфраматов висмута

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации № 4.2288.2017/4.6.

Список литературы

1. Azad A.M., Larose S., Akbar S.A. Review Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells // Journal of Materials Science. 1994. Vol. 29. P.4135–4151.
2. Nithya V.D., Kalai Selvan R., Kalpana D., Vasylechko L., Sanjeeviraja C. Synthesis of Bi_2WO_6 nanoparticles and its electrochemical properties in different electrolytes for pseudocapacitor electrodes// Electrochimica Acta. 2013. Vol. 109. P.720–731.
3. Borowska-Centkowska A., Krok F., Abrahams I., Wrobel W., Dygas J.R., Hull S. Thermal variation of structure and electrical conductivity in $\text{Bi}_{14}\text{WO}_{24}$ // Solid State Ionics. 2011. Vol. 202. P.14–21.
4. Wind J., Auckett J.E., Withers R.L., Piltz R.O., Maljuk A., Ling C.D. Type II $\text{Bi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{1,5+1,5x}$: a (3 + 3)-dimensional commensurate modulation that stabilizes the fast-ion conducting delta phase of bismuth oxide // Acta Crystallographica. 2015. Vol. B71. P. 679–687.
5. Wind J., Kayser P., Zhang Zh., Evans I.R., Ling C.D. Stability and range of the type II $\text{Bi}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{1,5+1,5x}$ solid solution // Solid State Ionics. 2017. Vol. 308. P. 173–180.

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ
THE STUDY OF DEFORMATION AND STRENGTH PROPERTIES OF POLYMER COMPOSITE BASED ON RECYCLED POLYMERIC RAW MATERIALS IN THE PRESENCE OF INORGANIC FILLERS

Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Васильев А.В.

Sadritdinov A.R., Khusnullin A.G., Vasiliev A.V.

Башкирский государственный университет, Уфа, Россия

e-mail: aynur.sadritdinov@mail.ru

This work considers the creation of polymer composite materials with new properties. For this purpose were used inorganic fillers which were introduced into the polymer matrix. The results of physical and mechanical parameters of polymer composite materials based on polypropylene and inorganic dispersed fillers were presented.

Известно, что среди материалов на основе полимеров наибольший интерес в плане дальнейшей модификации и возможностей широкого использования представляют полимерные композиционные материалы (ПКМ) [1]. Основу ПКМ составляют полимерные связующие, в которые для модификации их свойств вводят различные добавки, облегчающие их переработку, повышающие стойкость к различным видам деструкции или горению. Добавками, которые в наибольшей степени изменяют свойства полимерного связующего, являются дисперсные наполнители [2].

Особой группой дисперсных наполнителей являются неорганические наполнители, например, CaCO_3 (мел) и алюмосиликатные полые микросферы, представляющие собой полые внутри шарообразные частицы размером от 20 до 400 мкм. Низкая теплопроводность, высокая прочность, инертность к растворителям, кислотам, щелочам, возможность модификации поверхности и низкая стоимость позволяют широко использовать данные неорганические наполнители при производстве композиционных материалов [3].

Целью данной работы стало исследование возможности переработки полимерных композиционных материалов на основе вторичного полимерного сырья в присутствии различного количества неорганических наполнителей, таких как мел и алюмосиликатные полые микросферы.

В качестве образцов вторичного полипропилена (ПП) использовали вторичный ПП марки 350 белый мастербач. Приготовление композитов осуществляли в расплаве на лабораторной станции (пластограф) «Plastograph EC» фирмы Brabender (Германия) при температуре 180 °С и скорости вращения роторов 30 об/мин в течение 15 мин при нагрузке 200 Н. Прессование осуществляли на автоматическом гидравлическом прессе «Auto MH-NE» производства фирмы «Carver» (США). Вырубка образцов осуществлялась на пневматическом прессе RR/PCP производства фирмы Ray-Run (Великобритания). Физико-механические свойства полимерных композитов при разрыве определяли согласно ГОСТ 11262-80 на универсальной испытательной машине «Shimadzu AGS-X» (Япония) при температуре 23 °С и скорости движения подвижного захвата машины 1 мм/мин.

Как показали проведенные исследования, с увеличением содержания наполнителя в системе «полимер-наполнитель», увеличивается показатель модуля упругости, что говорит о том, что данные композиции устойчивы к динамическим нагрузкам. В то же время, показатели прочности при разрыве и растяжении, а также относительного удлинения при разрыве и растяжении, начинают резко уменьшаться при добавлении дисперсного наполнителя свыше 15 массовых частей (м.ч.). Данное наблюдение обусловлено нарушением сплошности матрицы ПП/алюмосиликатные микросферы и ПП/мел.

Таким образом, можно сделать вывод, что введение дисперсного наполнителя, в количестве до 15 м.ч. позволяет формировать материалы, не уступающие по своим деформационно-прочностным показателям исходному первичному ПП и превышающие по показателям вторичный ПП.

Работа подготовлена в рамках выполнения научно-исследовательской работы в составе комплексного проекта по «Созданию высокотехнологичного производства биоразлагаемых полимерных композитов из вторичного сырья» в ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

Список литературы

1. Юскаев В.Б. Композиционные материалы: учеб. пособие. Сумы : СумГУ, 2006. 199 с.
2. Кербер М.Л. и др. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии: учеб. Пособие. СПб.: изд. Профессия, 2008. 560 с.
3. Панова Л.Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов: учеб. пособие. Саратов : СГТУ, 2010. 68 с.

УДК 547-326+54.057

СИНТЕЗ ЭТИЛГЛИОКСИЛАТА ИЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ SYNTHESIS OF ETHYL GLYOXYLATE FROM SOME DERIVATIVES OF GLYOXYLIC ACID

**Салова О.А., Ботвин В.В.
Salova O.A, Botvin V.V.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: salova.oles@gmail.com

Ethyl ester of glyoxylic acid was synthesized from calcium and sodium salts of glyoxylic acid. Isolation and purification of ethyl glyoxylate were carried out. Structure and mass concentration were determined by HPLC, GC-MS and NMR spectroscopy.

В настоящее время изучение строения и способов синтеза биоразлагаемых полимеров имеет большое значение в современной молекулярной биологии и медицинском материаловедении. Благодаря их ценному свойству – способности подвергаться быстрой деструкции под влиянием факторов окружающей среды, в том числе, разрушаться под воздействием микроорганизмов, биоразлагаемые полимеры используются в медицине в качестве шовного материала для хирургии, имплантатов, которые могут постепенно заменяться в организме на костную, хрящевую и другие виды тканей. Кроме того, перспективно их использование в качестве носителей лекарственных средств в системах с контролируемым дозированием, что позволяет снизить объем вводимого препарата и минимизировать его воздействие на другие клетки [1]. Полиэтилглиоксилаты относятся к малоизученному классу нетоксичных биоразлагаемых полимеров, получаемых из этилового эфира глиоксалево́й кислоты, которые могут быть использованы в качестве полимерной матрицы систем адресной доставки лекарств [2]. Сам этилглиоксилат является реакционноспособным соединением, используемым при синтезе различных ценных органических веществ. При этом, его производство в Российской Федерации отсутствует.

Данная работа посвящена разработке способа синтеза этилглиоксилата как исходного мономера для получения биоразлагаемых полиэтилглиоксилатов из кальциевой и натриевой солей глиоксалевого кислоты с высокими выходом и чистотой.

В качестве исходного вещества использовали глиоксальевую кислоту, полученную по методике [3]. Кальциевые и натриевые соли глиоксалевого кислоты синтезировали путем их обменной реакции с карбонатами кальция и натрия, соответственно. Для синтеза этилглиоксилата из кальциевой соли глиоксалевого кислоты использовали сухую кальциевую соль (дигидрат), этиловый спирт и серную кислоту. По окончании реакции в продуктах реакции содержались целевой этиловый эфир глиоксалевого кислоты, сульфат кальция и вода (рис. 1). Сульфат кальция удаляли из раствора фильтрованием, а из полученного раствора этилглиоксилат выделяли и очищали по методике [4].

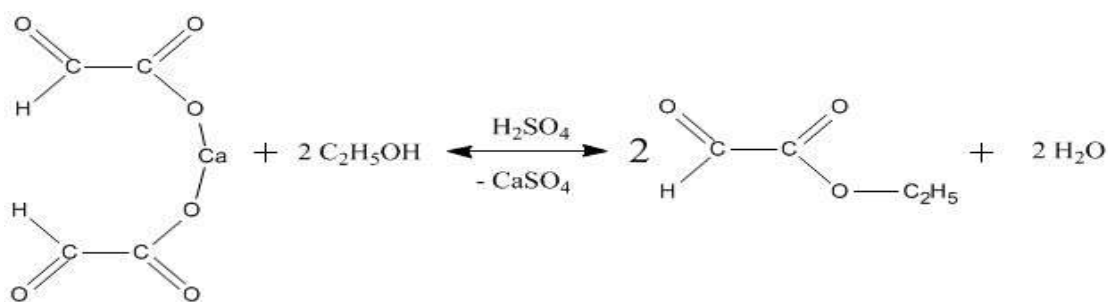


Рис. 1. Получение этилглиоксилата из кальциевой соли глиоксалевого кислоты

По другой методике синтез этилглиоксилата проводили из натриевой соли глиоксалевого кислоты и йодистого этила в среде этанола (рис.2).

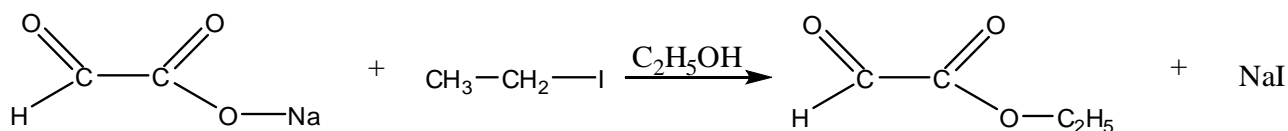


Рис.2. Получение этилглиоксилата из натриевой соли глиоксалевого кислоты

По окончании реакции проводили фракционную перегонку при пониженном давлении 35 мм рт. ст., целевую фракцию этилглиоксилата собирали при температуре 49 °С. В случае обоих методов продукты реакции и очищенный мономерный этилглиоксилат анализировали методами ВЭЖХ, ГХ-МС и ЯМР-спектроскопии. В качестве примера на рисунке 3 представлен ЯМР ¹H спектр полученного этилглиоксилата.

В ЯМР ¹H мономерного этилглиоксилата содержатся сигналы протонов метильных, метиленовых и альдегидной групп в области 1,38 ppm, 4,37 ppm и 9,39 ppm, соответственно, а также малоинтенсивные сигналы, относящиеся к олигомерным примесям. Преимуществом данных методов является использование доступных и недорогих реактивов, а также малое количество этапов проведения синтеза. Метод синтеза этилглиоксилата из натриевой соли глиоксалевого кислоты считается наиболее предпочтительным, поскольку не сопровождается образованием большого количества побочных продуктов.

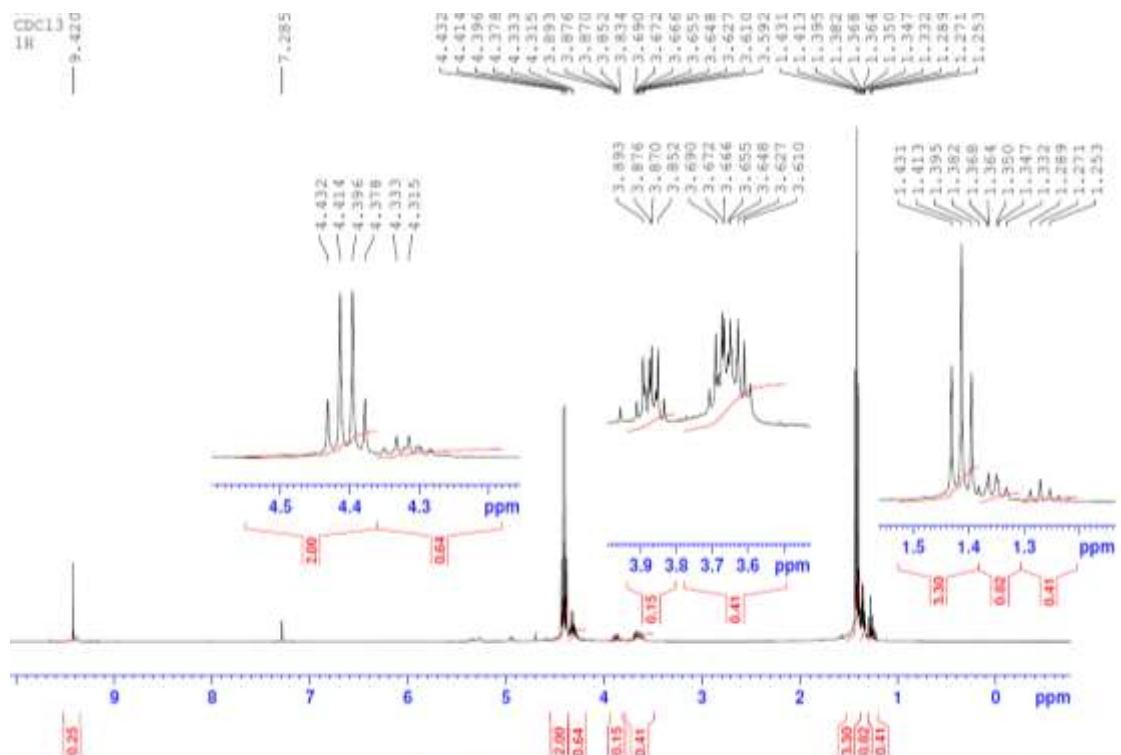


Рис.3. ЯМР ^1H спектр полученного этиглиоксилата

Список литературы

1. Hoffman A. S. The origins and evolution of «controlled» drug delivery systems // J. Contr. Release. 2008. Vol. 132. P. 153–163.
2. P Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immolative Polymers from Readily Accessible Monomers / B. Fan [etc.] // J. Am. Chem. Soc. 1975. Vol. 17. P.4264–4268.
3. Pozdniakov M., Rubtsov K., Botvin V. Exchange reactions control for selective separation of glyoxylic acid in technological mixtures of glyoxal oxidation // Separation Science and Technology. 2017. Vol. 52 (5). P.876–882.
4. Nikhil R. Synthesis of alkyl glyoxylates / R. Nikhil, B. Samptraaj // Technical Notes. 1998. Vol. 2. P.332–333.

УДК 546.62'41

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}, \text{Nd}$ ZOL-GEL SYNTHESIS OF LUMINESCENT MATERIAL BASED ON CALCIUM ALUMINATE $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}:\text{Eu}, \text{Nd}$

Селюнина Л.А., Брославская Т.В., Мишенина Л.Н.
Selyunina L.A., Broslavskaya T.V., Mishenina L.N.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: SelyuninaLA@mail.ru

Calcium aluminate $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ and phosphors based on it were obtained using sol-gel technology. Complex studies were used to identify the dynamics of phase and structural transformations in the synthesis of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$. The main stages of the calcium aluminate formation were determined using thermal analysis, IR spectroscopy and X-ray phase analysis. Solid-phase interaction in the formation of $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ includes the steps of obtaining calcium carbonate and amorphous alumina (800 °C), aluminates of composition $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ and CaAl_2O_4 (900–1000 °C), $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ and $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ (1000–1100 °C). $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ begins to form at 1100 °C. The graphic image of the structure was constructed according to the obtained atomic coordinates using the ReX Powder diffraction program. Luminescent properties of the

phosphors of the composition $\text{Ca}_{12-(0.05+x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} : \text{Nd}_x\text{Eu}_{0.05}$ ($x = 0,025-0,1$) were investigated. It was determined that the highest intensity of luminescence is achieved at $x = 0,05$. With a further increase in the content of neodyum, there was a concentration quenching of the luminescence.

В последние годы наблюдается тенденция по замещению коммерческих белых светодиодов, которые получают путем сочетания синего светодиодного чипа и желтого люминофора на основе алюмоиттриевого граната на светодиоды, изготовленные на основе комбинации ультрафиолетовых светодиодных чипов и трихроматических кристаллофосфоров. Среди трихроматических люминофоров красный показывает гораздо более низкую эффективность свечения по сравнению с синим и зеленым люминофором. Поэтому в настоящее время является актуальной разработка красных люминофоров, обладающих хорошими фотолюминесцентными характеристиками, высокой термической и химической стабильностью, которые эффективно возбуждаются УФ-излучением. Алюминаты щелочноземельных металлов, обладающие разнообразным химическим составом и многочисленными кристаллическими структурами используются как матрицы для получения эффективных кристаллофосфоров, в качестве иона-активатора применяются ионы трехвалентного европия, которые излучают интенсивный красный свет, соответствующий переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, когда они находятся в нецентросимметричной среде. Фазовый состав, кристаллическая структура и морфология поверхности люминесцентной матрицы сильно зависят от температуры прокаливания и соотношения $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ в исходной реакционной смеси, что оказывает существенное влияние на свойства конечного продукта. Показано, что люминофоры на основе алюминатов щелочноземельных металлов, имеющие одинаковое соотношение $\text{M}^{2+}:\text{Al}^{3+}$ в равноценных структурах обладают интенсивностью излучения увеличивающейся в ряду $\text{Ca} \rightarrow \text{Ba} \rightarrow \text{Sr} \rightarrow \text{Mg}$ -содержащие люминофоры.

Одними из наиболее перспективных веществ для получения эффективных люминофоров красного цвета свечения являются кубические алюминаты кальция состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, активированные ионами европия (III).

В качестве исходных компонентов синтеза алюминатов кальция использовали тетрагидрат нитрата кальция (Ca^{2+}), нонагидрат нитрата алюминия (Al^{3+}), моногидрат лимонной кислоты (H_3Cit) и дистиллированную воду. Для получения люминесцентных материалов в качестве источника ионов-активаторов использовали оксиды европия (III) и неодима (III), растворенные в концентрированной азотной кислоте.

Соотношение исходных реагентов соответствует стехиометрическому составу продукта. Мольное соотношение $\text{Ca}^{2+}:\text{Al}^{3+}:\text{H}_3\text{Cit}$ равно 12:14:26, суммарное количество ионов металлов и количество лимонной кислоты относятся как 1:1. Количество вводимых оксидов РЗЭ, используемых в качестве активатора люминесценции, рассчитывали, исходя из состава люминофора. Содержание активатора варьировали в диапазоне 1–10 мол. %.

Для определения стадий формирования и температуры отжига прекурсоров для получения целевого продукта применяли термический анализ (синхротронный термоанализатор Netzsch STA 449C, скорость нагрева 10 °/мин, воздушная атмосфера, интервале температур 25–1000 °C, нагревание проводили в тиглях из Al_2O_3). Кинетические параметры образцов рассчитывали с использованием аппроксимационного метода Метцгера-Горовица [1]. Для определения процессов, протекающих при образовании алюмината кальция, исследовали состав промежуточных продуктов методом инфракрасной спектроскопии на ИК–Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в области 350–4000 cm^{-1} . Для интерпретации ИК-спектров применяли литературные источники. Фазообразование и эволюцию структуры алюминатов кальция исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex 600 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) при комнатной температуре с диапазоном углов 2θ от 3 до 80° при скорости сканирования 2°/мин. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных PDF-2. Уточнение структуры было выполнено методом Ритвельда (программа дифракции ReX Powder [2–4]),

модель кристаллической структуры построена с использованием программы VESTA [5]. Морфологию поверхности образцов исследовали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000 с увеличением в 1000–5000 раз, при ускоряющем напряжении 15 кВ, в условиях режима снятия зарядки с образца (электронная пушка: $5 \cdot 10^{-2}$ Па; камера для образца: 30–50 Па). Элементный анализ кристаллофосфоров проводили на приставке для энергодисперсионного микроанализа Quantax-70. Люминесцентные свойства алюминатов кальция, активированных ионами РЗЭ, исследовали на спектрофлуориметре Solar CM2203.

На основании проведенного эксперимента предложены стадии фазообразования алюмината кальция состава $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Установлено, что образование алюмината кальция протекает через ряд параллельных процессов, связанных с потерей растворителя (до 120 °С), разложением органических соединений (250–600 С), получением аморфного оксида алюминия (около 600 °С), кристаллических карбоната кальция (около 450 °С) и оксида кальция (около 650 °С) и последующим их взаимодействием. Кристаллические алюминаты кальция формируются выше 750 °С, при увеличении температуры происходит ряд последовательных превращений: CaAl_2O_4 ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) \rightarrow $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{13}$ ($\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$) \rightarrow $\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$ \rightarrow $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Выявлены зависимости между составом алюмината кальция, его кристаллической структурой, морфологией поверхности, количеством и кристаллографическим окружением иона-активатора и люминесцентными характеристиками. Максимальной яркостью обладает люминофоры состава $\text{Ca}_{11,9}\text{Eu}_{0,05}\text{Nd}_{0,05}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$, полученный при температуре 1200 °С, с размером частиц 5–25 мкм, кристаллографическое окружение ионов европия (III) и неодима (III) соответствует искаженному семивершиннику, КЧ по кислороду равно 7.

Список литературы

1. Фалко М.Б. Неизотермическая кинетика в термическом анализе. Томск : Изд-во Томск. Ун-та, 1980. 110 с.
2. Bortolotti M., Lonardelli I. ReX. Cell: a user-friendly program for powder diffraction indexing // J. Appl. Cryst. 2013. Vol. 46. P. 259–261.
3. Boultif A, Louër D Powder pattern indexing with the dichotomy method // J. Appl. Cryst. 2004. Vol. 37. P. 724–731.
4. Visser J. W. A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // J. Appl. Cryst. 1969. Vol. 2. P. 89–95.
5. Momma K., Izumi F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // J Appl. Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272–1276.

УДК 669.715:620.193

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА Zn55Al, ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ
KINETICS OF OXIDATION OF ZN55AL ALLOY DOPED WITH INDIUM IN SOLID STATE

Сиродждинов Э.Н.¹, Обидов З.Р.¹, Ганиев И.Н.¹, Новоженев В.А.², Стручева Н.Е.².
Sirodzhidinov E.N.¹, Obidov Z.R.¹, Ganiev I.N.¹, Novozhenov V.A.², Strucheva N.E.².

¹Институт химии им. В.И. Никитина, А.Н. Республики Таджикистан

²Алтайский государственный университет, Барнаул, Россия

Email: novozhenov@email.asu.ru

The thermogravimetric method investigates interaction of Zn55Al alloy, doped with indium, with air oxygen in an interval to temperature 473-623K in the firm condition. Kinetic parameters of process of high-temperature oxidation of alloys are defined. Showed, that additives of indium within 0,01-0,05 wt.% slightly increase oxidability of an initial alloy, and products of oxidation of alloys are oxides Al₂O₃, ZnO and In₂O₃.

Сплавы цинка с алюминием используются как анодные материалы для защиты от коррозии стальных изделий, конструкций и сооружений. Известно, что для защиты стали от коррозии разработано несколько типов Zn-Al покрытий и протекторов [1,2]. Для повышения коррозионностойкости покрытий и коэффициента полезного действия протекторов из указанных сплавов при защите от коррозии часто используют различные металлы, в том числе и металлы подгруппы галлия [3].

Целью нашей работы явилось изучение влияния температуры и химического состава на окисляемость сплавов системы Zn55Al, легированных индием в твёрдом состоянии. Для решения поставленной задачи применяли метод термогравиметрии с непрерывным взвешиванием образцов.

Таблица 1

Кинетические и энергетические параметры процесса окисления сплава Zn55Al, легированного индием

Содержание индия, мас. %	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления К·10 ⁻⁴ , кг·м ⁻² ·с ⁻¹	Эффективная энергия активации окисления, кДж/моль
-	623	3,73	154,4
0,05	623	5,35	128,5
0,5	623	6,03	118,6
1,0	623	6,41	115,9

В целом, по данным экспериментальных исследований кинетики высокотемпературного окисления сплава Zn55Al, легированного индием, в твёрдом состоянии кислородом газовой фазы, установлено, что сплавы с 0,5 и 1.0 мас. % индием, по сравнению с низколегированными сплавами (0,01–0,1 мас. %), обладают наибольшим значением истинной скорости окисления и наименьшей величиной эффективной энергии активации. Выявлено, что легирующий компонент незначительно увеличивает окисляемость сплава Zn55Al в пределах 0,01–0,05 мас. % индия (табл. 1) Определено, что продукты окисления исследованных сплавов состоят из оксидов Al₂O₃, ZnO и In₂O₃.

Список литературы

1. Кечин В.А., Люблинский Е.Я. Цинковые сплавы. М. : Металлургия, 1986. 247 с.
2. Алиханова С.Д., Ганиев И.Н., Обидов З.Р. Кинетика окисления сплавов Zn5Al и Zn55Al, легированного неодимом. Изв. АН РТ. Отд. физ.-мат., хим., геол. и техн. н. 2012. №3 (148). С. 92–97.

3. *Одинаева Н.Б., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Амини Р.Н.* Потенциодинамическое исследование сплава Zn+0,5% Al, легированного таллием. ДАН РТ. 2014. Т. 57. № 8. С. 686–689.

УДК 544.032

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ
KINETIC FEATURES OF THE OXIDATION PROCESS OF NANOSIZED GALLIA FILMS

Суровая В.Э.¹, Бин С.В.²
Surovaya V. E.¹, Bin S. V.²

¹Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, Кемерово, Россия

²Кемеровский государственный университет, Кемерово, Россия
e-mail: sur.vik@mail.ru

The paper presents the results of studies of the optical properties of gallium nanoscale films as a function of thickness ($d = 5\text{--}65$ nm) and heat treatment time at $T = 773\text{K}$. It has been established that in the process of oxidizing gallium films a new substance is formed - gallium (III) oxide. The degree of thermal transformation increases with decreasing thickness of gallium films, and the kinetic curves are described in terms of linear, inverse logarithmic, parabolic, and logarithmic laws.

При наноструктурировании материалы могут получать новые свойства и необычные характеристики. Оценка стабильности наноструктур в различных экстремальных условиях очень актуальна. Ga и Ga₂O₃ обладают положительными свойствами, и применяются практически во всех областях науки, техники, промышленности [1].

С помощью ВУП-5М были изготовлены нанопленки Ga ($d=5\text{--}65$ нм) методом термического испарения в вакууме [2-5]. Подложками служили стекла от фотопластинок ГОСТ 9284-59. Толщины объектов определяли спектрофотометрическим методом (спектрофотометр «Shimadzu UV-1700») и методом кварцевого микровзвешивания (кварцевый резонатор). Нанопленки подвергали термическому воздействию в муфельной печи «МИМП-3П», размещая их на предварительно нагретую до 773К фарфоровую подставку. Эффекты процесса окисления нанопленок Ga проводили на спектрофотометре «Shimadzu UV-1700». Измерения фото-ЭДС (УФ) проводили в вакууме. Контактную разность потенциалов (КРП) между образцами галлия, оксида галлия (III) и электродом сравнения из платины измеряли до и после термической обработки образцов при температуре $T = 773$ К в интервале давлений ($P = 1,3 \cdot 10^5\text{--}1 \cdot 10^{-5}$ Па), используя модифицированный метод Кельвина.

В результате проведенных исследований было установлено, что оптические свойства нанопленки Ga до, в процессе и после окисления при 773К зависят от времени и толщины объектов. Установлено, что в процессе окисления уменьшается оптическая плотность объектов в интервале $\lambda = 190\text{--}1100$ нм и образуется спектр поглощения нового вещества. Длинноволновой порог поглощения, находится при $\lambda \approx 257\text{--}263$ нм, оптическая ширина запрещенной зоны составляет $E \approx 4,7\text{--}4,8$ эВ [5-7]. Данное значение совпадает с шириной запрещенной зоны Ga₂O₃. Очевидно, что в процессе окисления, в атмосферных условиях при 773К, нанопленок галлия образуется оксид галлия (III).

Используя результаты гравиметрических исследований и измерений спектров поглощения и отражения пленок галлия разной толщины до и в процессе термической обработки образцов при $T=773\text{K}$ были рассчитаны и построены кинетические зависимости степени превращения:

$$\alpha = (A_{\text{Ga}} - A_{\text{обр.}}) / (A_{\text{Ga}} - A_{\text{Ga}_2\text{O}_3}),$$

где A_{Ga} , $A_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ – величина оптической плотности нанопленок Ga и Ga_2O_3 при $\lambda = 720$ нм; $A_{\text{обр.}}$ – оптическая плотность нанопленки Ga.

Установлено, что с уменьшением толщины пленок галлия наблюдается увеличение степени термического превращения (рис. 1).

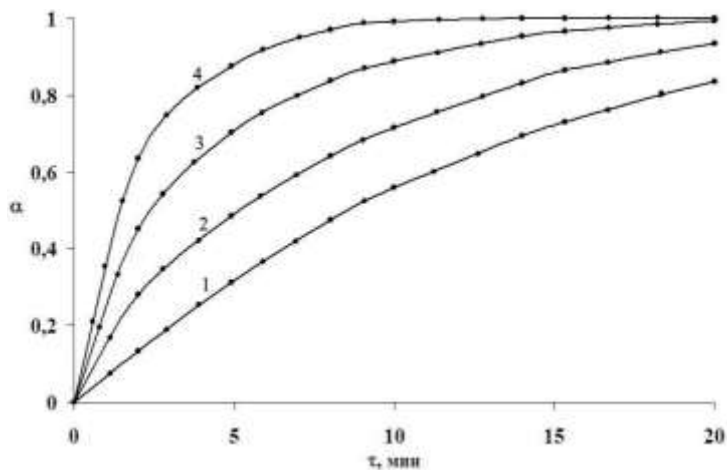
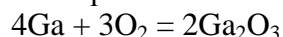


Рис. 1. Зависимость степени термического превращения от толщины нанопленок Ga: 1 – 23 нм, 2 – 20 нм, 3 – 15 нм, 4 – 10 нм

При сопоставлении масс оксида галлия (III), определенных методом кварцевого микровзвешивания при $T = 773$ К, а также рассчитанных по уравнению реакции окисления:



установлено их удовлетворительное совпадение. Этот факт также является дополнительным свидетельством того, что в процессе тепловой обработки пленок галлия образуется слой оксида галлия (III).

Кинетические кривые степени термического превращения пленок галлия разной толщины условно можно разбить на несколько участков: линейный ($\alpha = K\tau + A$), обратный логарифмический ($K / \alpha = B - \lg\tau$), параболический ($\alpha^2 = K\tau + B$) и логарифмический ($\alpha = K \lg(B\tau + 1)$), где K – константа скорости формирования оксида галлия (III), A и B – постоянные интегрирования, τ – время взаимодействия.

Наличие соответствующих участков, а также их продолжительность определяется толщиной пленок галлия. По мере увеличения толщины пленок галлия наблюдается увеличение продолжительности участков кинетических кривых степени превращения.

Список литературы

1. Андриевский Р.А. Наноматериалы на металлической основе в экстремальных условиях. М. : Лаборатория знаний, 2016. 102 с.
2. Суевой Э.П., Бугерко Л.Н., Суевая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках свинца // Журнал физической химии, 2015. Т. 89. № 1. С. 85.
3. Суевой Э.П., Бугерко Л.Н., Суевая В.Э., Бин С.В. Кинетические закономерности термических превращений в наноразмерных пленках висмута // Журнал физической химии, 2012. Т. 86. № 4. С. 702.
4. Суевой Э.П., Бугерко Л.Н., Суевая В.Э. Кинетические закономерности взаимодействия наноразмерных пленок висмута с аммиаком // Журнал физической химии, 2013. Т. 87. № 6. С. 1020.
5. Суевой Э. П. Закономерности формирования наноразмерных систем галлий-оксид галлия / Э. П. Суевой, А. А. Сухорукова, С. В. Бин // Неорганические материалы. 2014. Т. 50, № 12. С. 1287–1292.
6. Золотарев В. М. Оптические постоянные природных и технических сред. Справочник / В. М. Золотарев, В. Н. Морозов, Е. В. Смирнова. Л. : Химия, 1984. 216 с.
7. Лазарев В.Б., Соколов В. В., Шаплыгин И. С. Химические и физические свойства простых оксидов металлов. М. : Наука, 1983. 239 с.

УДК 544.723.2, 544.77

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II) НА СЕРЕБРЕ
МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (РФЭС)
STUDYING THE REACTION OF CARBON OXIDE OXIDATION (II) ON SILVER BY X-
RAY ELECTRON SPECTROSCOPY (XPS)**

Тимофеева Л.П

Timofeeva L.P

Сибирский государственный медицинский университет, Томск, Россия

e-mail: ogntan@yandex.ru

In this work, we studied the adsorption of oxygen, carbon monoxide (II), and the reaction of CO oxidation on silver foil under high vacuum conditions by XPS and thermal desorption (TD) with mass spectrometric analysis of the gas phase. It is shown that at temperatures of 380–170 K, O_{ads} with $E(O1S) = 528,4$ eV is most active. And there is an increase in the reaction rate of CO oxidation with decreasing temperature. It is assumed that under these conditions the reaction of CO oxidation on silver proceeds in the adsorption layer in the manner of the Langmuir-Hinshelwood mechanism.

Вопрос о механизме гетерогенно-каталитических реакций является главнейшим и наиболее сложным вопросом теории и практики катализа на металлах. Сложность определяется тем, что механизм и кинетика реакций тесно связаны с природой адсорбционных соединений, химическим составом, структурой поверхности металла и их изменением под действием реакционной среды. Детальные сведения о процессах на поверхности катализаторов могут быть получены при изучении адсорбции и катализа на модельных системах – чистых металлах современными физическими методами исследования.

В данной работе изучалась адсорбция кислорода, оксида углерода (II) и реакция взаимодействия адсорбированного кислорода с СО на чистом серебре (фольге) методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и термодесорбции (ТД) с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы в условиях глубокого вакуума.

Установлено, что на поверхности серебра кислород может находиться в различных состояниях, характеризующихся на спектрах РФЭС линиями со значениями энергий связи электронов на уровне O1S: 528,4; 529,4; 530,3; 531,8 эВ, соответственно. Это зависит от условий адсорбции (температуры адсорбции, давления кислорода, условий обработки поверхности). Показано сильное влияние состояния поверхности серебра на условия формирования и термическую устойчивость данных форм кислорода. Установлено, что адсорбционный кислород может диффундировать в объем металла при $T > 300$ К (данные РФЭС).

Изучение адсорбции СО на серебре проводилось при $P(CO) \leq 1 \cdot 10^{-5}$ Тор и при $T \geq 100$ К. Исследования показали, что на чистой поверхности серебра СО при указанных условиях не адсорбируется. Взаимодействие адсорбированного кислорода с СО на серебре проводилось в интервале температур 80 – 400 К. Реакция окисления СО может протекать, по крайней мере, по двум механизмам: “ударному” – Или-Ридила или “адсорбционному” – Лэнгмюра-Хиншельвуда. Интересной особенностью реакции ($O_{ads} + CO$) на серебре является увеличение скорости реакции при понижении температуры в интервале температур 380 – 170 К. Этот экспериментальный факт предположительно можно объяснить тем, что реакция окисления СО протекает не по “ударному”, а по “адсорбционному” механизму. Увеличение времени пребывания молекул СО на поверхности, которое следует ожидать при понижении температуры образца, может являться причиной возрастания скорости реакции в этих условиях. Подобное явление наблюдается и для платиновых металлов. Следует отметить, что наибольшей реакционной способностью в отношении к СО обладает O_{ads} с наименьшей энергией связи уровня O1S, равной 528,4 эВ.

Двуокись углерода (CO_2), образованная в результате взаимодействия слабосвязанной окиси углерода и адсорбированного кислорода ($E_{\text{св}} = 528,4$ эВ), легко десорбируется с поверхности серебра при $T > 100$ К, что может служить признаком физического характера адсорбции CO_2 на серебре (данные масс-спектропии и РФЭС).

На основании полученных данных сделан вывод, что реакция окисления СО на серебре в указанных условиях протекает в адсорбционном слое по типу механизма Лэнгмюра-Хиншельвуда.

УДК 546.41

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ В СИСТЕМЕ
ПОЛИЛАКТИД-ГИДРОКСИАПАТИТ
STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL DEPENDENCE IN THE POLYLACTIDE-
HYDROXYAPATITIS SYSTEM**

**Торопков Н.Е., Петровская Т.С., Антонкин Н.С.
Tоропков N.E., Petrovskaya T.S, Antonkin N.S.**

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия
e-mail: zerogooff@gmail.com

Effects of particle size distribution on physical properties such as viscosity, heat and mechanical properties of 3D-printed hydroxyapatite (HA)/poly lactic acid (PLA) were investigated. The melting temperature of PLA was shifted to a lower temperature because of the dispersion of HA particles. However, the cold crystallization temperature shifted to a lower temperature at high HA composition, suggesting that HA particles acted as a nuclear agent.

Введение. Обширные дефекты костей (например, при онкологии) требуют использования имплантатов со сложной геометрией, что остается труднорешаемой задачей. С этой точки зрения наиболее подходящими материалами для формирования сложных объектов являются термопластичные полимеры карбоновых кислот, благодаря чему они широко применяются в восстановительной медицине для лечения переломов, в том числе заменяя металлические штифты [1, 2]. Ослабление отрицательного влияния полимера может быть достигнуто путем сочетания в одном композите биополимера и кальциевых фосфатов.

Материалы и методы. Для определения прочности на сжатие и циклов нагружения до полного разрушения материала печатались кубики размером $10 \times 10 \times 10$ мм (10 шт.), для определения прочности на изгиб и ударную вязкость по Шарпи – балочки размером $10 \times 10 \times 55$ мм (20 шт.). Измерение краевого угла смачивания производилось на дисках диаметром 25 мм и высотой 1 мм. Для исследования поведения композитов при нагревании использовался метод синхронного термического анализа на приборе NETZSCH STA 449 F3. Скорость нагрева 3 °С/мин.

Результаты и обсуждение. Исследуемые композиты на основе ПЛА содержат ГАП в диапазоне от 5 до 30%, и добавки пластификатора от 1 до 4 %. Известно, что ГАП сравнительно легко распределяется в растворе ПЛА при введении в количестве до 10 % [2]. Агрегация наиболее выражена в составе с содержанием 30 %. Введение пластификатора в количестве до 4 % позволяет исключить седиментацию и обеспечить однородность композитов, что является важным условием качественной печати. Механические характеристики композитов разработанных составов (рис.1) соответствуют и превосходят показатели естественной кости, а также ПЛА, и значительно превосходят показатели кальций фосфатной керамики.

Известно, что при нагревании ПЛА в диапазоне температур 130–150 °С, происходит холодная кристаллизация полилактида с частичным разложением полилактида до лактида [3]. В композиции ПЛА-ГАП, температура конденсации лактида из полилактида снижается с ростом содержания ГАП (рис. 2, а). Это обусловлено наличием группы –ОН в ГАП, индуцирующей разложение полилактида.

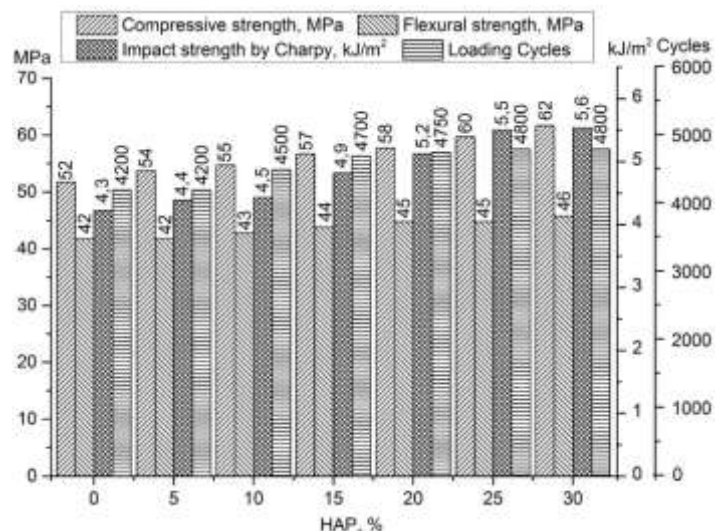


Рис. 1. Механические характеристики исследуемых композитов, содержащих ГАП от 5 до 30 %, в сравнении с чистым ПЛА

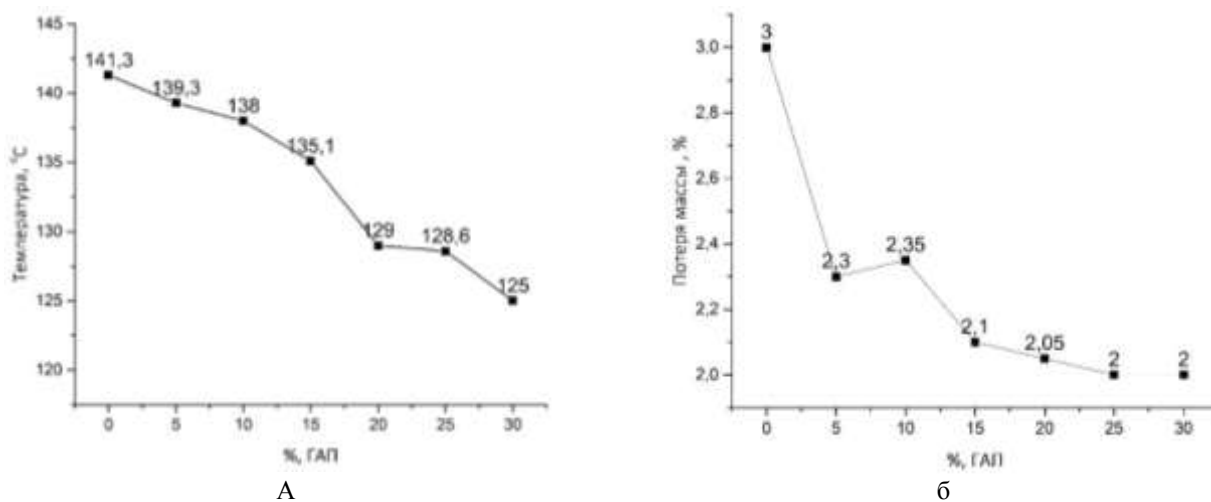


Рис. 2. Зависимость температуры холодной кристаллизации полилактида (а) и потери массы ПЛА (б) от содержания ГАП

Симбатно снижается потеря массы в пересчете на полимер (рис. 2, б), что может свидетельствовать об образовании нового соединения.

Закключение

Полученные данные показывают, что сочетание ГАП и ПЛА в одном материале, обеспечивает синергию физико-химических свойств композитов на их основе, открывая перспективу их использования в восстановительной медицине, в частности, в объемных структурах, несущих нагрузку.

Список литературы

1. Ratner B.D.; Hoffman A.S.; Schoen F.J.; Lemons J.E. Biomaterials science: an introduction to materials in medicine. 2nd edition / Eds. San Diego: Elsevier Academic Press, 2004. 851 pp.
2. Petrovskaya T.S.; Vereschagin V.I. Effectiveness of the technologies of titanium implants covering, Key Engineering Materials. 2015. Vol. 670. 183–188.
3. Petrovskaya T. S., Toropkov N. E., Mironov E.G., Azarmi F. 3D printed biocompatible polylactide-hydroxyapatite based material for bone implants // Materials and Manufacturing Processes. 2018. Vol. 33. №. 16. P. 1989–1904.

УДК 546.82, 54.057

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА(IV) С ОКСИДОМ ЦЕРИЯ(IV) ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ PRODUCTION OF FILM BASED ON TITANIUM(IV) OXIDE WITH CERIUM(IV) OXIDE FROM FILM-FORMING SOLUTION

Федосов Д.С., Халипова О.С., Козик В.В.
Fedosov D.S., Khalipova O.S., Kozik V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: Chalipova@mail.ru

This study focuses on the preparation and properties of $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ thin films with thickness less than 100 nm using the sol-gel method that can be used as electrochromic counter electrodes, self-cleaning devices and photocatalytic systems. Thin film $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ have been prepared from film-forming solutions based on $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ and $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ in butanol on glass and silicon substrates by dip-coating and spin-coating techniques respectively. The morphology and optical properties of films were studied by scanning electron microscopy, ellipsometry and spectrophotometry.

Пленки $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ представляют значительный интерес для различных областей промышленности и могут быть использованы при изготовлении противоэлектродов электрохромных устройств [1], антибликовых покрытий [2], самоочищающихся стекол [3], газовых сенсоров [4, 5], фотокатализаторов [6], антибактериальных покрытий [7]. CeO_2 , который характеризуется легкостью перехода между окисленной и восстановленной формами $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$ [8], способствует улучшению функциональных характеристик пленок на основе TiO_2 . Согласно данным работ [6, 7] CeO_2 способен стабилизировать фазу анатаза TiO_2 и способствует уменьшению ширины запрещенной зоны, что позволяет материалам $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ проявлять фотокаталитическую активность не только в УФ, но и в видимой области спектра. Для получения пленок $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ широко применяется золь-гель метод синтеза [1-5], относящийся к энергосберегающим, простым, не требующим использования дорогостоящего оборудования методам. В качестве прекурсоров синтеза используют CeCl_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, TiCl_4 ; бутиловый или этиловый спирты – в качестве растворителя. Получение стабильных золь достигается за счет варьирования и строгого контроля pH среды, введения в их состав полимеризующих агентов или катализаторов (HCl , CH_3COOH), что приводит к получению пленок толщиной 100–250 нм [1-5].

Целью данной работы являлось установление условий получения пленок $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ толщиной до 100 нм из пленкообразующих растворов и изучение их оптических свойств.

Для получения пленок готовили 0,2 М пленкообразующий раствор (ПОР) на основе тетрабутоксититана и кристаллогидрата нитрата церия(III). В качестве растворителя использовали бутанол. Количество исходных веществ, необходимое для приготовления ПОР, рассчитывали из необходимости получения пленок $\text{TiO}_2\text{-CeO}_2$ с содержанием оксида церия(IV) 5, 10, 15, 20, 25 и 30 масс. %. Также были приготовлены ПОР $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и ПОР $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$ для получения пленок TiO_2 и CeO_2 соответственно.

Пленкообразующую способность ПОР оценивали методом вискозиметрии. Вязкость растворов измеряли, применяя капиллярные вискозиметры типа ВПЖ–2.

Пленки $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$, TiO_2 и CeO_2 на кремниевых подложках получали из приготовленных ПОР методом центрифугирования при скорости вращения центрифуги 2500 обр./мин. Пленки на стеклянных подложках получали методом вытягивания со скоростью 2–3 мм/мин. Полученные образцы сушили в сушильном шкафу 1 час при температуре 60 °С и затем отжигали 1 час в муфельной печи при температуре 700 °С (для пленок на кремниевых подложках) и 600 °С (для пленок на стеклянных подложках). Температура отжига была выбрана на основании результатов термического анализа высушенных при 60 °С ПОР, который проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449 C Jupiter.

Морфологию полученных пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии. Съемку образцов проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Hitachi TM-3000. Толщину (d) и показатель преломления (n) пленок оценивали методом эллипсометрии, проводя измерения на лазерном эллипсометре SE400advanced. Пропускание пленок на стекле в видимой области спектра изучали на спектрофотометре «ПЭ-5400УФ» в диапазоне длин волн 400–1000 нм.

Для получения качественных равномерных пленок $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ пленкообразующий раствор должен характеризоваться стабильным значением вязкости. Методом вискозиметрии было установлено, что вязкость исследуемых растворов стабилизируется на 3 сутки со дня их приготовления, не зависимо от состава ПОР. Вязкость ПОР $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{--Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_4\text{H}_9\text{OH}$ в день приготовления тем выше, чем больше в их составе соли нитрата церия(III), что может быть связано с более высоким значением вязкости раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_4\text{H}_9\text{OH}$. Методом термического анализа было установлено, что увеличение содержания соли нитрата церия(III) в составе ПОР $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{--Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_4\text{H}_9\text{OH}$ приводит к увеличению температуры их термической деструкции от 600 °С (ПОР для получения пленок 95 масс.% TiO_2 – 5 масс.% CeO_2) до 700 °С (ПОР для получения пленок 70 масс.% TiO_2 – 30 масс.% CeO_2).

Результаты растровой электронной микроскопии показали, что пленки $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ полученные на кремниевых и стеклянных подложках однородные и не имеют трещин на поверхности. Методом эллипсометрии было установлено, что пленки $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$, полученные на кремниевых и стеклянных подложках, имеют толщину 35–50 нм. Значение показателя преломления пленок $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ увеличивается от 1,9 до 2,3 при увеличении содержания диоксида церия от 5 до 30 масс.%. Полученные однослойные пленки $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ на стеклянных подложках характеризуются высоким пропусканием в видимой области спектра: значение коэффициента пропускания пленки 95 масс.% TiO_2 – 5 масс.% CeO_2 достигает 89% при длине волны 600 нм, в то время как значение коэффициента пропускания пленки 70 масс.% TiO_2 – 30 масс.% CeO_2 составляет 76 %.

Таким образом, в ходе работы для получения пленок $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ толщиной до 100 нм предложен ПОР $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4\text{--Ce}(\text{NO}_3)_3\text{--C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с концентрацией 0,2 М. Было установлено, что необходимыми условиями получения равномерных пленок $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$ являются созревание ПОР в течение 3 суток со дня их приготовления, и термическая обработка на поверхности подложек: высушивание 1 ч при 60 °С; отжиг 1 ч при 600–700 °С.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-11037 от 24.07.2018 года.

Список литературы

1. Verma A., Bakhshi A.K., Agnihotry S.A. Effect of different precursor sols on the properties of $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ films for electrochromic window applications // *Electrochimica Acta*. 2006. 51. P. 4639–4648.
2. Kidchob T., Malfatti L., Marongiu D., Enzo S., Innocenzi P. An alternative sol–gel route for the preparation of thin films in $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2$ binary system // *Thin Solid Films*. 2010. 518. P. 1653–1657.
3. Zhao X., Zhao Q., Yu J., Liu B. Development of multifunctional photoactive self-cleaning glasses // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008. 354. P. 1424–1430.

4. Trinchi A., Li X.Y., Wlodarski W., Kaciulis S., Pandolfi L., Viticoli S., Comini E., Sberveglieri G. Investigation of sol-gel prepared CeO₂-TiO₂ thin films for oxygen gas sensing // Sensors and Actuators B. 2003. 95. P. 145–150.
5. Fray D.J., Mohammadi M.R. Nanostructured TiO₂-CeO₂ mixed oxides by an aqueous sol-gel process: Effect of Ce:Ti molar ratio on physical and sensing properties // Sensors and Actuators: B Chemical. 2010. 150. P. 631–640.
6. Contreras-García M.E., García-Benjume M.L., Macías-Andrés V.I., Barajas-Ledesma E., Medina-Flores A., Espitia-Cabrera M.I. Synergic effect of the TiO₂-CeO₂ nanoconjugate system on the band-gap for visible light photocatalysis // Materials Science and Engineering B. 2014. 183. P. 78–85.
7. Wang H., Wang Z., Hong H., Yin Y. Preparation of cerium-doped TiO₂ film on 304 stainless steel and its bactericidal effect in the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB) // Materials Chemistry and Physics. 2010. 124. P. 791–794.
8. Щербаков. А.Б., Иванова О.С., Козик В.В. и др. Синтез и биомедицинские применения нанодисперсного диоксида церия. Томск : Издательский дом Томского гос. ун-та, 2016. 476 с.

УДК 544.77.022

ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРУ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ
THE STRUCTURE OF MESOPOROUS MATERIALS AS INFLUENCED UPON BY INTERACTION BETWEEN DISPERSIVE COMPONENTS

Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И.
Tselishchev Y.G., Kondrashova N.B., Lebedeva I.I.
 ПФИЦ УрО РАН, Пермь, Россия
 e-mail: tselishch@yandex.ru

Capillary forces acting in liquid interlayers between the particles were evinced to appreciably influence formation of the spatial structure of the mesoporous materials based on silicon/aluminium oxides.

Мезопористые материалы характеризуются развитой поверхностью, упорядоченной структурой и значительным объёмом пор, соразмерных молекулам, широким температурным диапазоном эксплуатации, что делает перспективным их применение при разработке материалов нового поколения и использовании в различных отраслях промышленности. Значительное влияние на формирование структуры мезопористых материалов оказывают силы взаимодействия частиц дисперсных компонентов. Для определения влияния сил исследованы закономерности формирования структуры и свойства мезопористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия на различных стадиях их получения.

В процессе исследований оценены величины и влияние ван-дер-ваальсовых и капиллярных сил взаимодействия частиц, возникающих между дисперсными компонентами в процессе синтеза форм-предшественников (ФП) и мезопористых материалов. С использованием адсорбционных методов исследований определено влияние капиллярных сил на показатели пористой структуры – площадь поверхности пор ($S_{БЭТ}$) и микропор ($S_{МИК}$), объём ($V_{СУМ}$, $V_{МИК}$) и размер ($D_{СР}$) пор и микропор образцов до (1, 3) и после (2, 4) воздействия капиллярных сил (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики ФП мезопористых материалов на основе Al₂O₃ и SiO₂

Образец		$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{СУМ}$, см ³ /г	$S_{МИК}$, м ² /г	$V_{МИК} \cdot 10^3$, см ³ /г	$D_{СР}$, нм
№	на основе					
1	Al ₂ O ₃	19	0,02	-*	-	4,3
2		76	0,07	5,7	3,7	3,9
3	SiO ₂	115	0,21	-	-	7,3
4		123	0,22	7,2	4,1	7,0

«-» – незначительные по величине характеристики ($S_{МИК}$ и $V_{МИК}$);

Влияние капиллярных сил взаимодействия частиц дисперсных материалов сопровождается стягиванием частиц и их агломератов и уменьшением размеров пор (D_{cp} в табл. 1). Удельная площадь поверхности пористых материалов при этом увеличивается. Также получено, что капиллярные силы оказывают значительное влияние на характер и количественные показатели кривых распределения пор по размерам, оцениваемых по десорбционным кривым. Полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с результатами численного моделирования капиллярных сил между частицами дисперсных компонентов.

Таким образом, по результатам исследований оценено влияние сил взаимодействия частиц дисперсных компонентов на формирование структуры форм-предшественников мезопористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия. Показано, что капиллярные силы являются значительными силами в процессе получения мезопористых материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант 17-03-01182_a.

УДК 544.2, 544.23, 544.236.2

**ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕНТРОВ АДсорбЦИИ
ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ПРИ ХРАНЕНИИ
CHANGES IN THE CONTENT OF THE ADSORPTION CENTERS OF HIGH-SILICA
POROUS GLASSES DURING STORAGE**

Цыганова Т.А., Костырева Т.Г.

Tsyganova T.A., Kostyрева T.G.

Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: tsyganova2@yandex.ru

It was shown that the storage of porous glasses in water leads to a decrease in hydroxyl and siloxane groups, as well as to a significant decrease in the specific surface of the porous glass, which can be explained by the process of recondensation of colloidal silica inside the pore space.

Высококремнеземные пористые стекла (ПС), получаемые выщелачиванием двухфазных щелочноборосиликатных (ЩБС) стекол, являются идеальными матрицами для создания материалов для селективной фильтрации, поскольку обладают уникальным комплексом свойств, таких как сквозная пористость с наноразмерными порами, химическая и термическая, а также биологическая устойчивость. ПС имеют хорошо разветвленную поверхность, образованную за счет ликвационных каналов нестойкой фазы, извлеченной при кислотной обработке исходного стекла, и коллоидных частиц «вторичного» кремнезема внутри порового пространства. Предполагаемая длительная эксплуатация ПС в качестве мембранного фильтра обусловила исследование зависимости структурных и поверхностных характеристик ПС от времени хранения в воде. ПС НФФ состава (мол.%) $0,17\text{Na}_2\text{O} \cdot 5,96\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 93,75 \text{SiO}_2 \cdot 0,07\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,05 \text{F}$ было получено в результате кислотного травления в растворе HNO_3 исходного двухфазного ЩБС стекла состава (мол.%) $6,8\text{Na}_2\text{O} \cdot 22,1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 70,4\text{SiO}_2 \cdot 0,19\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0,52\text{F}$ (т.о. $550^\circ\text{C}/40$ ч.), выдерживали в воде в течение длительного времени, после чего проводили измерения удельной поверхности и исследовали на наличие активных центров на поверхности, образованных силоксановыми льюисовскими основными центрами (ЛОЦ) и силанольными группами (бренстедовские кислотные центры (БКЦ)). Удельную поверхность измеряли методом термической десорбции азота на

анализаторе удельной поверхности («Сорбтометр-М») с последующим расчетом по методу БЭТ. Исследование поверхностных активных центров различной кислотной силы проводили индикаторным методом, основанным на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов из водных растворов на поверхности твердых веществ. Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов на поверхности исследуемых образцов ПС было определено содержание ЛОЦ с pK_a -0.3 (индикатор – о-нитроанилин), соответствующих атомам кислорода в силоксановых мостиковых группах, и БКЦ с pK_a 2.5 (индикатор – м-нитроанилин), соответствующих гидроксильным группам (кислотным группам $\equiv Si-OH$). Полученные результаты представлены в таблице.

Т а б л и ц а 1

№	Время хранения в воде	Толщина ПС	Удельная поверхность, м ² /г	ЛОЦ ($pK=-0,3$), нмоль/г	БКЦ ($pK= 2,5$), нмоль/г
1	5 дней	1 мм	52,4	690	1810
2	6 месяцев	1 мм	50	-	-
3	5 дней	2 мм	61	990	1240
4	3,5 месяца	2 мм	40,3	500	1170

Было установлено, что с увеличением толщины пластин ПС НФФ увеличивается количество силоксановых групп ЛОЦ и наблюдается уменьшение количества силанольных групп БКЦ. Кроме того, на примере ПС толщиной 2 мм было показано, что значительное уменьшение удельной поверхности сопровождалось уменьшением содержания групп ЛОЦ и БКЦ, что может быть объяснено процессами переконденсации коллоидного кремнезема внутри порового пространства.

УДК 54-386: [546.65.763]: 547.318.826.3

**ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОБРАТИМЫМИ
ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ
DOUBLE COMPLEX COMPOUNDS WITH REVERSIBLE HEAT-SENSITIVE
PROPERTIES**

**Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.
Cherkasova E.V., Cherkasova T.G.**

Кузбасский государственный технический университет, Кемерово, Россия
Kuzbass State Technical University, Kemerovo, Russia
e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

The double complex compounds - hexa(isothiocyanate)chromates (III) of lanthanide (III) complexes with ϵ -caprolactam and nicotinic acid $[Ln(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ and $[Ln(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, $n=1-2$ - were produced from the aqueous solutions by means of direct synthesis. The substances are studied by the spectroscopic method; their crystal structure is determined. It is found that all the complexes are of island ionic type. $\epsilon-C_6H_{11}NO$ complexes form triclinic system crystals – space group $P\bar{1}$, or monoclinic - space group $C2/c$. The nicotinic acid compositions crystallize in the monoclinic system, space group in the monoclinic system, space group $C2/c$. Thermogravimetric, x-ray phase and IR spectroscopic methods were used to study the thermal decomposition of dual complex lanthanum(III) compounds with neutral organic ligands and anions $[Cr(NCS)_6]^{3-}$. The complexes have reversible heat-sensitive properties and can serve as the chemical sensors in the temperature-sensitive devices that are used for visual inspection of the thermal regime in various technological processes.

Новые материалы получают на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют

двойные комплексные соединения (ДКС)- гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов РЗЭ(III) с нейтральными органическими лигандами. Интерес к подобным соединениям основан, прежде всего, на многообразии структур, которые можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом. Вещества используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов. Энергоэффективными являются способы получения гетерометаллических молекулярных материалов с протяженной структурой, которые могут быть использованы в качестве катализаторов, проводников и молекулярных магнитов, а также смешанной оксидной тонкодисперсной функциональной керамики термическим разложением двойных комплексных соединений (ДКС), состоящих из комплексных катионов и анионов, где центральными атомами являются разные металлы [1, 2]. Для развития данного направления необходимы данные о строении, физико-химических свойствах и термическом поведении ДКС-прекурсоров. Ранее нами сообщалось об исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов РЗЭ(III) с ДМСО, ДМФА и некоторыми другими азот- и серусодержащими нейтральными органическими лигандами, данная работа посвящена получению и исследованию структур и свойств подобных комплексов РЗЭ(III) с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой.

Прямым методом из водных растворов получены соединения составов $[M(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ and $[M(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=1-2$, $M^{3+} = \text{Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Yb, Lu}$. ДКС изучены методами химического, ИК – спектроскопического, термогравиметрического анализов. Методом РСА монокристаллов определены кристаллические и молекулярные структуры комплексов. Вследствие конформационной гибкости молекулы ϵ -капролактама и, соответственно, сильной тенденции к разупорядочению в кристаллической структуре, в основном, дифракционные эксперименты проведены при низких температурах. Кроме того, измерения при пониженной температуре позволили с большей уверенностью говорить о межмолекулярных взаимодействиях в изотипном ряду комплексов с никотиновой кислотой. Структурные типы ДКС с ϵ -капролактамом представлены в [3], строение одного из комплексов – на рис.1, 2. Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки соединений лантаноидов цериевой и иттриевой групп подобны NaCl.

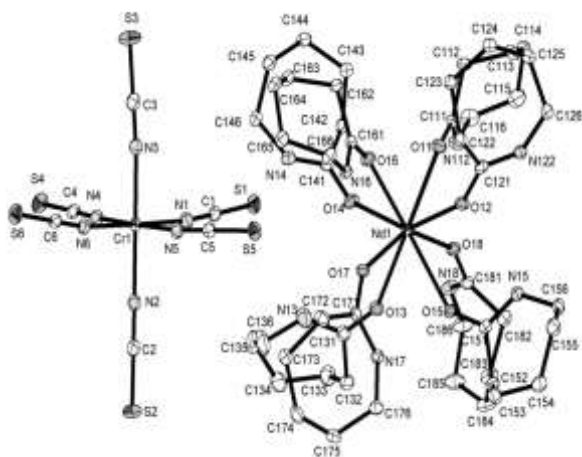


Рис.1. Строение и нумерация атомов в координационном соединении $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

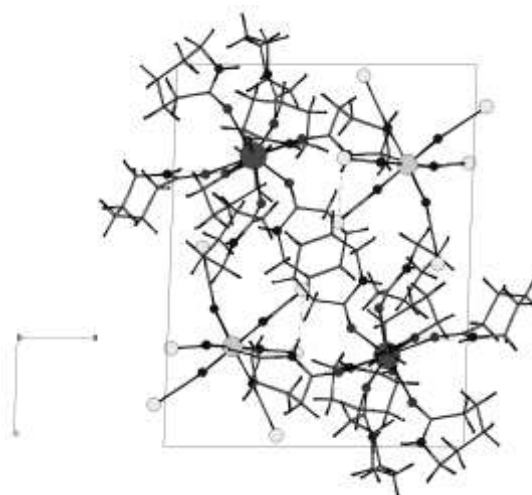


Рис.2. Упаковка структурных единиц в кристалле $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$

В кристаллических структурах ДКС с никотиновой кислотой комплексный катион имеет полимерное цепочечное строение [4, 5], а стерический фактор не оказывает

существенного влияния на особенности кристаллических структур. Противоионами катионам в обеих группах ДКС выступают изолированные анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$. Дополнительно структуры ДКС стабилизируются внутри- и межмолекулярными водородными связями.

Термическое поведение ДКС изучено при нагревании на воздухе и в инертной атмосфере. Установлено, что для исследуемых соединений характерен обратимый термохромизм с изменением окраски из бледно-сиреневой в темно-зеленую в интервале температур 200-210°C для соединений $[\text{M}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ и 110-130°C для комплексов $[\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5\text{NCOO})_3(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Обратимое изменение окраски, по-видимому, объясняется структурными изменениями в кристаллах комплексов при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических фрагментов.

Такие свойства веществ, как устойчивость к хранению на воздухе, яркий обратимый переход окраски, позволяют рекомендовать их к использованию в качестве обратимых термохимических индикаторов, пригодных для получения тонких термохромных пленок, термочувствительных красок, запрессовывания в полимерные и другие матрицы.

Список литературы

1. Третьяков Ю. Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии, 2004. Т. 73. С. 900–916.
2. Печенюк С.И., Домонов Д.П. Свойства двойных комплексных соединений. Журн. структ. химии, 2011. №2. С.419–423.
3. Вировец А.В., Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В. и др. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ε-капролактама)лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием//Журн. структ. химии. 2009. № 1. С.144–155.
4. Черкасова Е.В., Первухина Н.В., Багрянская И.Ю., Куратьева Н.В., Черкасова Т.Г. Синтез и кристаллические структуры гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов некоторых лантаноидов(III) иттриевой группы и европия с никотиновой кислотой// Журн. неорган. химии.2018. № 5. С.596–600.
5. Черкасова Е.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Т.Г. Синтез, кристаллическая структура и особенности строения гекса(изотиоцианато)хроматных(III) комплексов лантана и неодима с никотиновой кислотой//Журн. неорган. химии.2013. № 9. С.1165–1171.

УДК 66.081, 541.64

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ПОЛИАМИДНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ STUDY OF NANOFIBERS OBTAINED BY ELECTROSPINNING OF WATER-SOLUBLE POLYAMIC ACID SALTS

Чирятева А.Е.¹, Ваганов Г.В.^{1,2}, Юдин В.Е.^{1,2}, Светличный В.М.², Мягкова Л.А.²,
Иванькова Е.М.², Попова Е.Н.²
Chiriateva A.E.¹, Vaganov G.V.^{1,2}, Yudin V.E.^{1,2}, Svetlichnyi V.M.², Myagkova L.A.²,
Ivan'kova E.M.², Popova E.N.²

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
Санкт-Петербург, Россия

²Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург, Россия

e-mail: alexandra.chiryatjeva@yandex.ru

Mechanical performance and thermal properties of electrospun polyimide nonwoven materials make them a popular material in electronics, engineering, sensors, and medicine. The purpose of this work is to obtain electrospun polyimide nanofibers from water-soluble polyamic acid salts.

Полиимидные нетканые материалы благодаря своим механическим и термическим свойствам широко применяются в электронике, машиностроении и медицине [1]. Перспективными направлениями являются высокотемпературная фильтрация различных агрессивных сред, элементы аккумуляторов, матрицы для криоконсервации клеток и системы доставки лекарственных препаратов. Электроформование — эффективный метод получения нано- и микроволокон, однако на сегодняшний день для производства полиимидных нетканых материалов используются токсичные растворители (диметилформамид, N-метилпирролидон и др.) [2, 3]. Таким образом, основной целью данной работы являлось получение полиимидных нетканых материалов методом электроформования из водных растворов солей полиамидной кислоты.

Для электроформования была выбрана водорастворимая соль полиамидной кислоты с триэтиламиноном на основе пиромеллитового ангидрида и 4,4'-диаминодифенилового эфира. Полиимидные нетканые материалы были получены из спирто-водных растворов (этанол/вода 70/30 мас.%) с концентрацией соли полиамидной кислоты от 5 % до 15 % (мас.%). Этанол в качестве растворителя обеспечивает низкое поверхностное натяжение, низкую вязкость и низкую температуру кипения, что необходимо для электроформования. В дальнейшем полиимидный нетканый материал был подвергнут термической имидизации от комнатной температуры до 360 °С.

Термические свойства полученного нетканого материала изучены методами термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Исследованы механические характеристики образцов полиимидного нетканого материала. Структура полученных нетканых материалов изучена методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Анализ СЭМ-снимков показал, что полиимидный нетканый материал состоит из нановолокон диаметром 0,3–0,8 мкм [рис. 1].

Механические и термические свойства полиимидных нетканых материалов, полученных методом электроформования, обсуждаются.

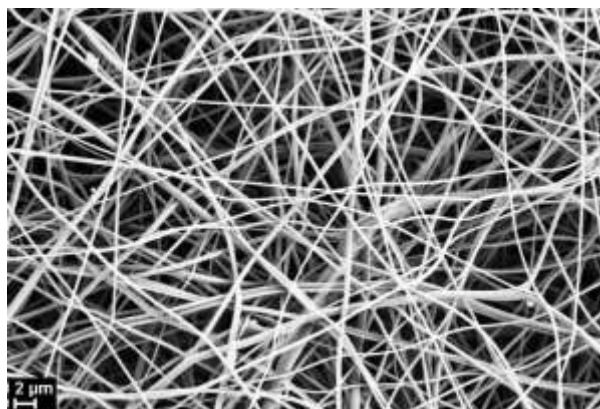


Рис. 1. Полиимидный нетканый материал (сканирующая электронная микроскопия)

Данная работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 18-03-00568 А)

Список литературы

1. Ding Y., Hou H., Zhao Y., et al. Electrospun polyimide nanofibers and their applications // Progress in Polymer Science. 2016. Vol. 61. P. 67–103.
2. Jiang S., Hou H., Agarwal S., et al. Polyimide nanofibers by “Green” electrospinning via aqueous solution for filtration applications // ACS Sustainable Chem. Eng. 2016. P. 2–27.
3. Xu H., Jiang S., Ding C., et al. High strength and high breaking load of single electrospun polyimide microfiber from water soluble precursor // Materials Letters. 2017. Vol. 201. P. 82–84.

УДК 546.05::579.61

СРАВНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНК- И МЕДЬМОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА COMPARISON OF PHASE COMPOSITION AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES ZINC- AND COPPERMODIFIED HYDROXYAPATITE

Шнайдемиллер А.А., Ларюшина А.В., Коротченко Н.М.
SHnaidmiller A.A., Laryushina A.V., Korotchenko N.M.

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: shnaidmiller97@gmail.com

In this work, liquid-phase synthesis was carried out in a microwave field and the properties of hydroxyapatite samples of the composition $\text{Ca}_{9,9}\text{Cu}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (CuHA) and $\text{Ca}_{9,7}\text{Zn}_{0,3}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ZnHA) were investigated. According to XRD analysis in selected powders CuHA and ZnHA, the main phase is hydroxyapatite $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. Biotesting of samples containing copper and zinc ions indicates their bacteriostatic action.

Синтетический гидроксиапатит (ГА), являясь аналогом основной минеральной составляющей костной ткани человека, используется для получения композиционных материалов, применяемых в стоматологии и ортопедии. При проведении операций, требующих серьезного хирургического вмешательства, существует вероятность занесения в открытую рану инфекций, носящих зачастую бактериологический характер, что приводит к необходимости назначения курса приема антибиотиков пациенту. Некоторые ионы металлов (такие как ионы меди, цинка, серебра и кобальта) обладают антибактериальными свойствами и имеют более универсальный механизм воздействия на микроорганизмы, чем антибиотики [1]. Введение небольших количеств таких ионов в композиционные материалы медицинского назначения может внести вклад в уменьшение приспособляемости бактерий к антибиотикам и снизить количество назначаемых пациенту лекарств.

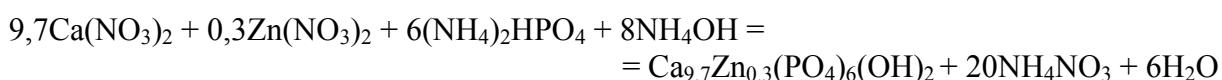
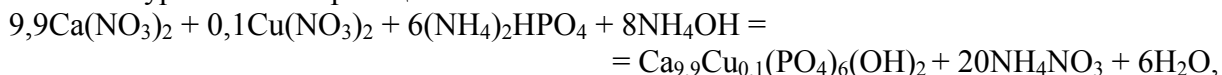
Таким образом, проблема получения веществ и материалов, обладающих противомикробным действием, актуальна. В качестве их компонентов выступают цинк- (ZnГА) и медь- (CuГА) модифицированные гидроксиапатиты.

Целью данной работы является получение и сравнение физико-химических свойств, морфологии, биотестирование образцов состава $\text{Ca}_{9,9}\text{Cu}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}_{9,9}\text{Zn}_{0,1}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, полученных методом жидкофазного осаждения в условиях микроволнового излучения.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

1. осуществлен жидкофазный микроволновый синтез образцов CuГА и ZnГА;
2. установлен фазовый и элементный состав выделенных порошков методами РФА и РСМА;
3. изучены поверхностные свойства порошков CuГА и ZnГА методом СЭМ;
4. проведено микробиологическое тестирование на проявление антимикробной (на колониях *E. Coli*) активности образцов.

В данной работе жидкофазный синтез образцов CuГА и ZnГА в условиях микроволнового воздействия проводился путем осаждения из водных растворов в соответствии с уравнениями реакций:



Условия синтеза: порядок сливания растворов реагентов, способ перемешивания, мощность и продолжительность воздействия СВЧ-излучения, создание в растворе pH ~ 11, время отстаивания осадка, его отделение, промывание, высушивание и прокаливание –

соблюдали в соответствии с [2].

По данным РФА (таблица 1) основной фазой в выделенных кристаллических порошках ZnГА и CuГА является фаза гидроксиапатита $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$; изменение параметров элементарной ячейки ГА в образцах ZnГА и CuГА является косвенным доказательством того, что ионы Zn^{2+} и Cu^{2+} входят в кристаллическую решетку гидроксиапатита.

Таблица 1

Результат рентгенофазового анализа образцов ZnГА и CuГА

Образец	Фазы	ω (фазы), % (масс.)	Параметры ячейки	
			a, Å	c, Å
ZnГА	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	86	9,4601	6,8791
	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	14	10,4212	37,3029
CuГА	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	100	9,4142	6,8767

Биотестирование образцов показало, что полученные порошки ZnГА и CuГА обладают антибактериальными свойствами, причем первый образец снижает численность бактерий *E. coli*. по сравнению с контролем более чем двукратно, в то время как второй снижает их численность на порядок (табл. 2).

Таблица 2

Результаты биотестирования образцов ZnГА и CuГА

Образца	Численность, КОЕ/мл
Контроль	$(2,10 \pm 0,28)10^8$
ZnГА	$(9,70 \pm 0,65)*10^7$
Контроль	$3,23*10^{12}$
CuГА	$4*10^{11}$

Таким образом, были синтезированы образцы ZnГА и CuГА. Полученные образцы являются, вероятно, твердыми растворами ионов меди и цинка в фазе гидроксиапатита. Данные порошки обладают бактериостатическим эффектом, приостанавливая рост бактерий, но не уничтожая их полностью. Образец CuГА показывает более эффективное действия на бактерии при приблизительно равных относительных количествах ионов меди и цинка в ГА.

Список литературы

1. Савченко О.И., Кравчук Т.Н., Тапальский Д.В. и др. Антибактериальное действие катионов тяжелых металлов // Проблемы здоровья и экологии. 2014. № 2 (40). С.104–109.
2. Рассказова Л.А., Коротченко Н.М., Зеер Г.М. СВЧ-синтез гидроксиапатита и физико-химическое исследование его свойств // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 5. С. 744–748.

УДК 535.34

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ RADIATION RESISTANCE OF EPOXY RESIN MODIFIED BY NANOPARTICLES OF ALUMINUM OXIDE

**Юрина В.Ю.¹, Нещименко В.В.¹, Михайлов М.М.²
Yurina V.Yu.¹, Neshchimenko V.V.¹, Mikhailov M.M.²**

¹Амурский государственный университет, Благовещенск, Россия

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

e-mail: viktoriay-09@mail.ru

A comparative analysis of diffuse reflectance spectra and their changes after irradiation with proton with an energy of 100 keV of epoxy resin modified with aluminum oxide nanoparticles with a concentration of from 0,5 to 5 wt.% Was carried out. It is established that the introduction of nanoparticles leads to an increase in the radiation resistance of epoxy resin. The effect is due to the fact that the ends of chains of oligomers formed under the action of radiation are stitched to nanoparticles, which are the drains of free charge carriers.

Эпоксидные смолы широко используются для изготовления лакокрасочных покрытий, в том числе эксплуатируемые и при воздействии ионизирующих излучений. В полимерах при воздействии радиации происходит деструкцию полимеров. Одним из методов повышения радиационной стойкости полимерных материалов является введение наночастиц, которые могут сшивать образующиеся свободные радикалы.

В данной работе исследованы образцы эпоксидной смолы (SEP-40E) модифицированной нанопорошками оксида алюминия с концентрацией 0,5, 1, 2, 3, 5 масс. %. Модифицированные лаки наносили на алюминиевые подложки (АМг6) и высушивали при температуре 50 °С в течение 3 часов. Толщину покрытий измеряли толщиномером лакокрасочных покрытий, она составляла 150–250 мкм. Испытания методом механического отрыва (ISO 4624:2002) и методом решетчатых надрезов (ISO 2409:2013) показали высокие адгезионные характеристики данного лака. Удельная поверхность наночастиц оксида алюминия составляет 73 м²/г, структура частиц корунд. Спектры диффузного отражения измеряли на сканирующем двухлучевом спектрофотометре с двойным монохроматором Perkin Elmer Lambda 950 шагом 5 нм/с в диапазоне 250–2500 нм. Облучение осуществляли протонами с энергией 100 кэВ, флюенс $5 \cdot 10^{15}$ см⁻², плотностью потока $1 \cdot 10^{12}$ см⁻²с⁻¹, в вакууме $5 \cdot 10^5$ Па.

Из полученных спектров диффузного отражения эпоксидной смолы модифицированной наночастицами следует (рис.1(а)), что введение нанопорошков приводит к увеличению коэффициента отражения во всей спектральной области. Значение коэффициента отражения модифицированной нанопорошками эпоксидной смолы не превышает 70 %.

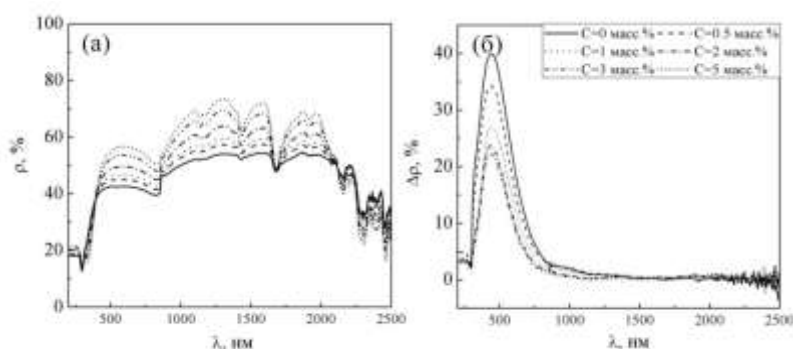


Рис. 1. Спектры отражения (а) эпоксидной смолы, модифицированной различной концентрацией наночастиц Al_2O_3 и их спектры наведенного поглощения (б) после воздействия 100 кэВ протонов флюенсом $5 \cdot 10^{15}$ см⁻²

В спектрах регистрируются полосы поглощения вблизи 823, 1206, 1448, 1675, 1935, 2160, 2290, 2390, 2456 нм, обусловленные поглощением органическими группами эпоксидной смолы: С–Н второй овертон в CH_2 и CH_3 , С–Н комбинированные и первый овертон ароматических колец, О–Н и N–Н овертоны [1], интенсивность которых существенно зависит от концентрации наночастиц.

Из полученных разностных спектров диффузного отражения $\Delta\rho_E$ следует (Рис.1(б)), что воздействие протонов приводит к образованию интегральной полосы наведенного поглощения в области от 220 до 900 нм, которая обусловлена образованием свободных радикалов из-за процессов радиационной деструкции химических связей диглицидилового эфира бисфенола А, основной составляющей эпоксидной смолы. В работах [2, 3] при облучении образцов эпоксидной смолы протонами было показано, что при данном типе воздействия происходит разрушение связей С–С, С–Н, С–N, С–О.

Введение в связующее наночастиц приводит к угасанию полосы 480 нм. Интенсивность полосы изменяется в зависимости от концентрации наночастиц. Наименьшими значениями $\Delta\rho$ обладают связующие, модифицированные 3 масс.% Al_2O_3 . Из полученных спектров $\Delta\rho$ следует, что интенсивность интегральной полосы изменяется по параболической зависимости и имеет минимум при определенной концентрации наночастиц 1-3 масс.%. Расчеты зависимостей изменений интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения [4,5] после облучения протонами показал, что введение наночастиц приводит к повышению радиационной стойкости эпоксидной смолы на 50 %-3 масс.% Al_2O_3 .

Увеличение радиационной стойкости модифицированной наночастицами эпоксидной смолы может быть обусловлено сшиванием связей С–С, С–Н, С–N, С–О наночастицами. Сшивание происходит в трех направлениях объема. Это уменьшает разрушение цепочек под действием ускоренных протонов, которые часто образуются на концах глицидиловых групп. Также, наночастицы в полимерных матрицах могут служить стоками электронов и дырок, а также местом рассеяния поляронов, которые образуются под воздействием радиации и локализуются на свободных радикалах

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП Соглашение № 14.574.21.0176 от 26.09.2017

Список литературы

1. Burns D.A., Ciurczak E.W. Handbook of near-infrared analysis. New York : CRC Press, 2007. 814 p.
2. Gang Liu, Hai Liu, Yong Liu, Shiyu He. The degradation of DGEBA/DICY under 100 keV proton irradiation // Polymer Degradation and Stability. 2011. Vol. 96. P.732–738.
3. Yu Gao, Mingren Sun, Dezhuang Yang, Shiyu He, Jinhe Wang, Jingdong Xiao, Zhijun Li. Changes in mass loss and chemistry of AG-80 epoxy resin after 160 keV proton irradiations // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. Vol. 234. P.275–284.
4. ASTM E490 - 00a Standard Solar Constant and Zero Air Mass Solar Spectral Irradiance Tables, 2005.
5. ASTM E903 – 96 Standard Test Method for Solar Absorptance, Reflectance, and Transmittance of Materials Using Integrating Spheres. 2005.

СЕКЦИЯ 2
SECTIONS 2

**ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ, ИЗУЧЕНИЯ СВОЙСТВ
ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И МАТЕРИАЛОВ**

**ACHIEVEMENTS IN THE FIELD OF PRODUCING, STUDYING THE
PROPERTIES OF ORGANIC AND INORGANIC SUBSTANCES AND
MATERIALS**

УДК 546.07.723-31

**РАЗРАБОТКА И СИНТЕЗ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА
ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА
DEVELOPMENT AND SYNTHESIS OF MEDIA FOR DRUG CARRIERS BASED ON
SYSTEM ALUMINUM AND IRON OXIDES**

**Айтмагамбетова А.Ж.¹, Ескожа Д.М.¹, Черемнов А.М.²
Aitmagambetova A. Zh.¹, Eskozha D.M.¹, Cheremnov A.M.²**

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Сибирский государственный индустриальный университет, Томск, Россия

e-mail: assemaitmagambetova04@gmail.com

The conditions for the synthesis of magnetite by reverse and direct deposition of salts of bivalent and trivalent iron on aluminum oxide as a carrier are described. On the basis of x-ray diffraction analysis and thermal analysis, it was shown that the powder consists magnetite mainly up to the temperature 582 °C. It is shown that the particle as a carrier retain it's magnetic properties when it is deposited on the γ -Al₂O₃.

Адресная доставка лекарственных препаратов уже активно используется в современной медицине [1]. В частности, магнитные наночастицы, такие как Co, Ni, Mn, Zn, Cd, Ba, Au, применяются для адресной доставки лекарственных средств и гипертермии опухолей, на их основе создаются МРТ-контрастирующие агенты и высокоточные биосенсоры [2].

Цель работы - разработка способа получения композиционных частиц на основе магнетита и оксида алюминия на основе методов осаждения и технологии распылительной сушки.

Метод осаждения является наиболее доступным способом получения наночастиц магнетита, так как, в отличие от других методов, не требует высоких температур, экологически безопасен и сравнительно прост в реализации [2].

В работе были использованы FeCl₃ и FeSO₄. Частицы магнетита получали по методике описанной в [2]. После фильтрации, порошки выдерживали при температуре 120 °C и анализировали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрии (ТГ) и рентгено-фазовым анализом.

В свою очередь порошки оксида алюминия получали на установке Nano Spray Dryer B-90 по методике, описанной в [3].

На рис 1. Представлены результаты ТГ, ДСК анализа магнетита, полученного при дополнительном подкислении раствора (кривые 2, 4) и без (1, 3).

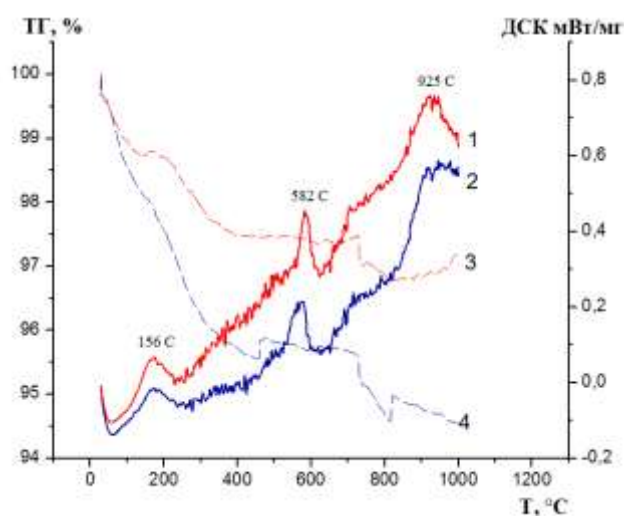


Рис. 1. ТГ (пунктир) и ДСК (сплошные) кривые порошков, полученных из растворов сульфата (II) и хлорида (III) железа с HCl (2, 4) и без HCl (1, 3).

Единственным отличием между этими системами является большая потеря массы образца, полученного в более кислой среде. Это свидетельствует о том, что такой порошок более гигроскопичен, что в конечном итоге может сказаться на разнице в структуре.

Согласно ДСК-кривыми, магнетит образуется уже при низких температурах с максимумом при 156 °С. Переход магнетита в другие фазы наблюдается при 582 и 925 °С, так как при этих температурах наблюдается два экзосигнала. Согласно литературным данным [4] магнетит неустойчив к нагреву и превращается в гематит в диапазоне температур от 300 до 500 °С. В связи с этим, экзотермический эффект с максимумом на кривой ДСК при 582 °С, обусловлен данным фазовым переходом. Сигнал при 925 °С связан, по-видимому, с укрупнением порошка и переходом в гематит, всех поверхностных фаз. Однако, это предположение требует дальнейшего подтверждения.

Данные рентгенофазового анализа, полученные для порошка, выдержанного при температуре 120 °С (рис. 2), подтверждают предположения, сделанные на основании термического анализа для низких температур. Видно, что все сигналы соответствуют фазе магнетита с небольшой примесью аморфной фазы.

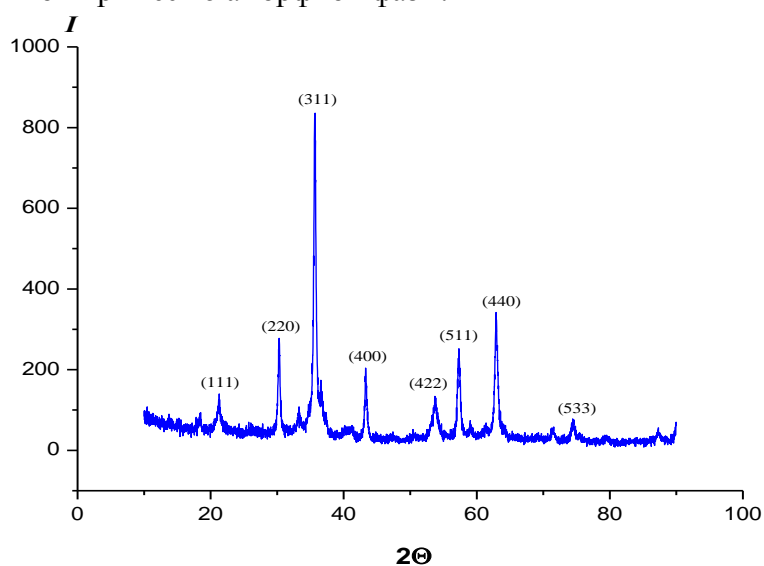


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, выдержанного при температуре 120 °С

Для предварительной апробации использования системы магнетит – оксид алюминия нами был использован коммерческий порошок γ - Al_2O_3 (АО «БКО»). Показано, что частицы сохраняют свои магнитные свойства при осаждении их на носителе. Таким образом, можно применять эту технологию для нанесения магнетита на частицы правильной сферической формы, получаемые с использованием Nano Spray Dryer B-90.

Список литературы

1. Banerjee S., Sen K.K. Aquasomes: A novel nanoparticulate drug carrier // Journal of Drug Delivery Science and Technology. 2018. Vol. 43. Н. 446–452.
2. Марнаутов Н.А., Комиссарова Л.Х., Татицолов А.С., Ларкина Е.А., Елфимов А.Б., Васильков О.О. Разработка оптимального способа получения однородных по химическому составу и размерам наночастиц магнетита для биомедицинских целей // Успехи современного естествознания. 2017. № 6. С.23–27.
3. Lyamina G.V., Ilea A.E., Dvilis E.S., Petyukevich M.S., Tolkachyov O.S. Medical Ceramics from Powders of the System Al_2O_3 - ZrO_2 - Y_2O_3 Obtained on an Installation of Nanospray Drying // Nanotechnologies in Russia. 2018. Vol.13. №. 5-6. P.337–343.
4. Красильников В.Н., Гырдасова О.И., Тютюник А.П., Дьячкова Т.В., Бакланова И.В., Марченков В.В., Доможирова А.Н. Термические и магнитные свойства магнетита γ - Fe_2O_3 , синтезированного прекурсорным способом // Доклады Академии Наук. 2018. Т. 481. № 4. С. 386–390.

УДК 519.6, 541.124/128

ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ
EFFICIENT METHOD OF ISOLATION TRITERPENE GLYCOSIDES FROM NATURAL RAW MATERIALS

Акберова С.Ш., Искендеров Г.Б.

Akberova S.Sh., Iskenderov G.B.

Азербайджанский Медицинский Университет, Баку, Азербайджан

e-mail: musayeva_saida@mail.ru

The results of experimental studies on the development of an effective method for the isolation of triterpene glycosides from fat-free with petroleum ether crushed *Hedera helix* L. seeds are presented. Extraction was performed with 50% ethanol, purification by filtration. Yield 9,55 % from raw materials.

Тритерпеновые гликозиды и содержащие их растения, а так же полученные из этих растений лекарственные препараты широко применяются в медицине для лечения и профилактики различных заболеваний [1]. На фармацевтическом рынке Азербайджана широко реализуются лекарственные препараты, полученные из листьев плюща обыкновенного *Hedera helix* L. («Проспан», «Гедерин», «Пектолван плющ», «Геделикс», «Бронхипрет»), содержащие в качестве биологически активных веществ тритерпеновые гликозиды.

Выделение тритерпеновых гликозидов из плюща обыкновенного, широко распространенного на территории Азербайджана [2], является актуальной проблемой.

С целью разработки рационального метода выделения тритерпеновых гликозидов в первую очередь осуществили правильный подбор растительного сырья, содержащего достаточно большое количество тритерпеновых гликозидов, незначительное – побочных примесей, для чего использовали семена этого растения.

Плоды плюща обыкновенного освобождали от мякоти, в которой практически отсутствуют тритерпеновые гликозиды, семена промывали и высушивали в сушильном шкафу, измельчали в ступке или кофемолке для дальнейшего полного экстрагирования тритерпеновых гликозидов.

0,5 кг измельченных семян плюща обыкновенного заливали петролейным эфиром до полного покрытия сырья и проводили обезжиривание в течение 24 часов при комнатной температуре трижды. Сырье отделяли от органического растворителя, последовательно высушивали, сначала при комнатной температуре до полного исчезновения запаха эфира, а затем в сушильном шкафу при температуре 80 °С, экстрагировали 50 %-ным этанолом в течение 24 часов при комнатной температуре 4 раза. Спиртовые экстракты отделяли от сырья, объединяли, спирт отгоняли до водного остатка, добавляли равный объем очищенной воды, смесь отфильтровывали через бумажный фильтр, осадок на фильтре промывали очищенной водой и высушивали в сушильном шкафу при температуре 80 °С до постоянной массы. Получили мягкий аморфный порошок серовато-белого цвета (тритерпеновые гликозиды). Чистота целевого продукта и отсутствие посторонних примесей устанавливали методом хроматографии на тонких слоях сорбента. Выход – 47,73 г, что составляет 9,55 %.

Список литературы

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. 15-е изд-е, Москва, изд-во «Новая волна», 2005. 1206 С.
2. Флора Азербайджана. Баку : изд-во Академии наук Азерб. ССР, 1955. Т. 6. 539 с.

УДК 665.65

**РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ
REGULATION OF EXTRACTION PROPERTIES OF SOLVENTS USED
IN THE MANUFACTURE OF MINERAL OILS**

**Аль-разуки А.А., Грушова Е.И., Ушева О.А.
Al-razoqi A.A., Grushova E.I., Usheva O.A.**

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Республика Беларусь
e-mail: Ahmed_adnan19@yahoo.com

Исследовано влияние добавки соэкстрагента – циклогексанола – на показатели экстракционной очистки масляных дистиллятов N-метилпирролидоном и депарафинизации масляных рафинатов смесью ацетон – толуол. Установлено, что добавка циклогексанола снижает потери нефтепродукта на стадии селективной очистки и на стадии выделения гача, а также обеспечивает получение гача более высокого качества: повышаются его температура плавления и соотношение парафиновых углеводородов нормального строения к углеводородам изостроения

To obtain base oils from raw materials, hydrogenation processes (hydrotreating, hydrocracking, hydrodewaxing, etc.) are used widely [1]. However, along with this, attention is paid to issues related to the improvement of traditional production of mineral oils. This is the modernization of the structures of the used devices, technological schemes and extractants. At the same time, special attention is paid to the development of measures ensuring the regimes of saving raw materials and energy.

The purpose of this work was to find low-cost methods for controlling the extraction properties of solvents used in the selective purification of oil distillates from tar-asphaltene substances and dewaxing raffinate to reduce losses of the target products in the extraction processes.

It is known that one of the ways to control the selective and dissolving properties of solvents is the use of small extra-additives in the base extractant [2]. At the beginning, for solvents used in the technology of mineral oils production such as (N-methylpyrrolidone, a mixture of acetone and toluene), cyclohexanol was studied as extra-agent in this work.

According to the data in Table 1, the introduction of cyclohexanol into N-methylpyrrolidone provides not only an increase in the selection of raffinate, but also an improvement in its quality: a decrease in the content of resin-asphaltene substances, a viscosity-temperature index V50/V70.

Table 1

Indicators of one-stage selective purification of vacuum distillate VD-2 (Naftan OJSC) = 1.5010

Selective solvent	Raffinate			Selectivity, S
	Output, wt. %		V ₅₀ /V ₇₀	
N-methylpyrrolidone	64,5	1,4765	1,98	0,0690
N-methylpyrrolidone + 1.5 wt. % cyclohexanol	66,0	1,4740	1,93	0,0794
N-methylpyrrolidone + 3.0 wt. % cyclohexanol	65,2	1,4742	1,95	0,0770

The dewaxing was carried out according to a known method [3]. A mixture of acetone with toluene (60 : 40) and the same composition with the addition of cyclohexanol were used as a solvent.

Analysis of the data presented in Table 2 shows that the introduction of cyclohexanol into the low-temperature dewaxing solvent allows the process to be carried out more selectively.

Presents the results of dewaxing of the raffinate isolated from the vacuum distillate
VD-3 (Naftan OJSC) = 1.5049

Solvent	Dewax		Slack	
	Output, wt. %		Melting point,	Ratio n-paraffine/i-paraffine
Acetone-toluene	90,3	1,4842	62	1,33
Acetone-toluene + 0.5 wt. % cyclohexanol	90,8	1,4855	64	1,38
Acetone-toluene + 2.0 wt. % cyclohexanol	90,6	1,4835	61	1,33

As a result, the quality of slack is improved, since the melting point of slack and the ratio in slack of paraffins of normal structure to paraffin hydrocarbons of isometric structure increases. Thus, the addition of cytohexanol to the solvent for selective purification of oils and to the solvent for low-temperature dewaxing reduces losses in the target products and improves their quality in the extraction processes.

References

1. Сомов В.Е., Садчиков И.А., Шериун В.Г. и др. Стратегические приоритеты российских нефтеперерабатывающих предприятий. Москва : ЦНИИТЭнефтехим, 2002. 292 с.
2. Грушова Е.И., Юсевич А.И. Применение добавок химических соединений для интенсификации процессов экстракции, флотации, адсорбции. Минск : БГТУ, 2006. 172 с.
3. Грушова Е.И., Аль-Разуки А.А., Милосердова О.А. и др. Применение аддитивов-модификаторов в процессе депарафинизации рафинатов // Труды БГТУ. 2016. № 2: Химия, технология органических веществ и биотехнология. С. 21–24.

УДК 541.64

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ THE APPLIED OF THE METAL-CERAMIC COMPOSITES FOR PHOTOCATALYTIC GENERATION OF A HYDROGEN FROM THE ORGANIC COMPONENTS

Артюх И.А., Скворцова Л.Н.
Artiuch I.A., Skvortsova L.N.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: gigov.andre@gmail.com

The investigation was devoted to the study of a catalytic activity of the iron containing vanadium nitride based composites that showed as a effective catalyst in the process of synthesis hydrogen with simultaneous in the process of degradation soluble organic pollutants. The the aims of the research was included the catalytic activity study of the semiconductor materials in conditions of UV radiance with the different systems of the soluble organic compounds. For this, the phase composition of the surface composite was investigated. The vanadium nitride based composite was received by the SHS method. The catalytic activity was defined in the oxidation process of the organic reagents. The value of the band gap for semiconductor compounds in the composition of the composite was determined from diffuse reflectance spectra.

Введение. Одной из проблем полупроводниковых катализаторов является неэффективное использование солнечной энергии в процессах генерирования водорода. Для её решения применяются различные подходы к сдвигу активности фотокатализатора в область видимого света [1]. Перспективным является использование композиционных фотокатализаторов, состоящих из нескольких полупроводников для улучшения разделения зарядов и расширения диапазона действующего света, в частности, CdS – TiO₂, SnO₂ – TiO₂.

В настоящей работе для повышения фотокаталитической активности композитов на основе нитрида кремния и сиалона, полученных методом самораспространяющегося синтеза (СВС), модифицировали керамическую матрицу путём введения в её состав полупроводниковых соединений (карбида кремния, нитрида титана). Для этого в исходную шихту, содержащую ферросиликоалюминий (ФСА), вводили природный материал шунгит и металлический титан. Также исследовали композит на основе широкозонного полупроводника нитрида ванадия, полученного азотированием феррованадия. Представляло интерес оценить каталитическую активность композитов в совмещённых процессах разрушения органических веществ и генерирования водорода.

Цель работы: оценка фотокаталитической активности железокерамических материалов, включающих композиции нескольких полупроводников и композита на основе нитрида ванадия в совмещённых процессах генерирования водорода и деградации органических веществ.

Материалы и методы исследования. Фазовый состав композитов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре фирмы Shimadzu XRD6000 (Япония, «Shimadzu»). Оценку фотокаталитической активности в совмещённых процессах проводили по объёму выделившегося водорода методом газовой хроматографии по методике [2]. В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу высокого давления ДРЛ-250 с наиболее интенсивной линией при 254 нм. Ширину запрещённой зоны полупроводниковых соединений, входящих в состав композитов, определяли из спектров диффузного отражения (СДО) на приборе UV-Visible Spectrophotometr Evolution 600. В качестве жертвенных реагентов для генерирования H₂ были выбраны карбоновые кислоты.

Результаты. В табл. 1 представлены результаты исследования фазового состава композитов и содержание железа по поверхности материалов. Видно, что образцы № 1-3 представляют собой композиции нескольких полупроводниковых фаз: Si₃Al₃O₃N₅ – SiC – Si₃N₄, TiN-Si₃N₄.

Таблица 1

Фазовый состав и содержание железа в композитах

№	Фазовый состав	W(Fe), %
1	β-Si ₃ N ₄ , α-Fe, β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , SiC, Fe _x Si _y	1,8–2,6
2	β-Si ₃ Al ₃ O ₃ N ₅ , β-Si ₃ N ₄ , α-Fe, SiC, Fe _x Si _y	2,6–2,7
3	TiN, β-Si ₃ N ₄ , α-Si ₃ N ₄ , α-Fe, Fe _x Si _y	2,0–4,7
4	δ-VN, α-Fe, σ-FeV, α-FeV	15–19

Фотокаталитическую активность композитов в совмещённых процессах изучали с добавкой H₂O₂ для создания в растворе условий протекания фото-Фентон процесса, генерирующего суперокислитель ·ОН радикалы. В качестве жертвенных реагентов исследовали карбоновые кислоты, которые легко окисляются до CO₂ с выделением протонов. Производительность процесса генерирования H₂ в различных условиях представлена в табл. 2.

Производительность (мкмоль/г·ч) фотокаталитического генерирования H₂ из жертвенных реагентов в присутствии железокерамических композитов

№	Система	№1	№2	№3	№4
1	0,5 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0,001 М H ₂ O ₂	331	815	644	756
2	0,01 М HOOC-CH ₂ -CH(OH)-COOH (яблочная кислота) + 0,001 М H ₂ O ₂	821	923	716	311
3	0,01 М HOOC-CH ₂ -CH(OH)-COOH/без H ₂ O ₂ (яблочная кислота)	не иссл.	не иссл.	не иссл.	221
4	1,9 М HCOOH + 0,001 М H ₂ O ₂	1639	1487	696	1205
5	1,9 М HCOOH/без H ₂ O ₂	не иссл.	не иссл.	не иссл.	1416
6	1,9 М HCOOH + 0,001 М H ₂ O ₂ / без композита	13			

Видно, что большая производительность генерирования H₂ наблюдается при использовании композитов на основе нитрида кремния и сиалона (№1, 2), включающих полупроводниковую фазу SiC. Установленные значения ширины запрещённой зоны (E_g) полупроводников соответственно равны: для β-Si₃N₄ – 3,4; β-Si₃Al₃O₃N₅ – 4,2; SiC – 2,4 эВ. Это указывает на возможность поглощения композитами излучаемого света и участия в процессе по принципу гетерогенного фотокатализа. Ширина запрещённой зоны полупроводниковых фаз TiN и VN составляют 3,2 и 5,6 эВ соответственно, что выше E_g для SiC. По-видимому, это является причиной меньшей эффективности композита №3. Катализатор на основе VN (№4) содержит наибольшее количество металлического железа, усиливающего роль гомогенного фотокатализа с образованием ·OH радикалов, которые окисляют карбоновые кислоты с выделением H₂.

Вывод. Высокая производительность генерирования H₂ при деградации карбоновых кислот с применением железокерамических композитов обусловлена совмещением гомогенного и гетерогенного фотокатализа.

Список литературы

1. Acar C., Dincer, Naterer G.F. Review of photocatalytic water-splitting methods for sustainable hydrogen production // Int. J. Energy Res. 2016. Vol. 40. N 11. P. 1449–1473.
3. Баталова В.Н., Скворцова Л.Н., Наумова Л.Б., Матейко И.О. Исследование возможности получения водорода в процессах фотокаталитической деградации органических загрязнителей воды с использованием Fe-содержащих композитов // Вестник ТГУ. 2013. № 366. С. 197–200.

УДК 544.478-03, 549.514.6, 544.526.5

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO₂ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ OBTAINING COMPOSITION MATERIALS ON THE BASIS OF TiO₂ AND EVALUATION OF THE POSSIBILITY OF THEIR USE IN PHOTOCATALYSIS

Бузаев А.А., Рогачева А.О., Бричков А.С., Козик В.В.
Buzaev A. A., Rogacheva A. O., Brichkov A.S., Kozik V.V.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: buzaev92@icloud.com

In the present work, photocatalytically active materials were obtained by applying the active component (TiO₂) on a fibreglassy carrier. The control of the elemental composition was carried out using x-ray microanalysis. The structural and surface properties of the synthesized samples were studied by scanning electron microscopy (SEM). To assess the photocatalytic activity of materials, a technique was used based on the oxidation reaction of the methyl orange indicator with UV irradiation.

В условиях непрерывно развивающегося научно-технического прогресса в современном мире формируется необходимость в защите окружающей среды и более рациональном использовании энергетических ресурсов. В настоящее время промышленность нуждается в технологически простых и экономически оправданных методах очистки сточных вод и отходящих газов. Наиболее перспективным направлением поиска решений вышеуказанных проблем является фотокатализ. Фотокаталитические реакции могут протекать даже при комнатной температуре под воздействием видимого излучения, что позволяет эффективно использовать солнечную энергию. Следует отметить, что интерес к таким фотокаталитическим процессам стремительно растет. Это, в свою очередь, требует разработки эффективных фотокаталитических материалов. Фотокатализаторы должны обладать химической стабильностью, высокой чувствительностью, развитой удельной поверхностью, способностью к адсорбции реагентов под действием квантов света, а так же иметь дешевую и доступную сырьевую базу. Фотокаталитическая активность зависит от природы материала и его кристаллической и композиционной структуры [1-3]. Несмотря на появление новых фотокаталитических материалов, наиболее изученными и используемыми являются фотокатализаторы на основе TiO_2 , что обусловлено их высокой фотоактивностью, химической инертностью, низкой токсичностью и относительно малой стоимостью. Чаще всего используют порошкообразные и пленочные твердотельные фотокатализаторы. Пленочные фотокатализаторы имеют технологические преимущества, по сравнению с порошкообразными, особенно при фотокаталитическом окислении летучих токсических веществ. Однако тонкопленочные фотокатализаторы еще недостаточно изучены [4-6].

В настоящей работе проведены исследования по получению фотокатализаторов пленочного типа на основе TiO_2 и изучению их физико-химических свойств. Композиционный материал пленочного типа получен путем нанесения золя TiO_2 на стекловокнистый носитель. Приготовление золя осуществляли при смешении следующих компонентов: $\text{Ti}(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4$, $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$, HNO_3 , H_2O , в качестве растворителя применяли бутиловый спирт. Полученный золь наносили на стекловокнистую подложку методом пропитки. Термическую обработку проводили в диапазоне температур от 100°C до 600°C .

Морфологию поверхности полученных образцов композиционного материала исследовали на растровом электронном микроскопе ТМ-3000 (Hitachi, Япония) при ускоряющем напряжении 15 кВ, (электронная пушка $5 \cdot 10^{-2}$ Па, камера для образца 30–50 Па). Контроль качественного состава проводили при помощи микрорентгеноспектрального анализа на приставке для энергодисперсионного анализа EDX Oxford Instrumets X-Max 20. Фотокаталитическую активность композитного материала оценивали фотометрическим методом по изменению концентрации окисленного раствора метилового оранжевого. Облучение образцов, помещенных в раствор индикатора, осуществляли УФ светом с мощностью излучения 20 мВт/см^2 . Концентрацию раствора метилового оранжевого до и после УФ облучения определяли путем измерения оптической плотности на КФК-2, при длине волны $\lambda=463 \text{ нм}$.

Согласно результатам РЭМ, поверхность полученного композиционного материала содержит большое количество неровностей и углублений (рис.1).

Следует отметить, что большая часть наносимого вещества образует сплошной слой с трещинами различной глубины, распределенный по всей поверхности волокон стеклоткани. В местах переплетения нитей наблюдается скопление чешуйчатых частиц.

Микрорентгеноспектральный анализ показал содержание: Ti, O, Si и равномерное их распределение по всему объему исследуемых образцов.

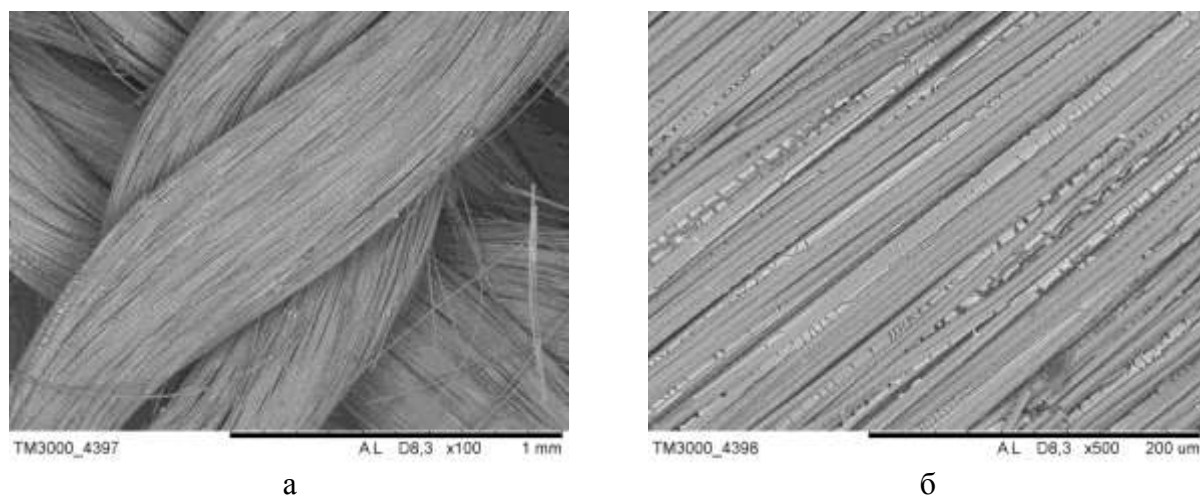


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности композитного материала на основе TiO_2 : а – увеличение $\times 100$; б – увеличение $\times 500$

Фотокаталитическая активность полученного композитного материала в реакции окисления индикатора метилового оранжевого составляет 41%, что подтверждает перспективность использования полученных материалов в качестве фотокатализатора пленочного типа.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 10.2281.2017 / 4.6.

Список литературы

1. Agafonov A.V., Davydova O.I., Kraev A.S., Ivanova O.S., Evdokimova O.L., Gerasimova T.V., Baranchikov A.E., Kozik V.V., Ivanov V.K. Unexpected Effects of Activator Molecules Polarity on the Electroreological Activity of Titanium Dioxide Nanopowders // *J. Phys. Chem. B*. 2017. Vol. 121, № 27. P. 6732–6738.
2. Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Paukshtis E.A., Larina T.V., Cherepanova S.V., Glazneva T.S., Kozik V.V. Composite TiO_2 /fiberglass Catalyst: Synthesis and Characterization // *Catalysis Communications*. 2017. Vol. 89. P. 64–68.
3. Rogacheva A.O., Shamsutdinova A.N., Brichkov A.S., Larina T.V., Paukshtis E.A., Kozik V.V. Synthesis and Properties of Spherical Catalysts $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{/M}_x\text{O}_y$ (M Co and Cr) // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1899, № 1. P. 020007-1-020007-6.
4. Sadovnikov A.A., Baranchikov A.E., Zubavichus Y.V., Ivanova O.S., Murzin V.Y., Kozik V.V., Ivanov V.K. Photocatalytically Active Fluorinated Nano-Titania Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Treatment // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2015. Vol. 303-304. P. 36–43.
5. Агафонов А.В., Редозубов А.А., Козик В.В., Краев А.С. Фотокаталитическая активность нанопорошков диоксида титана, полученных золь–гель методом при различных значениях pH // *Журнал неорганической химии*. 2015. Т. 60, № 8. С. 1001–1008.
6. Kozuyukhin S.A., Sadovnikov A.A., Presniakov M., Baranchikov A.E., Borilo L.P., Kozik V.V., Ivanov V.K. Hydrothermal Synthesis of Nanocrystalline Titanium Dioxide for Use a Photoanode of DSSCs // *Key Engineering Materials*. 2015. Vol. 670. P. 156–161.

УДК 541.54: 547.462

**ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И
ГРАФЕНА
ELECTRICALLY CONDUCTIVE BIOCOMPOSITES BASED ON
CHITOSAN AND GRAPHENE**

**Буинов А.С.¹, Холхоев Б.Ч.¹, Бардакова К.Н.², Гафарова Э.Р.², Тимашев П.С.²,
Бурдуковский В.Ф.¹
Buinov A.S.¹, Kholkhoev B.Ch.¹, Bardakova K.N.², Gafarova E.R.²,
Timasev P.S.², Burdukovskii V.F.¹**

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ, Россия.

²Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова,
Москва, Россия.

e-mail: buinov.aleksandr.96@mail.ru

Highly concentrated dispersions of few-layer graphene stabilized by amphiphilic block copolymer Pluronic F-108 are obtained. The results of PEM and AFM demonstrate that the thickness of the graphene particles is on the average from one to ten layers and their lateral sizes vary from 150 nm to 1 μ m. Based on these dispersions, chitosan-based composite films with graphene content up to 5% were obtained. The obtained composites are biocompatible, which is confirmed by the results of the MTT assay and confocal microscopy.

Восстановление поврежденных нервных тканей, на сегодняшний день, является одной из самых актуальных и важных проблем в современной медицине. Одним из способов решения является использование принципов тканевой инженерии, которые позволяют создать искусственную ткань из собственных клеток пациента. Важная роль при этом отводится матрицам (скаффолдам), которые необходимы для поддержания роста, пролиферации и дифференциации клеток в процессе реконструкции поврежденной ткани. Для получения скаффолдов используют различные полимеры, одним из которых может выступать хитозан, обладающий боковыми катионными группами, открывающими возможность комбинировать его с различными биоактивными веществами [1]. Для улучшения свойств полимерной матрицы, в частности для стимуляции пролиферации и роста нервных клеток, к материалу часто добавляют различные наполнители, среди которых одним наиболее перспективных является графен, ввиду его высоких механических характеристик и электропроводности. Таким образом, целью данной работы являлось получение и изучение свойств биосовместимых электропроводящих композитов на основе хитозана и графена.

Для получения стабильных графеновых дисперсий использовали мультислойный графен [2]. Дисперсии были приготовлены в водном растворе Pluronic F-108 (ПЛУ) с концентрацией 10 мг/мл при помощи ультразвуковой обработки. Полученные дисперсии применялись с целью получения композитного раствора полимера. Для этого к полученным дисперсиям добавляли хитозан, при этом массовое отношение хитозана к ПЛУ составляло 2:1. Образцы были получены в виде эластичных пленок черного цвета с содержанием графена 1–5 % (масс.). Проведенные испытания показали, что добавление графена в полимерную матрицу приводит к постепенному увеличению электропроводности, достигающей значения $4 \cdot 10^{-1}$ См/см (таблица).

Испытания механической прочности продемонстрировали, что полученные композиты обладают улучшенными механическими характеристиками, в сравнении с образцами без наполнителя. Кроме того, по данным МТТ-теста и конфокальной микроскопии было установлено, что данные материалы являются биосовместимыми.

Проводимость композитных пленок Хитозан-ПЛУ-графен

Содержание графена, %	Проводимость, См/см
1	$6,4 \cdot 10^{-5}$
2	$4,6 \cdot 10^{-2}$
3	$2,5 \cdot 10^{-1}$
4	$4,3 \cdot 10^{-1}$
5	$4,0 \cdot 10^{-1}$

Таким образом, был разработан метод получения биосовместимых, стабильных графеновых дисперсий с концентрацией графена до 1,5 мг/мл. Получены однородные и эластичные пленочные материалы на основе хитозана и графена, которые обладают хорошей электрической проводимостью, улучшенными механическими характеристиками, а также не являются токсичными [3].

Список литературы

1. Кузнецова Д.С., Тимашев П.С., Багратавили В.Н. и др. Костные имплантаты на основе скаффолдов и клеточных систем в тканевой инженерии // СТМ. 2014. № 4. С 201–212.
2. Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С. и др. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию // Успехи химии. 2011. С. 78–801.
3. Холхоев Б.Ч., Буинов А.С., Бальжинов С.А. и др. Электропроводящие композиты на основе хитозана и графена, стабилизированного PluronicF-108 // Высокомолек. соед. 2018. № 5. С. 413–417.

УДК 678.01: 539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕРМИКУЛИТА С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И УПТФЭ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF VERMICULITE WITH CARBON FIBERS AND ULTRADISPERSE POLYTETRAFLUOROETHYLENE ON PHYSICO-MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г.

Vasilev A.P., Okhlopkova A.A., Struchkova T.S., Alekseev A.G.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

e-mail: gtvap@mail.ru

In this paper, the effect of vermiculite with carbon fibers and UPTFE on the physicochemical and tribological properties of PTFE is investigated. It is shown that composites based on PTFE have a high wear resistance, while maintaining the deformation-strength characteristics at the level of the initial polymer.

Введение. В настоящее время полимерные композиционные материалы (ПКМ) широко применяются в машиностроении для изготовления деталей узлов трения. Основой ПКМ является полимерная матрица, обеспечивающая многие характеристики материала. Среди полимеров политетрафторэтилен (ПТФЭ) отличается работоспособностью в широком интервале температур при сохранении низких значений коэффициента трения [1]. Основным недостатком ПТФЭ является низкая износостойкость, что ограничивает его применение в ответственных узлах трения. Для повышения износостойкости в ПТФЭ вводят твердые наполнители. Распространенными наполнителями для полимеров являются слоистые

силикаты и углеродные волокна. В работе [2] показано, что введение в ПТФЭ углеродных волокон приводит к улучшению прочностных свойств и износостойкости. Наиболее высокие показатели износостойкости ПКМ на основе ПТФЭ получены при введении механоактивированных слоистых силикатов [3]. В последние десятилетия большой интерес представляют полимерные материалы, наполненные комбинированными наполнителями, при этом получают материалы с уникальными свойствами, что невозможно получить с наполнителем одного типа [4-5].

В настоящей работе проведены исследования влияния углеродных волокон совместно с вермикулитом и ультрадисперсным политетрафторэтиленом на физико-механические и триботехнические свойства ПТФЭ.

Объекты и методы исследования. В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ марки ПН («ГалоПолимер», Россия), средний размер частиц 46–135 мкм. В качестве наполнителей использовали короткие углеродные волокна марки «Белум» (ОАО «Светлогорск Химволокно», Беларусь). Длина волокон варьируется от 50–500 мкм. Вермикулит (Вл) – минерал из группы гидрослюд, имеющих слоистую структуру, Инаглинского месторождения, РС(Я), Россия. Химический состав отвечает формуле $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(Al, Si)_4 O_{10}](OH)_2 \cdot 4H_2O$. Размер частиц составляет 0,5–7,5 мкм. Ультрадисперсный ПТФЭ (УПТФЭ) марки «Флуралит», производства «Флуралит синтез», Россия. Размер частиц составляет 1,0–10,0 мкм.

Результаты и их обсуждение. В таблице приведены результаты исследования физико-механических свойств, триботехнических характеристик и степени кристалличности ПТФЭ и ПКМ на его основе.

Как видно из таблицы, при введении в ПТФЭ комбинированных наполнителей, деформационно-прочностные характеристики ПКМ остаются на уровне исходной полимерной матрицы. Значения напряжения при сжатии ПКМ монотонно повышаются с увеличением содержания УВ, достигая максимума при содержании 5 мас.% УВ, что на 30 % выше исходного полимера. Плотность композитов снижается, с увеличением содержания УВ.

Таблица 1

Физико-механические характеристики и степень кристалличности ПТФЭ и ПКМ

Образец	σ_{pm} , МПа	ϵ_{pp} , %	$\sigma_{сд}$, МПа	ρ , г/см ³	α , %	I, мг/ч	f
Исходный ПТФЭ	21,0±1,0	320±30	16±1	2,16	63±1	120,00	0,22
ПТФЭ+1 мас.% УВ+1 мас.% Вл+1 мас.% УПТФЭ	19,0±1,2	345±25	17±1	2,15	70±1	0,48	0,28
ПТФЭ+3 мас.% УВ+1 мас.% Вл+1 мас.% УПТФЭ	18,5±1,1	360±18	19±1	2,13	71±1	0,24	0,27
ПТФЭ+5 мас.% УВ+1 мас.% Вл+1 мас.% УПТФЭ	18,2±1,1	330±20	21±1	2,11	73±1	0,15	0,27

где: σ_{pm} – предел прочности при растяжении; ϵ_{pp} – относительное удлинение при разрыве; $\sigma_{сд}$ – напряжение при сжатии при установленной относительной деформации, 10 %; ρ – плотность; α – степень кристалличности; I – скорость массового изнашивания; f – коэффициент трения.

Подобное изменение физико-механических свойств ПКМ, возможно, обусловлена тем, что органомодифицированные углеродные волокна обладают высокой адгезионной совместимостью с ПТФЭ, а дисперсные частицы распределяясь между ними приводят к структурированию полимера, о чем свидетельствует увеличение степени кристалличности ПКМ относительно исходного ПТФЭ.

При введении комбинированных наполнителей в ПТФЭ, скорость массового изнашивания ПКМ снизилась в 250–800 раз, значение коэффициента трения повысилось на ~ 18% относительно исходного ПТФЭ. Таким образом, разработанные материалы характеризуются высокой износостойкостью при сохранении деформационно-прочностных

характеристик на уровне исходного полимера, могут быть использованы в качестве материалов для деталей узлов трения техники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания МОН РФ № 11.1557/4.6 и № 11.7221.2017/6.7.

Список литературы

1. Кербер М.Л., Виноградов В.М. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология. СПб.: Профессия. 2009. 560 с.
2. Ohlopkova A. A., Struchkova T. S., Vasilev A. P., Alexeev A. G. Studying the properties and structure of polytetrafluoroethylene filled with Belum modified carbon fibers // Journal of Friction and Wear. 2016. Т. 37. №. 6. С. 529–534.
3. Sleptsova S. A., Kapitonova Y. V., Lazareva N. N., Makarov M. M. Wear-Resistant Polymer Composites Based On Polytetrafluoroethylene And Layered Silicates // KnE Materials Science. 2016. Т. 1. №. 1. С. 149–154.
4. Song F., Wang Q., Wang T. Effects of glass fiber and molybdenum disulfide on tribological behaviors and PV limit of chopped carbon fiber reinforced Polytetrafluoroethylene composites // Tribology International. 2016. Т. 104. С. 392–401.
5. Kurdi A., Chang L. Recent Advances in High Performance Polymers – Tribological Aspects // Lubricants. 2019. Т. 7. №. 1. С. 2.

УДК 547.8

СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛ- И ГЕТАРИЛКАРБАМАТОВ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИ-2,2'-БИИНДАН-1,1',3,3'- ТЕТРОНА SYNTHESIS OF NEW FUNCTIONALLY SUBSTITUTED ARYL AND HETARYLCARBAMATES BASED ON 2-HYDROXY-2,2'-BIINDAN-1,1',3,3'-TETRONE

Великородов А.В., Зухайраева А.С., Марков Н.С.

Velikorodov A.V., Zukhayrayeva A.S., Markov N.S.

Астраханский государственный университет, Астрахань, Россия

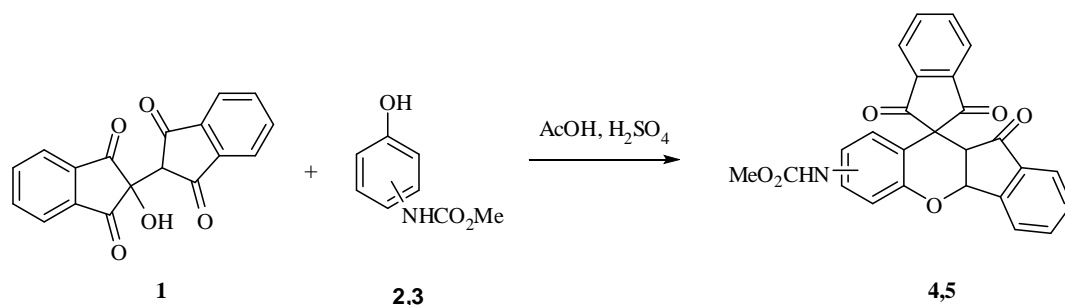
e-mail: avelikorodov@mail.ru

The condensation of 2-hydroxy-2,2'-biindan-1,1',3,3'-tetrone with methyl N- (3(4)-hydroxyphenyl)carbamates and methyl (ethyl) N-phenylcarbamates produced methyl 1,3,11'-trioxo-1,3,10a',11'-tetrahydro-4β'H-spiro[indene-2,10'-indeno[1,2-b]chromene]-7'(8')-ylcarbamates and methyl (ethyl) 4-(1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biinden-2-yl)phenylcarbamates. The condensation of methyl N-(2-hydroxyphenyl)carbamate with tetrone is completed by the formation of methyl 2-hydroxy-5-(1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biinden-2-yl)phenylcarbamate. By boiling of methyl 4-(1,1',3,3'-tetraoxo-2,2',3,3'-tetrahydro-1H,1'H-2,2'-biinden-2-yl)phenylcarbamate in glacial acetic acid with urea, methyl 4-(3'-amino-1,1',3-trioxo-2,3-dihydro-1H,1'H-2,2'-biinden-2-yl)phenylcarbamate was obtained.

Нингидрин и его производные являются привилегированными структурами в органическом синтезе [1-3].

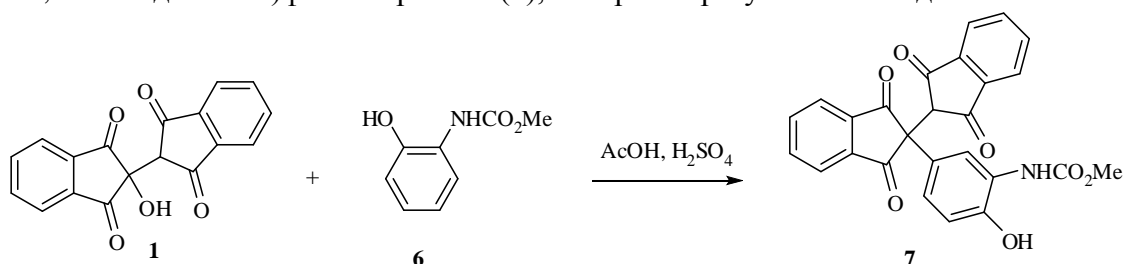
Нами изучены реакции конденсации 2-гидрокси-2,2'-бииндан-1,1',3,3'-тетрона (1) с метил N-(3(4)-гидроксифенил)карбаматами (2,3) в ледяной уксусной кислоте в присутствии концентрированной серной кислоты.

Установлено, что конденсация протекает при комнатной температуре в течение 5 – 5.5 ч и приводит к получению метил 1,3,11'-триоксо-1,3,10a',11'-тетрагидро-4β'H-спиро[инден-2,10'-индено[1,2-b]хромен]-7'(8')-илкарбаматов (4,5) с выходом 74–76%.



3-NHCO₂Me (2,4); 4-NHCO₂Me (3,5)

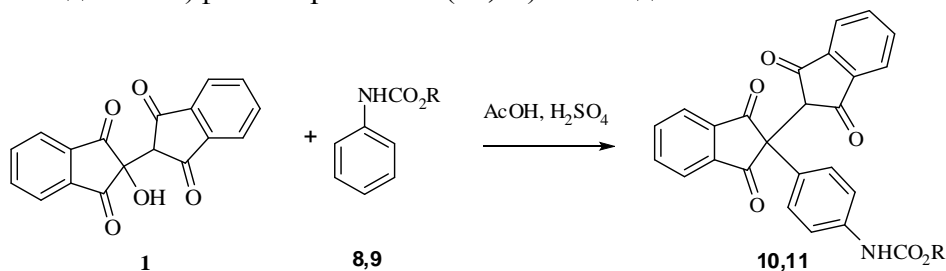
В то же время при введении в это превращение метил *N*-(2-гидроксифенил)карбамата (6) продуктом реакции является метил 2-гидрокси-5-(1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-2,2'-биинден-2-ил)фенилкарбамат (7), которое образуется с выходом 72%.



Такой результат реакции, вероятно, обусловлен стерическим фактором карбаматной группировки, находящейся в *орто*-положении к фенольному гидроксилу, что препятствует дальнейшей гетероциклизации соединения (7) в соответствующее производное хрома.

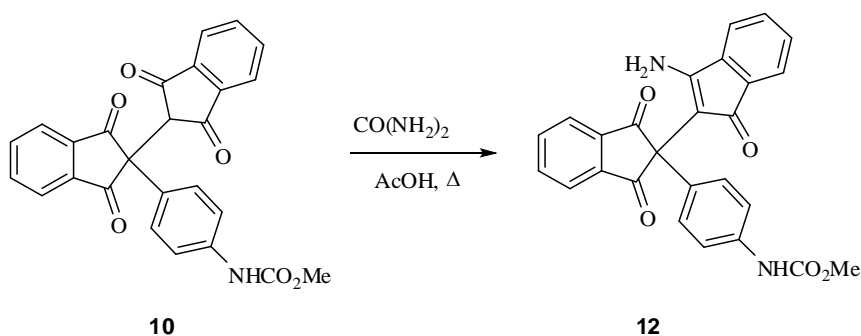
С целью получения новых функционализированных полициклических соединений с карбаматной функцией нами изучена возможность конденсации 2-гидрокси-2,2'-бииндан-1,1',3,3'-тетрон (1) с метил (этил) *N*-фенилкарбаматами (8,9).

Найдено, что реакция происходит региоселективно в *пара*-положение к карбаматной группе и приводит к получению метил (этил) 4-(1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-2,2'-биинден-2-ил)фенилкарбаматов (10,11) с выходом 64–65%.



R=Me (8, 10); Et (9, 11)

С целью дальнейшей функционализации метил 4-(1,1',3,3'-тетраоксо-2,2',3,3'-тетрагидро-1H,1'H-2,2'-биинден-2-ил)фенилкарбамата (10) изучено его взаимодействие с мочевиной при кипячении в ледяной уксусной кислоте. Установлено, что реакция завершается через 3 ч образованием метил 4-(3'-амино-1,1',3-триоксо-2,3-дигидро-1H,1'H-2,2'-биинден-2-ил)фенилкарбамата (12) с выходом 60%.



В растворе ДМСО-d₆ соединение **12**, вероятно, существует в иминоинденольной форме, стабилизированной образованием двух внутримолекулярных водородных связей [3], подтверждается сравнением спектров ЯМР ¹H, записанных в DMSO-d₆ и CDCl₃.

Строение всех новых синтезированных соединений доказано с помощью методов ИК, ЯМР ¹H, ¹³C спектроскопии, а их состав – элементным анализом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, грант № 4.9288.2017БЧ.

Список литературы

1. Mohammadi Ziarani G., Lashgari N., Azimian F., Kruger H.G., Gholamzadeh P. Ninhydrin in synthesis of heterocyclic compounds // ARKIVOC. 2015. vi. С.1–139.
2. Das S., Pramanik A., Fröhlich R., Patra A. Facile acid-catalyzed condensation of 2-hydroxy-2,20 -biindan-1,10 ,3,30 -tetrone with phenols, methoxyaromatic systems and enols // Tetrahedron. 2004. №45. С.10197–10205.
3. Das S., Fröhlich R., Pramanik A. Facile Regioselective Synthesis of 3-amino-2-(2'-arylindanedionyl)indenones from 2-aryl-2,2'-biindan-1,1',3,3'-tetrone and Solvent-Dependent Keto-Enol Tautomerism in Enaminones // Lett. Org. Chem. 2010. №6 . С.444–449.

УДК 519.6, 541.124/128

РЕАКЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (I) И ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВ МАРГАНЦА И РЕНИЯ REACTIONS OF GOLD (I) PHENYLACETYLIDE COMPLEXES WITH MANGANESE AND RHENIUM PHENYL VINYLIDENE COMPLEXES

Верпекин В.В.¹, Васильев А.Д.^{2,3}, Павленко Н.И.¹, Зимонин Д.В.¹, Бурмакина Г.В.^{1,3}
Verpekin V.V.¹, Vasiliev A.D.^{2,3}, Pavlenko N.I.¹, Zimonin D.V.¹, Burmakina G.V.^{1,3}

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

³ Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

e-mail: vvv@sany-ok.ru, vvv@icct.ru

A reactivity of gold phenylacetylides (L)Au-C≡C-Ph (L = SME₂, C₄H₈S, C₃H₅N) towards the vinylidene complexes of rhenium and manganese containing a metallaallene system M=C=C are studied for the first time.

Изучение комплексов золота (I) на сегодняшний день является чрезвычайно актуальной темой, что обусловлено широкими возможностями практического применения таких соединений. Элементоорганические соединения золота являются перспективными катализаторами. Они могут активировать реакции соединений, содержащих непредельные

связи, например, алкинов, с различными нуклеофилами [1, 2]. σ -Ацетиленидные комплексы золота широко используются в качестве строительных блоков для молекулярного дизайна гомо- и гетерополиметаллических каркасных структур, обладающих заданными фотофизическими свойствами [3], что открывает широкие перспективы их практического применения [4]. В связи этим уделяется много внимания изучению тенденции комплексов золота (I) координироваться на тройных связях алкинильных и металл-алкинильных соединений. В частности, существует одна работа, в которой были получены биядерные винилиденовые комплексы с остовом $TiAu$, исходным соединением для синтеза которых был винильный комплекс титана [5]. Однако, поведение комплексов золота (I) относительно соединений, содержащих металлалленовые системы $M=C=C$ до сих пор практически не исследовано.

Нами были изучены реакции комплексов золота (I) $(L)Au-C\equiv C-Ph$ (L = тетрагидротиофен, диметилсульфид, пиридин), содержащих слабокоординирующие, легко замещаемые нейтральные лиганды с фенилвинилиденовыми комплексами марганца и рения $Cr(CO)_2M=C=CHPh$ ($M = Mn, Re$). Показано, что реакции приводят к образованию необычных трехъядерных кластеров с остовами $MAuM$ ($M = Mn, Re$), содержащих винилиденовый и ацетиленидный лиганды. При этом, природа лигандов L в исходных ацетиленидных комплексах золота ни на протекание реакций, ни на выход продуктов не влияет. Редокс-свойства полученных гетерометаллических комплексов изучены электрохимическими методами. Исследованы их спектроскопические характеристики. Структуры полученных соединений установлены с помощью РСА. На основании полученных данных установлено, что в образующихся кластерах винилиденовый лиганд является мостиковым, образуя две σ -связи с атомами Au и M , тогда как ацетиленидный образует σ -связь с другим атомом металла и несимметрично π -координируется атомом золота (Схема 1).

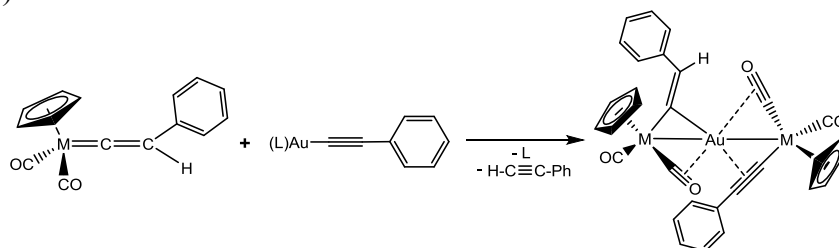


Схема 1

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта «Новые соединения на основе золота и благородных металлов: синтез, физико-химические свойства, каталитическая способность» (грант №18-43-240010).

Литература

1. Toste F.D., Michelet V. Gold Catalysis. An homogeneous approach. London : Imperial College Press, 2014. 545 p.
2. Gorin D.J., Toste F.D. Relativistic effects in homogeneous gold catalysis // Nature. 2007. Vol. 446. P.395–403.
3. Koshevoy, I.O., Karttunen A.J., Tunik S.P., Haukka M., Selivanov S.I., Melnikov A.S., Serdobintsev P.Yu., Khodorkovskiy M.A., Pakkanen T.A. Supramolecular Luminescent Gold(I)–Copper(I) Complexes: Self-Assembly of the Au_xCu_y Clusters inside the $[Au_3(\text{diphosphine})_3]^{3+}$ Triangles // Inorganic Chemistry. 2008. Vol.47. P. 9478–94788.
4. Krupenya D.V., Snegurov P.A., Grachova E.V., Gurzhiy V.V., Tunik S.P., Melnikov A.S., Serdobintsev P.Y., Vлах E.G., Sinitsyna E.S., Tennikova T.B. New Supramolecular Au^I-Cu^I Complex as Potential Luminescent Label for Proteins // Inorganic Chemistry. 2013. Vol.52. P. 12521–12528
5. Beckhaus R., Oster J., Wang R., Böhme U. Synthesis of Semibridging μ -Vinylidene Titanium-Copper and -Gold Complexes. Crystal and Molecular Structure of $Cp^*_2Ti(Cl)(\mu-C=CH_2)AuPPh_3$ // Organometallics. 1998. Vol.17. P.2215–2221.

УДК 519.6, 541.124/128

**СИНТЕЗ АЛКИНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИКАРБОНИЛ
ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИЙ Pd/Cu-КАТАЛИЗИРУЕМОГО М-С
СОЧЕТАНИЯ**
**SYNTHESIS OF IRON CYCLOPENTADIENYLDICARBONYL ALKYNYL COMPLEXES
IN CONDITIONS OF Pd/Cu-CATALYZED M-C CROSS-COUPPLING REACTIONS**

**Верпекин В.В.¹, Васильев А.Д.^{2,3}, Павленко Н.И.¹, Семейкин О.В.⁴, Крейншлин А.З.⁴
Verpekin V.V.¹, Vasiliev A.D.^{2,3}, Pavlenko N.I.¹, Semeikin O.V.⁴, Kreindlin A.Z.⁴**

¹ Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Федеральный исследовательский центр
«Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

³ Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия

⁴ Институт элементоорганической химии им. А.Н. Несмеянова, Москва, Россия

e-mail: vvv@sany-ok.ru, vvv@icct.ru

Reactions between cyclopentadienyliron dicarbonyl iodide and terminal alkynes containing such substituents as ortho-, meta-, para-pyridyl, 2-thiophenyl, 2,1,3-benzothiadiazole in condition of Pd/Cu-catalyzed cross-coupling are studied. New synthetic methods for σ -alkynyl iron complexes are developed.

σ -Алкинильные комплексы переходных металлов, содержащие в ацетиленидных лигандах различные функциональные заместители, являются привлекательными строительными блоками для получения материалов в молекулярной электронике и нелинейной оптике, прекурсоров пиридилвинилиденовых комплексов, потенциальных катализаторов электрохимического восстановления протонов до водорода [1, 2]. В большинстве случаев такие комплексы переходных металлов получают путем взаимодействия галогенпроизводных карбониллов металлов с ацетилендами щелочных металлов $M\equiv CR$ ($M = Li, Na$) или по реакциям карбонилат-анионов переходных металлов с хлорэтинами $ClC\equiv CR$. Эти методы требуют использования кинетически нестабильных, высокореакционноспособных реагентов, синтез и хранение которых требует особых условий, что приводит к низким выходам ацетиленидных комплексов и множеству побочных продуктов [1]. Наиболее перспективным и удобным методом получения σ -алкинильных комплексов является Pd/Cu-катализируемые реакции М-С сочетания. Однако, поведение терминальных ацетиленов, содержащих различные функциональные заместители, в таких реакциях с карбонилгалогенидами переходных металлов, является практически не изученным.

Нами исследованы реакции между циклопентадиенилдикарбонилиодидом железа и терминальными алкинами (орто-, мета-, парапиридилэтинами, 4-этинил-2,1,3-бензотиадиазол, 2-этинилтиофен) в условиях Pd/Cu-каталитического кросс-сочетания. Обнаружено, что в некоторых случаях, например, в условиях классической реакции Соногаширы, проводимой в стандартных условиях с применением в качестве катализаторов $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ и CuI , а в качестве растворителя и основания вторичных и третичных аминов, вместо ожидаемых σ -алкинильных комплексов, образовывались различные побочные продукты. Осуществлен подбор оптимальных условий проведения синтеза, катализаторов и реагентов, приводящих к протеканию реакций по пути образования ацетиленидных комплексов железа с максимальными выходами.

На основании полученных результатов предложены препаративные методики синтеза функционально-замещенных σ -алкинильных комплексов железа типа $Cr(CO)_2Fe-C\equiv C-R$, содержащих в этинильных лигандах такие функционализирующие заместители как орто-, мета-, пара-пиридил, 2-теноил, 2,1,3-бензотиадиазолил, в условиях катализируемых реакций

кросс-сочетания (Схема 1).

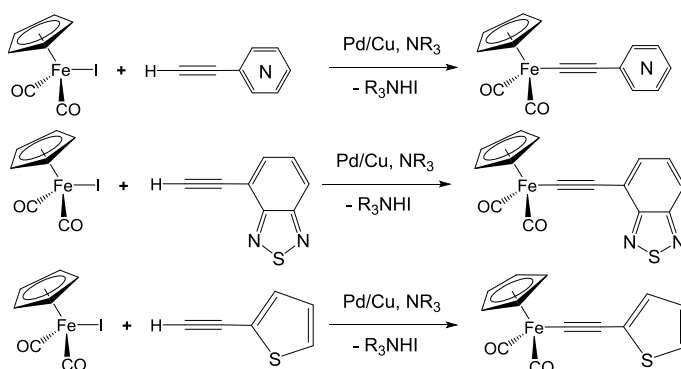


Схема 1

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-73-00150).

Литература

1. Long N.J., Williams C.K Metal alkynyl σ complexes: Synthesis and Materials // *Angew. Chemie – Int. Ed.* 2003. Vol.42 (23). P.2586–2617.
2. Valyaev D.A., Peterleitner M.G., Semeikin O.V., Utegenov K.I., Ustynyuk N.A., Sournia-Saquet A., Lugan N., Lavigne G. Proton reduction catalysis by manganese vinylidene and allenylidene complexes // *J. Organomet. Chem.* 2007. Vol. 692(15). P. 3207–3211.

УДК: 547.592.1.543.51:620.197.3

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГУАНИДИНА SYNTHESIS AND RESEARCH OF NEW GUANIDINE COMPOUNDS

Гаджиева С.Р., Байрамов Г.И., Алиева Т.И., Велиева З.Т., Гаджиева Х.Ф.
Hajiyeva S.R., Bayramov G.I., Aliyeva T.I., Veliyeva Z.T., Hajiyeva H.F.

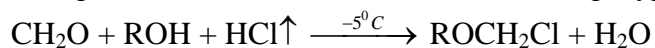
Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан
tarana_chem@mail.ru

On the basis of α -chlorine ethers and chlorazone were synthesized unknown in the literature before 4 new compounds of guanidine which contains 6 $-\text{CH}_2\text{OR}$ groups and 9 nitrogen atoms. During testing it was determined that these new compounds have both economical and ecological high-performance characteristics of inhibitor substnsces.

В результате исследования [1-2] синтезированных нами органических соединений и как следует из литературы [1-3] соединения содержащие больше функциональных групп $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{CH}_2$ и много атомов азота обладают высокоэффективными свойствами ингибиторных веществ.

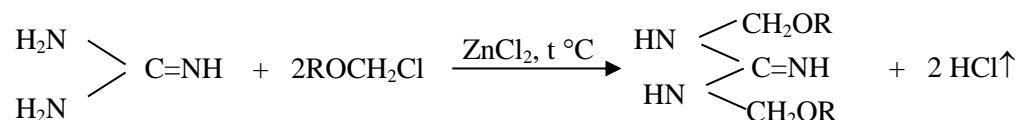
В связи с этим, в результате продолженных работ по синтезу и исследованию, нами на основе α -хлор-октоксиметил, α -хлор-децоксиметил, α -хлор-додецоксиметил и 2,6-дихлор-5-оксогексен-2 эфиров, а так же на основе хлоразона были получены производные гуанидина. Синтез и исследования были проведены известными методами в литературе [1-2, 4-6]. Синтез был проведен в несколько нижеследующих этапов:

На первом этапе был проведен синтез α -хлор алкил и алкенилоксиметил эфиров на основании нижеследующих реакций известными методами в литературе [1-2; 4-6].



где R = $-\text{C}_8\text{H}_{17}$; $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$; $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$.

Структура и элементный анализ синтезированных α -хлор-октоксиметил, α -хлор-децоксиметил, α -хлор-додецоксиметил и 2,6-дихлор-5-оксогексен-2 эфиров были определены известными методами. Полученные результаты соответствуют известным в литературе [2] показателям. На втором этапе была проведена реакция α -хлор алкил и алкенилоксиметил эфиров с гуанидином и были синтезированы новые органические соединения. Синтез был проведен по известному методу в литературе [3]:



где R = $-\text{C}_8\text{H}_{17}$; $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$; $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CCl}-\text{CH}_3$

Структура и элементный анализ синтезированных N,N'-диоктоксиметил гуанидина, N,N'-дидецоксиметил гуанидина, N,N'-дидодецоксиметил гуанидина и N,N'-ди(2-хлор-5-оксогексен-2) гуанидина были определены известными методами.

На третьем этапе была проведена реакция ранее нами синтезированных на втором этапе новых органических соединений с хлоразоном и были синтезированы новые органические соединения.

Определение структуры новых синтезированных органических соединений было проведено снятием их в ИК, масс и ЯМР спектров.

Для определения ингибиторной эффективности синтезированных новых производных гуанидина проводились исследования по литературе [2]. В лабораторных условиях для определения скорости коррозии был использован «гравиметрический» метод [6]. В целях определения ингибиторной эффективности новых соединений в лабораторных условиях были созданы очень сильно коррозионные среды.

Каждое из синтезированных новых производных при концентрации 1; 2; 2.5 мг/л обладает 100 %-ной ингибиторной активностью и превышает по своим качествам известное в литературе [2] соединение, получившее авторское свидетельство и условно названное нами соединением А, даже при высокой его концентрации.

Основываясь на проведенном исследовании можно считать, что синтезированные новые производные гуанидина могут применяться как ингибиторы в нефте-газодобывающей, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для защиты стального технологического оборудования от коррозии и могут гарантировать высокую как экономическую, так и экологическую эффективность.

Список литературы

1. Байрамов Г.И. Синтез новых производных дифенилкарбазона на основе α -хлор-метил-алкил и алкенил эфиров и хлоразона и их исследование. // Молодой ученый. 2009. № 5. С. 13–15.
2. Байрамов Г.И. Дисс. доктор хим. наук. Баку, 2013, 439 с.
3. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М. : Мир, 1982. 62 с.
4. Поконова Ю.В. Химия и технология галоген эфиров Л. : ЛГУ. 1982. 243 с.
5. Жук Н.П. Курс коррозии и защита металлов. М. : Металлургия, 1968. 361 с.
6. А.с. СССР. №1031141, 1983 г., А С 07 С129/12 С 23 F 11/14. Шихмамедбекова А.З, Мамедьярова И.Ф, Байрамов Г.И. и др. N, N'-дифенил-N'-октоксиметил-гуанидин в качестве ингибитора коррозии стали в двухфазной системе.

УДК 615.012.1/324

**БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ
BIODEGRADABLE UNIVERSAL MATERIAL FOR MEDICAL USE**

**Гапоян Л.М.¹, Веретенников Е.А.^{1,2}, Мошкова А.О.¹, Егоров С.А.^{1,2}, Комолова И.И.¹,
Веретенникова М.В.¹
Garoyan L.M.¹, Veretennikov E.A.^{1,2}, Moshkova A.O.¹, Egorov S.A.^{1,2}, Komolova I.I.¹,
Veretennikova M.V.¹**

¹Общество с ограниченной ответственностью «Химико-фармацевтические технологии»,
Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), Санкт-Петербург, Россия
e-mail: eaveret@gmail.com

We have developed biodegradable materials based of modified chitosan with a high absorption capacity (up to 70 g of liquid per 1 g of material), rapid hemostasis (no more than 3 minutes for parenteral hepatic bleeding), controlled release of oxymethyluracil within 4 - 5 days. The effectiveness of treatment of different etiology wounds was demonstrated.

Современные медицинские методы профилактики и лечения основаны на использовании различных биоматериалов для замены или восстановления функций органов и тканей, пораженных в результате патологических процессов и травм. При этом необходим подходящий клеточный или тканевый ответ на применяемые противораневые изделия в конкретной ситуации и оптимизация показателей этой терапии для быстреего выздоровления.

Используя свойства природных биополимеров на основе хитозана, были разработаны новые универсальные многоцелевые биополимерные материалы на основе модифицированного хитозана (МХ) с контролируемой адресной доставкой лекарственных средств – «Сублихит»^{ТМ} (товарный знак изделия принадлежит ООО «ХимФармТех»). Разработанные материалы способны: вызывать быстрый гемостаз крови; удерживать в структуре активные лекарственные препараты; пролонгировано высвободить эти препараты по мере контакта с местом повреждения организма.

Стимулирующие эффекты материалов и его фрагментов на иммунные клетки способствуют индуцированию местной клеточной пролиферации и, в конечном счете, способствуют интеграции биоматериала с тканями организма.

В отличие от большинства полисахаридов хитозан обладает значительным положительным зарядом, который позволяет ему связываться с отрицательно заряженными поверхностями, такими как кровь. Существующие многочисленные межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи в хитозане значительно стабилизируют структуру упаковки хитозана в трехмерные ячейки [1, 2].

Это позволяет кислым солям хитозана (муравьино-, уксусно-, щавелево-, лимонно- и др.) ковалентно сшиваться с полифункциональными соединениями из ряда глицидиловых эфиров (диглицидиловый эфир диэтиленгликоля, диглицидиловый эфир бутандиола), приводя к МХ.

Обилие водородных связей между молекулами МХ приводит к его полной растворимости в воде. Одновременно с набуханием проявляется способность прочно удерживать в своей структуре растворитель, растворенные и взвешенные в нем вещества.

Было обнаружено, что МХ при сушке водных растворов образует губчатый материал с сильными поглощающими свойствами – до 70 г воды на 1 г биоматериала, что значительно превосходит известные аналоги.

Помимо высокой поглотительной способности, материал обладает возможностью

быстрого гемостаза крови – до 3 минут на парентеральном печеночном кровотоке.

Перспективность материалов «Сублихит»TM была экспериментально исследована для лечения ран различной этиологии.

Для этих целей был разработан губчатый материал на основе МХ с содержанием до 2,5 % оксиметилурацила – оригинального отечественного лекарственного средства, которое является одним из наиболее простых негликозидных аналогов пиримидиннуклеозидов. Доказано, что оксиметилурацил по фармакологическому эффекту в исследованиях *in vitro* значительно превосходит ближайший аналог, традиционно используемый в лечении ран – метилурацил.

Эксперименты показали, что такие материалы при взаимодействии с выделяемым раневым экссудатом приводят к гидрогелям, образуя активные агрегаты с лекарственными средствами. Такая система позволяет использовать ее для контролируемого высвобождения активных веществ. На рис. 1 представлена кинетика высвобождения оксиметилурацила из «Сублихита»TM.

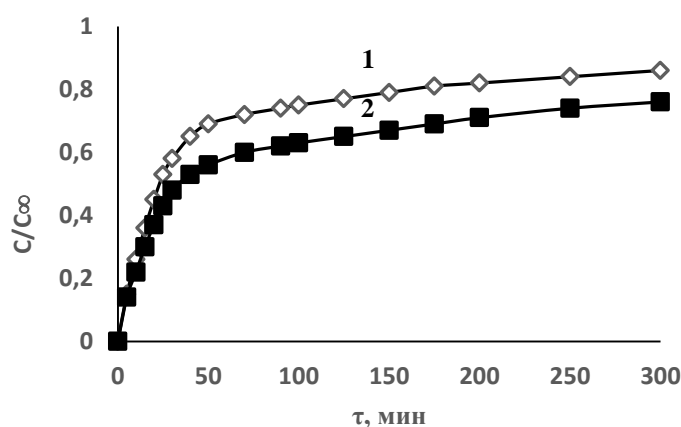


Рис. 1 Кинетика высвобождения оксиметилурацила из «Сублихита»TM.
1 – Изотоничный раствор хлористого натрия 0,9 %; 2 – Дистиллированная вода

Количество выделившегося оксиметилурацила для исследованных образцов составило порядка 80–90 % от введенного в губку. Профили высвобождения достаточно похожи, что свидетельствует о сходимости высвобождения оксиметилурацила в различных средах.

В результате такого технологического метода были получены пластичные композиционные материалы – хитозановые губки с пористостью 85 % и поглотительной способностью по воде до 70 грамм на 1 грамм губчатого материала.

Данный материал был экспериментально оценен на серых кроликах на его эффективность при лечении осадненных участков и ран кожи, поверхностных и глубоких ожогов кожи (Ша).

Установлено, что оксиметилурацил при введении в губчатый материал на основе МХ способствует сращению краев кожной раны. Выраженность стимулирующего действия оксиметилурацила на заживление ран максимально проявляется в первые 5–7 дней после повреждения и превосходит традиционно используемые методы в 1,5 раза.

Список литературы

1. Kurita K. Controlled functionalization of the polysaccharide chitin// Progress in Polymer Science. 2001. Vol.26. P. 1921–1971.
2. Sugimoto M., Morimoto M., Sashiwa H. etc Preparation and characterization of water-soluble chitin and chitosan derivatives//Carbohydrate Polymers. 1998. Vol. 36. P. 49–59.

УДК 544.03

**РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ И
НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
DEVELOPMENT OF CORROSION INHIBITOR ON THE BASIS OF THIOMOCHEVINA
AND NANOPARTICLES OF ALUMINUM OXIDE**

Головина Е.Ю.¹, Егамкулов М.¹, Шевченко И.Н.²

Golovina E¹, Yegamkulov M.¹, Shevchenko I.N.²

¹Томский политехнический университет, Томск, Россия

²Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

e-mail: katerina_14.10@mail.ru

The study is devoted to the effect of aluminum oxide nanoparticles on the protective effect of organic inhibitors (thiourea) for corrosion of steel in various media. The objects of the study were grades U8A and 440S. Mixtures of acid solutions (HNO₃ and HCl) and 1M HCl were selected as corrosive media. Based on the gravimetric method of analysis, it was found that nanoparticles increase the corrosion resistance of both steel grades both in 1M HCl and in a mixture of acid solutions, while the inhibitor works more effectively for low-alloyed steel. The preliminary heat treatment of samples with a protective layer deposited on their surface significantly increases the corrosion resistance.

В настоящее время в качестве ингибиторов коррозии металлов активно начали использовать наночастицы металлов и их соединений. Как правило, их используют в виде суспензий в воде, неводной среде или в растворе органического ингибитора[1, 2]. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей оксиды металлов, получаемые доступными технологиями обратного химического осаждения.

Целью данной работы было опробовать возможность использования суспензий на основе раствора традиционного ингибитора тиомочевина[3] и наночастиц оксида алюминия.

В качестве модельных образцов были использованы две марки стали: низколегированная У8А и высоколегированная сталь 440С.

Оценку коррозионной устойчивости проводили методом гравиметрии, выдерживая образцы в агрессивных средах. В качестве таковых были выбраны смесь растворов кислот (HNO₃:HCl = 20:30, об. %), 1 М HCl. Перед испытанием образцы сталей выдерживали в 0,5% растворе тиомочевины (тиомочевины с наночастицами Al₂O₃ (C = 5 мг/мл)) в течение 5 минут.

Измерение потери массы стальных образцов в растворе смеси кислот HCl с HNO₃ демонстрирует эффективность применяемого ингибитора (рис. 1). Травление стали У8А в 1М HCl при обработке в 0,5 % растворе тиомочевины позволяет защитить поверхность от коррозии, но уже на 25 минуте выдержки видно (кривая 2, рис 1, а), что тиомочевина не защищает поверхность образца, очевидно, это связано с тем, что ингибитор перешел в раствор и образец теряет массу также, как металл без ингибитора. Выдержка стали в растворе тиомочевины с наночастицами действительно оказывает положительное влияние на коррозионную устойчивость (кривая 3 рис. 1, а). Для стали 440С (рис. 1, б) наблюдается схожая ситуация. Однако, ингибитор не содержащий наночастиц оказывает большее влияние на сохранение коррозионной устойчивости по сравнению с низколегированной сталью.

При проведении эксперимента в более агрессивной среде – смеси концентрированных кислот – ингибитор более прочно должен быть закреплен на поверхности. Для этого образцы выдерживали в течение часа при температуре 80 °С после нанесения тиомочевины с наночастицами и без. Видно, что в данном случае предварительная сушка образцов позволяет увеличить коррозионную устойчивость обеих сталей, как в случае использования чистого ингибитора, так и при введении наночастиц Al₂O₃. Причем термообработка обеспечивает скорость коррозии практически соизмеримую с процессом потери массы в значительно более слабом электролите – 0,1 М HCl. В данном случае добавление наночастиц к раствору ингибитора эффективно для низколегированной стали, для 440С такая закономерность менее очевидна.

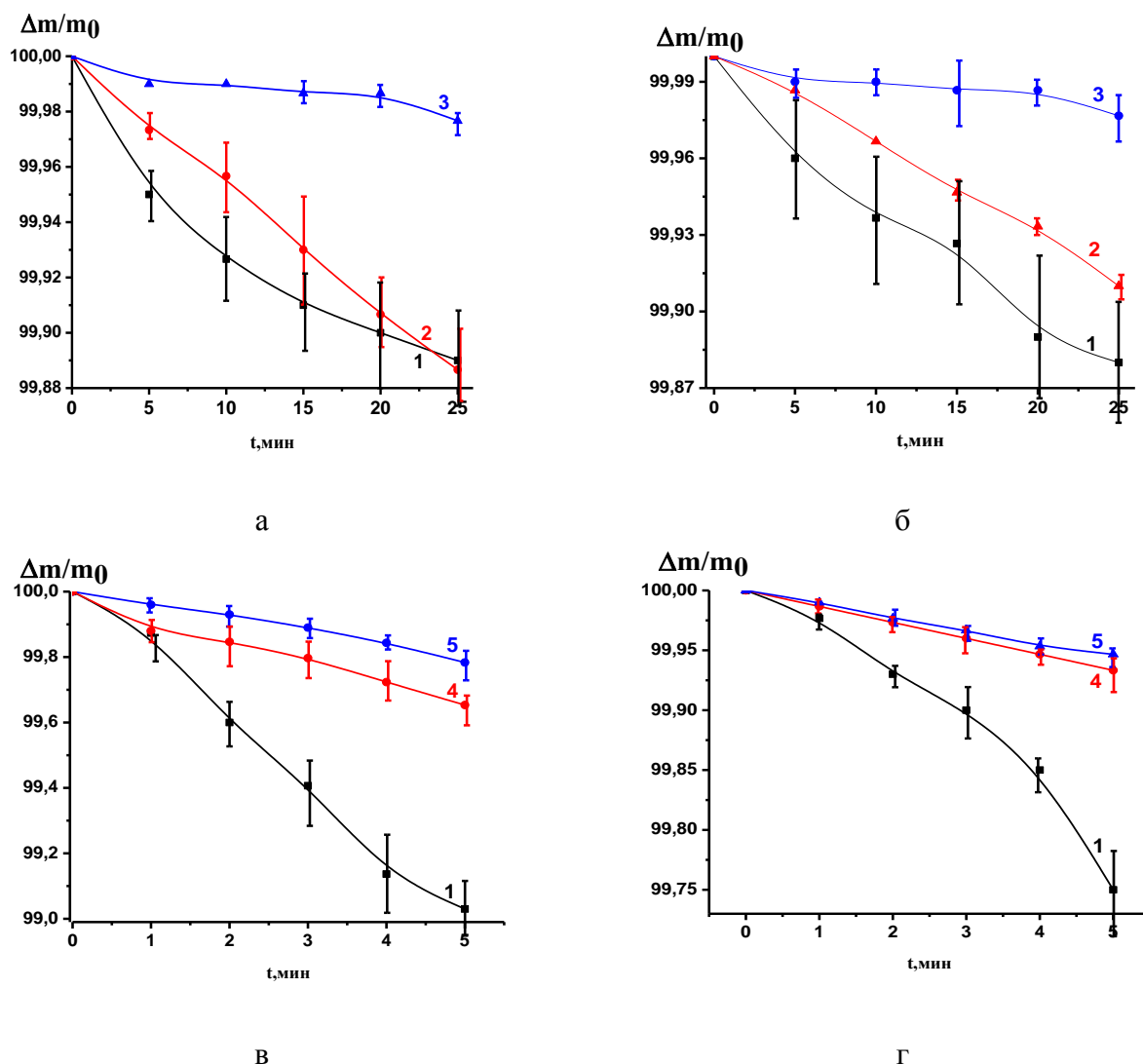


Рис. 1. Изменение массы сталей У8А (а, в), 440С (б, г) при выдержке в растворе 1МНСl (а, б) и смеси кислот НСl и ННО₃ (в, г): 1 – образец без ингибитора; 2 – после обработки в растворе тиомочевины; 3 – после обработки в растворе тиомочевины с наночастицами; 4 – после обработки в растворе тиомочевинной при Т 80 °С; 5 – после обработки в растворе тиомочевинной с добавлением наночастиц при Т 80 °С

Таким образом, показано, что наночастицы увеличивают коррозионную устойчивость обеих марок стали как в 1 М НСl так и в смеси растворов кислот (ННО₃ и НСl), при этом более эффективно ингибитор работает для низколегированной стали. Значительно увеличить коррозионную стойкость позволяет предварительная термообработка образцов с нанесенным на их поверхность защитным слоем.

Список литературы

1. *Ituenab E.B., Jamesc A.O., Akarantabc O.* Fluvoxamine-based corrosion inhibitors for J55 steel in aggressive oil and gas well treatment fluids // Egyptian Journal of Petroleum. 2017. № 26. P. 745–756.
2. *Sanni O.A., Popoola P.I., Fayomi O.S.I* Enhanced corrosion resistance of stainless steel type 316 in sulphuric acid solution using eco-friendly waste product // Results in Physics. №9. 2018. P.225–230
3. *Головина Е. Ю.* Разработка ингибитора коррозии на основе тиомочевины и наночастиц оксидов металлов //Международная научно-техническая молодежная конф. «Перспективные материалы конструкционного и медицинского назначения» Томск, 26.11-30.11. 2018. С. 6.

УДК 54.03+546.655+575

**ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ
PHOTOPROTECTIVE PROPERTIES AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF CERIUM DIOXIDE STEELS, STABILIZED BY POLYVINYL ALCOHOL**

**Гордеев А.А., Кузнецова С.А., Федоришин Д.А.
Gordeev A.A., Kuznetsova S.A., Fedorishin D.A.**

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
e-mail: onm@mail.tsu.ru

Assessment sunprotect properties of sols cerium dioxide was performed by UVA/UVB and critical wave length criteria. MTT test, Allium test and finding photocatalytic activity of sols, stabilized by polyvinyl alcohol were performed to determine prospects of cerium dioxide like main UV-filter in sun protect cream. Prepared sample showed «good» photoprotection properties by FDA standards with low photocatalytic and biological activities.

Известно, что онкологическому заболеванию кожи способствует воздействие ультрафиолетового излучения. Наиболее опасным диапазоном данного излучения является его средняя часть (290–320 нм). Для предотвращения риска возникновения этого заболевания используются солнцезащитные крема, в составе которых присутствуют неорганические УФ-фильтры, такие как ZnO и TiO₂. Однако, эти вещества имеют высокие фотокаталитическую [1] и биологическую [2] активности. Диоксид церия проявляет эти свойства в меньшей степени. Литературные же данные по результатам исследования солнцезащитных свойств CeO₂ неоднозначны. По стандартам FDA, материалы на основе CeO₂ в основном проявляют «средние» солнцезащитные параметры. Анализ указывает, что эти параметры зависят от состава золя CeO₂, или от способа его получения [3]. Цель данного исследования состоит в изучении солнцезащитных, фотокаталитических и биологических свойств золей диоксида церия, стабилизированных поливиниловым спиртом (ПВС).

Методика получения золей CeO₂ с раствором ПВС ($\omega_{\text{исх.}} = 5$ масс. %) представлена нами ранее в работе [4]. Оценка солнцезащитных свойств проведена по двум критериям: по критической длине волны (λ_c , нм) и отношению пропускания ближнего интервала УФ к среднему (UVA/UVB) [4]. Спектры пропускания золей в видимой и ультрафиолетовой областях были сняты на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ. Солнцезащитные свойства золей в кремевой основе проверены на самцах крыс *Rattus norvegicus forma alba* при воздействии ультрафиолетового излучения мощностью 250 Вт с естественным соотношением интенсивности диапазонов UVA и UVB. Во время эксперимента крысы были под эфирно-ксилазиновой анестезией. Фотокаталитическая активность образцов исследована по модельной реакции разложения метилового оранжевого (МО) под действием ультрафиолета при длине волны 342 нм. Генотоксичность золей оценена с помощью Allium теста [5], а цитотоксичность изучена на моноцитах, выделенных из цельной крови здорового человека методом магнитной сепарации [6] на таблетках, предварительно спрессованных из твердой фазы диоксида церия (МТТ-тест). Установлено, что полученные золи на основе CeO₂ с ПВС проявляют солнцезащитные свойства и характеризуются большим значением UVA/UVB по сравнению с широко используемым в косметической промышленности TiO₂ ~ в 1,8 раза, но меньшим значением UVA/UVB ~ в 1,3 раза по сравнению с золем ZnO (табл.).

Таблица

Сопоставление солнцезащитных свойств золей CeO₂ с ZnO, TiO₂

Вещество	CeO ₂	ZnO [7]	TiO ₂ [7]
UVA/UVB	0,64	0,86	0,36
λ_c , нм	353	379	364

Исследования фотопротекторных свойств зольей на коже крыс показали, что эритема в 4 балла наблюдалась каждый раз при облучении участков кожи, покрытых мазовой основой с ПВС, но через сутки падала до 3 баллов. На участках с мазовой основой с золем CeO_2 с ПВС, возникала эритема в 1 балл, которая исчезала через сутки.

Золь CeO_2 с ПВС проявляет слабые фотокаталитические свойства. Разрушение МО за 40 мин воздействия ультрафиолетового излучения $\lambda=342$ нм составляет всего 6,2 масс. % (рис. 1, а). Показано, что ПВС пропускает УФ излучение и не препятствует его поглощению диоксидом церия. Реакция фотодеградации МО подчиняется модели Ленгмюра – Хиншелвуда (рис. 1, б), константа скорости составляет $2,2 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$.

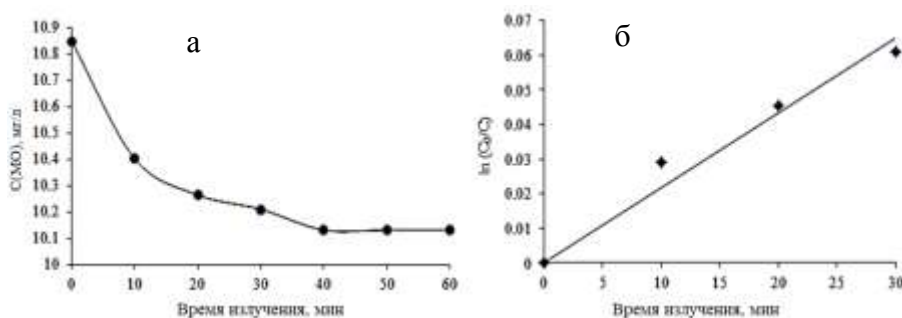


Рис. 1. Фотокаталитическое разложением МО в присутствии диоксида церия

Установлено, что золь CeO_2 с ПВС незначительно ингибирует рост корней *Allium* сера (рис. 2, а), что указывает на его некоторую генотоксическую активность.

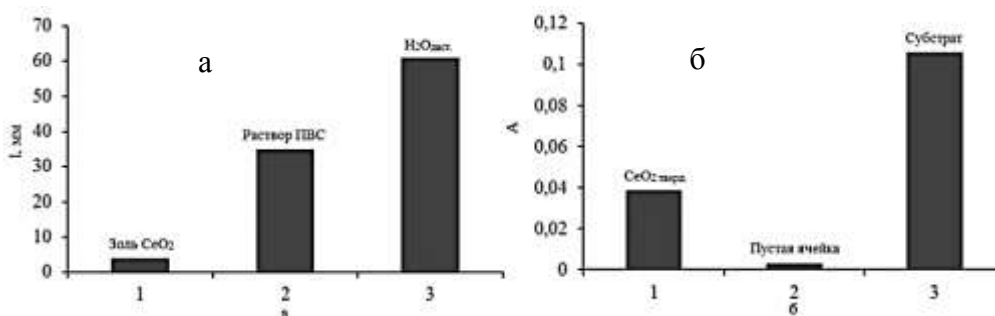


Рис. 2. Результаты *Allium*-теста (а), МТТ-теста (б)

Из рис. 2, б видно, что оптическая плотность образцов после инкубации моноцитов с твердым CO_2 значительно ниже, чем у интактных клеток. В среднем выживших лимфоцитов оставалось 35,196 %. Таким образом, в работе установлено, что полученный золь CeO_2 , стабилизированный ПВС по стандартам FDA проявляет «хорошие» солнцезащитные свойства: $\text{UVA/UVB}=0,64$; $\lambda_c=353$ нм, обладает слабой фотокаталитической и биологической активностями, а также в составе мазовой основы значительно понижает интенсивность эритемы при облучении ультрафиолетом.

Список литературы

1. Kryczyka A., Zmudzki P., Koczurkiewicz P., Piotrowska J., Pekala E., Hubicka U. The impact of ZnO and TiO_2 on the stability of clotrimazole under UVA irradiation: Identification of photocatalytic degradation products and in vitro cytotoxicity assessment. // Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 2017. Vol. 145. P. 283–292.
2. Wamer W.G. Yin J.J. Wei R.R. Oxidative damage to nuclear acids photosensitized by titanium dioxide // Free Radical Biology and Medicine. 1997. Vol.23. P. 851–858
3. Herrling T., Seifert M., Jung K. Cerium Dioxide: Future UV-filter in Sunscreen? SOFW-Journal. 2013. V. 139(5). P. 11–14
4. Гордеев А.А. Кузнецова С.А. Бричков А.С. Козик В.В. Получение и оптические свойства зольей CeO_2 ,

стабилизированных поливиниловым спиртом // Сборник тезисов Пятой международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2018». СПб : ООО Изд-во «Лема». 2018. С. 165

5. *Recep L., Yaser A., Ibrahim H. C.* Cytotoxicity and genotoxicity of cerium oxide micro and nanoparticles by Allium and Comet tests // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2019. Vol. 168. P. 408–414.

6. *Zimmerman, H. J.* Hepatotoxicity: The adverse effects of drugs and other chemicals on the liver, 2nd ed. Philadelphia: Lippincott Williams and Wilkins. 1999. P. 789.

7. *Иванов В.К., Щербаков А.Б., Баранчиков А.Е., Козик В.В.* Нанокристаллический диоксид церия: свойства, получение, применение. Томск : Изд-во Том. ун-та, 2013. С. 227.

УДК 661.887:547.979.733:678.744.422:621.319.2

**НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ
NEW APPROACH TO THE CREATION OF ELECTRICAL MATERIALS BASED ON
METAL COMPLEXES OF PORPHYRINES**

**Горшкова А.С.^{1,2}, Агеева Т.А.³, Буш А.А.¹, Голубев Д.В.¹, Каменцев К.Е.¹,
Койфман О.И.³, Рожкова Е.П.³, Румянцева В.Д.^{1,2}, Сигов А.С.¹, Фомичев В.В.¹
Gorshkova A.S.^{1,2}, Ageeva T.A.³, Bush A.A.¹, Golubev D.V.¹, Kamentsev K.E.¹,
Koufman O.I.³, Rozhkova E.P.³, Rumyantsev V.D.^{1,2}, Sigov A.S.¹, Fomichev V.V.¹**

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

²Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязинский филиал,
Фрязино, Россия

³Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия
e-mail: asgorsh@mail.ru

A new approach for an electret materials formation based on a macroorganometallic complexes intercalation into polymers has been proposed. Polymer films were obtained with bismuth porphyrin complexes and PVA. The material electrophysical characteristics study showed the significant electret effect presence.

Перспективы развития электретной техники связывают с получением новых материалов на гибкой полимерной основе, у которых величина и стабильность электретного заряда существенно выше, чем для известных. Предполагалось, что интеркаляция макромолекул, обладающей существенным дипольным моментом, в пленочную полимерную матрицу при полимеризации в постоянном электрическом поле позволит сформировать материал с постоянной разностью потенциалов на ее поверхности. Большой размер макромолекулы сделает невозможным произвольную смену ориентации диполя.

Диэлектрические свойства обширного семейства соединений порфиринов и полимерных материалов с их участием до сих пор практически не изучали. Хотя полярность молекул металл-порфириновых комплексов во многих случаях позволяет предполагать, что материалы с их включением могут проявлять высокую пироэлектрическую и/или электретную активность. В сочетании с присущей подобным материалам низкой диэлектрической постоянной можно ожидать высоких пироэлектрических/электретных характеристик, перспективных для практического применения в электронной технике.

Представленная работа посвящена изучению диэлектрических свойств полимерных пленок с интеркалированными висмут(III)-йод комплексами порфиринов. Посредством квантовохимических расчетов установлено, что из ряда синтезированных и изученных соединений комплексы висмут-йод этиопорфирина II и висмут-йод 5,10,15,20-тетраakis(4-метоксикарбонилфенил)порфирина обладают наибольшей полярностью связи Vi–I, что согласуется с максимальной разностью зарядов. Из анализа заселенностей орбиталей

следует, что $6s^2$ -электроны висмута в значительной степени локализованы, и под влиянием $6s^2$ -электронов вектор дипольного момента молекулы отклонен от направления связи Vi-I. Очевидно, что апикальная группа атомов Vi-I может, вращаясь относительно азотного цикла, менять свою ориентацию, что вызовет изменение ориентации дипольного момента комплексного соединения. Чтобы выяснить, насколько такое изменение может иметь место в данном случае, т.е. какова энергия внутреннего вращения апикальной группы, мы выполнили для комплекса ViI-EP II релаксационное сканирование поверхности потенциальной энергии вдоль торсионного угла N1-N2-Vi-I на 45 градусов, т.к. дальнейшее вращение невозможно без разрыва химических связей. Оказалось, что барьер внутреннего вращения весьма незначителен и составляет лишь 0.67 кДж/моль. Таким образом, внутреннее вращение апикальной группы в рассматриваемом комплексе является свободным и все существующие мгновенные конstellляции — почти равноценны по энергии. Тем не менее, рассматриваемое вращение может оказывать влияние на изученные температурно-частотные зависимости диэлектрической проницаемости и потерь.

Следует обратить внимание на существенно более высокие значения диагональных элементов тензора поляризуемости моды, отнесенной к колебанию по связи Vi-N ($\alpha_{xx} = 0,042$; $\alpha_{yy} = 0,079$; $\alpha_{zz} = 0,066$). Для колебаний по связям Vi-I соответствующие значения существенно ниже ($\alpha_{xx} = 0,017$; $\alpha_{yy} = 0,014$; $\alpha_{zz} = 0,008$), как, впрочем, и для всех остальных колебаний макромолекулы. Высокие значения компонент тензора поляризуемости допускают возникновение существенного индуцированного дипольного момента на группировке N-Vi-I, что наряду с отмеченным выше переносом электронной плотности с атомов порфиринового цикла на атом йода, а также присутствием не связанной пары $6s^2$ электронов висмута (III), может обуславливать полярность комплекса.

Синтезированные металлокомплексы охарактеризованы методами масс-спектрометрии, электронной, ИК- и ^1H ЯМР спектроскопии, ВЭЖХ. Получены полимерные пленки на основе ПВА с интеркалированными в постоянном электрическом поле висмутовыми комплексами порфиринов. В ходе синтеза стабильность металлокомплексов и их равномерное распределение по площади пленок (в перерасчете интенсивности поглощения на концентрацию) контролировали по ЭСП. На полученные пленки методом магнетронного распыления наносили с двух сторон слой меди толщиной 100 нм.

На зарегистрированных рентгенограммах образцов пленок с различными содержаниями висмутовых комплексов присутствуют отражения, относящиеся к меди (материал покрытия), а также широкие пики ПВА и интеркалированного в полимерную пленку комплекса. Форма сигналов подтверждает аморфную структуру сформированных пленок. При нагревании образцов до 400 К и последующем их охлаждении в постоянном электрическом поле 200 В начинается процесс кристаллизации.

Для сформированных пленок в области температур 100–450 К и диапазоне частот 25–106 Гц были измерены диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь. Полученные данные свидетельствуют о протекании в образцах релаксационных процессов, связанных с переориентацией боковых дипольных групп и сегментов цепей полимера, а также фазовому переходу. Следует отметить, что в области низких температур (до 300 К) диэлектрическая проницаемость имеет довольно низкое значение $\epsilon \approx 2,7$.

Температурные зависимости ТТДС образцов с висмутовыми комплексами порфиринов. качественно подобны зависимостям ТТДС для образца из 100% ПВА, первая и вторая системы максимумов (в областях 250 К и 325 К) качественно и количественно отвечают рассмотренным выше α - и β -релаксационным процессам, протекающим в полимерной матрице ПВА. Однако, появившаяся третья система максимумов (при 364 К), которая не наблюдалась для образца ПВА, довольно резко деградирует с ростом частоты и с уменьшением содержания висмутового комплекса порфирина в пленке. На этих основаниях можно сделать вывод, что третья система относится к металлокомплексу. На интенсивность

пиков и их положение сильное влияние оказывает режим поляризации.

Таким образом, в полимерных пленках ПВА с интеркалированными висмутовыми комплексами порфиринов обнаружен ярко выраженный электретный эффект. Предложенный подход, основанный на интеркаляции в полимер макромолекул с существенным дипольным моментом, открывает перспективы создания нового семейства электретных материалов.

Список литературы

1. Голубев Д.В., Румянцева В.Д., Фомичев В.В. О термической устойчивости комплекса висмут (III) йод этиопорфирин II // Тонкие химические технологии. 2017. №1 (12). С. 26–30.
2. Горшкова А.С., Румянцева В.Д., Миронов А.Ф. Соединения висмута и его комплексы с порфиринами: применение, структура и свойства // Тонкие химические технологии. 2018. №2 (13). С. 5–20.
3. Ageeva T.A., Golubev D.V., Gorshkova A.S. and et al. Synthesis and spectroscopic studies of bismuth (III) iodide porphyrins // Macroheterocycles. 2018. No 2 (11). P. 155–161.

УДК 538.951/975

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК OBTAINING AND RESEARCH OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF SILICON-CARBON FILMS

Гренадёрв А.С., Оскомов К.В.
Grenaderov A.S., Oskomov K.V.

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия
e-mail: 1711Sasha@mail.ru

The work is devoted to the influence of deposition conditions on the physical mechanical properties of silicon-carbon (a-C:H:SiO_x) films applied by the plasma-chemical method. It is shown that an increase in the polyphenyl methylsiloxane flow rate leads to an increase in the deposition rate of a-C:H:SiO_x films in order of magnitude. In this case, the mechanical properties (hardness, plasticity index) of the obtained films change insignificantly. The degree of elastic recovery of the films is more than 90%, which indicates a high film recoverability after deformation.

Введение. В последнее время актуальным вопросом является нанесение на поверхность различных материалов тонких плёнок и покрытий, обеспечивающих придание материалу широкого спектра физико-механических, трибологических, оптических, электрофизических и биологических свойств. Пленки алмазоподобного углерода (DLC) имеют уникальные физико-механические, трибологические и биологические свойства [1-3], поэтому испытывают особый интерес ученых и исследователей. К серьезным недостаткам DLC, ограничивающим их применение, относятся высокие внутренние напряжения и низкая термостабильность [4, 5]. Легирование DLC различными элементами, например кремнием и кислородом, является одним из способов устранения вышеперечисленных недостатков. В литературе такие плёнки именуется как кремний-углеродные, DLC:SiO_x, DLN (diamond-like nanocomposite) или a-C:H:SiO_x. Для данных структур характерны низкие внутренние напряжения (менее 1 ГПа), что обеспечивает отличную адгезию к большинству подложек в их числе металлы, керамика, сплавы и т.д. Снижение сжимающих напряжений в a-C:H:SiO_x плёнках объясняется наличием Si–C связей, которые длиннее связей C–C (длина связей Si–C составляет 1,89 Å, а длина связей C–C – 1,54 Å) [6].

Наиболее распространенным методом осаждения a-C:H:SiO_x плёнок является метод плазмохимического осаждения с подачей высокочастотного (ВЧ) смещения на подложку (Radio Frequency Plasma Activated/Enhanced Chemical Vapor Deposition). Недостатками такого

метода являются высокая стоимость ВЧ источника питания, необходимость в устройстве согласования ВЧ источника электропитания с нагрузкой, а также серьезные трудности при масштабировании технологии на подложки большой площади. В связи с этим, перспективным выглядит использование импульсного биполярного напряжения смещения, показавшего свою эффективность при осаждении непроводящих оксидных пленок методом магнетронного распыления [7], что определяет **актуальность** исследований. Преимуществом этого вида напряжения смещения, по сравнению с высокочастотным, является отсутствие ограничений по мощности и размеру обрабатываемых изделий, отсутствие необходимости в устройстве согласования, большее количество варьируемых параметров импульсов (частота, амплитуда и длительность).

Цель работы заключалась в нанесении кремний-углеродных ($a\text{-C:H:SiO}_x$), исследовании их физико-механических свойств от основных технологических параметров процесса осаждения.

Экспериментальная часть. Нанесение $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок осуществлялось на вакуумном оборудовании с использованием технологического источника – плазмогенератора, подробно описанном в [8]. Полифенилметилсилоксан (ПФМС) использовался в качестве прекурсора. В качестве подложек использовался монокристаллический кремний (100) и стекло толщиной 1,2 мм.

Получение каждого образца с $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнкой проходило несколько стадий: 1 – предварительная очистка подложек от загрязнений в ультразвуковой ванне, наполненной ацетоном, в течение 2 минут; 2 – очистка подложек от адсорбированных частиц ионами аргона в течение 5 минут; 3 – процесс нанесения $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнки не менее 40 минут (в зависимости от режима нанесения пленки).

Результаты и обсуждение. Проведенные исследования показали, что технологические параметры процесса осаждения (амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, давление аргона, расход прекурсора, расстояние плазмогенератор/подложка, индукция магнитного поля в области подложки) способствуют изменению физико-механических свойств $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок.

В наших работах [8-10] были показаны зависимости структуры, физико-механических и оптических свойств от условий осаждения. В частности, установлено, что увеличение амплитуды отрицательного импульса биполярного смещения от 100 до 650 В и давления аргона в камере от $2,5 \cdot 10^{-2}$ – $2,8 \cdot 10^{-1}$ Па приводит к улучшению механических и изменению оптических свойств $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок за счет интенсификации бомбардировки растущей пленки ионами аргона. Кроме этого, показано, что уменьшение расстояния между плазмогенератором и подложкой от 300 до 100 мм приводит к увеличению ионного тока на подложку в 4 раза. Это оказывает существенное влияние на повышение физико-механических свойств (твердость, краевой угол смачивания и общая поверхностная энергия) формируемых плёнок.

Зависимость структуры и механических свойств кремний-углеродных ($a\text{-C:H:SiO}_x$) плёнок от скорости потока (ПФМС) исследовалась на расстоянии между плазмогенератором и подложкой 100 мм, амплитуде отрицательного импульса биполярного напряжения смещения 500 В, давлении аргона в камере порядка 0,1 Па и индукции магнитного поля в области подложки 3 Гс.

В таблице 1 показано, что скорость осаждения $a\text{-C:H:SiO}_x$ плёнок увеличивается с 17 до 221 нм/мин при повышении скорости потока ПФМС в диапазоне 35–287 мкл/мин. При этом твердость H , модуль упругости E и индекс пластичности H/E полученных $a\text{-C:H:SiO}_x$ образцов изменяются незначительно (табл. 1).

В таблице 2 представлены результаты исследования степени упругого восстановления W_e при нескольких нагрузках на индентор для $a\text{-C:H:SiO}_x$ пленок, полученных при различных расходах ПФМС. При низкой нагрузке 2 мН степень упругого восстановления W_e

составляет более 90-93%, т.е. пленка очень хорошо восстанавливается после деформации. При увеличении нагрузки до 20 мН, степень упругого восстановления снижается до 73–78%, но, тем не менее, имеет высокие значения.

Таблица 1

Скорость потока ПФМС, (мкл/мин)	Скорость осаднения, (нм/мин)	Твердость, (ГПа)	Модуль упругости, (ГПа)	Индекс пластичности
35	17	13,3	121,7	0,11
61	28	13,9	124,6	0,11
95	59	14,8	129,5	0,11
175	80	14,2	118,4	0,12
288	221	14,0	123,3	0,11

Таблица 2

Скорость потока ПФМС, (мкл/мин)	Степень упругого восстановления, (%)			
	нагрузка на индентор			
	2 мН	5 мН	10 мН	20 мН
35	90,3	86,4	79,7	73,3
61	93,4	83,5	78,8	74,5
95	93,0	85,0	78,7	71,4
175	93,2	87,0	80,7	73,5
288	93,3	87,5	78,0	74,7

Таким образом, оптимизируя условия осаднения (амплитуда отрицательного импульса биполярного напряжения смещения, давление аргона, расход прекурсора, расстояние плазмогенератор/подложка, индукция магнитного поля в области подложки), можно получить а-С:H:SiO_x пленки с требуемыми свойствами и под конкретную прикладную задачу.

Закключение. В работе показано, что повышение расхода полифенилметилсилоксана приводит к увеличению скорости осаднения а-С:H:SiO_x плёнок на порядок величины. При этом механические свойства полученных плёнок изменяются несущественно. Степень упругого восстановления плёнок составляет более 90 %, что свидетельствует о высокой восстанавливаемости плёнки после деформации.

Список литературы

1. *Fabio Ferreira, Asim Aijaz, Tomas Kubart* Hard and dense diamond like carbon coatings deposited by deep oscillations magnetron sputtering // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 336. P. 92–98.
2. *Feng Wen, Jiaqi Liu, Jianlu Xue* The Studies of Diamond-Like Carbon Films as Biomaterials: Review // *Colloid and Surface Science*. 2017. Vol. 2. P. 81–95.
3. *Lopes F.S., Oliveira J.R., Milani J.* Biomineralized diamond-like carbon films incorporating titanium dioxide nanoparticles improved bioactivity properties and reduced biofilm formation // *Materials Science and Engineering C*. 2017. Vol. 81. P. 373–379.
4. *Paul R.* Uniformly dispersed nanocrystalline silver reduces the residual stress within diamond-like carbon hard coatings // *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2017. Vol. 10. P. 69–79.
5. *Constantinou M., Pervolaraki M., Koutsokeras L.* Enhancing the nanoscratch resistance of pulsed laser deposited DLC films through molybdenum-doping // *Surface and Coatings Technology*. 2017. Vol. 330. P. 185–195.
6. *Neerincck D.* Diamond-like nanocomposite coatings (a-C:H/a-Si:O) for tribological applications // *Diam. Relat. Mater.* 1998. Vol. 7. P. 468–471.
7. *Solovyev A.A., Shipilova A.V., Ionov I.V., Kovalchuk A.N., Rabotkin S.V., Oskirko V.O.* Magnetron-Sputtered YSZ and CGO Electrolytes for SOFC // *J. Electron. Mater.* 2016. Vol. 45. P. 3921–3928.
8. *Grenadyorov A.S., Solovyev A.A., Oskomov K.V., Rabotkin S.V., Elgin Yu.I., Sypchenko V.S., Ivanova N.M.* Effect of substrate bias and substrate/plasma generator distance on properties of a-C:H:SiO_x films synthesized by plasma-assisted chemical vapor deposition // *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 669. P. 253–261.
9. *Grenadyorov A.S., Solovyev A.A., Oskomov K.V., Sypchenko V.S.* Influence of deposition conditions on mechanical properties of a-C:H:SiO_x films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method // *Surface*

and Coatings Technology. 2018. Vol. 349. P. 547–555.

10. Grenadyorov A.S., Oskomov K.V., Solovyev A.A. Effect of deposition conditions on optical properties of a-C:H:SiO_x films prepared by plasma-assisted chemical vapor deposition method // Optik. 2018. Vol. 172. P. 107–116.

УДК 541(64+515):547.39

**ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК
АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАКРИЛАТОВ
SURFACE PROPERTIES OF MONOMOLECULAR FILM OF AMPHIPHILIC
COPOLYMERS BASED ON FLUOROACRYLATES**

**Григорьева А.О., Зайцев С.Д.
Grigoreva A.O., Zaitsev S.D.**

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия
e-mail: alexx.grigoreva@gmail.com

Aggregation behavior of amphiphilic copolymers based on 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoropentyl acrylate (OFPA) and acrylic acid (AA) with different microstructures at the air/water interface was characterized by the Langmuir monolayer technique and AFM. The effect of the AA units content, the chain microstructure and subphase pH on the isotherm curves were shown.

Введение. Точный контроль структуры и морфологии ультратонких пленок является одним из важнейших вопросов нанотехнологии. Мощным инструментом для создания таких материалов является метод Ленгмюра-Блоджетт (ЛБ) [1]. Использование амфифильных сополимеров, содержащих гидрофильные и гидрофобные мономерные звенья, позволяет модифицировать свойства поверхности, изменяя состав и микроструктуру полимерной цепи. Фторированные (со) полимеры привлекают внимание ученых из-за некоторых их свойств, таких как термическая и химическая стойкость, атмосферная устойчивость и низкая поверхностная энергия [2]. Комбинация таких мономерных звеньев с полиэлектролитами позволяет получать амфифильные сополимеры, чувствительные к pH и ионной силе. RAFT-сополимеризация является универсальным методом синтеза сополимеров с заданной ММ и архитектурой, применимой к широкому кругу мономеров. В данной работе рассматривается поведение амфифильных сополимеров на основе 2,2,3,3,4,4,5,5-октафторпентилакрилата и акриловой кислоты с различной микроструктурой цепи (статистические, градиентные и блок-сополимеры) в монослоях Ленгмюра и поверхностные свойства мономолекулярных пленок.

Результаты и их обсуждение. Исследование влияния содержания звеньев акриловой кислоты с сополимере на устойчивость монослоя показало, что наибольшее π разрушения наблюдается для эквимолярного состава. Такое явление обусловлено преобладанием триад АФА и ФАФ и сильным различием в гидрофильности мономерных звеньев. При увеличении содержания ОФПА или АК во фрагментах макромолекулы наблюдается преобладание гидрофильных или гидрофобных свойств, приводящее к чрезмерному погружению макромолекулы в субфазу или выталкиванию из нее, тем самым дестабилизации монослоя.

При исследовании влияния микроструктуры цепи установлено, что макромолекула градиентного сополимера занимает меньшую площадь по сравнению со статистическим. Это связано с частичным погружением наиболее гидрофильной части градиентного сополимера в субфазу, в то время как статистический сополимер оказывается «вытянутым» на поверхности (рис. 1). Изменение pH приводит к увеличению стабильности монослоев сополимеров с содержанием акриловой кислоты (АК) 25%. В случае 50 и 80%-го содержания

гидрофильных звеньев наблюдается смещение изотерм без изменения $\pi_{\text{разрушения}}$.

Наибольшая склонность к самоорганизации наблюдалась у градиентного сополимера с содержанием АК 50% с использованием щелочной субфазы (рис. 2.).

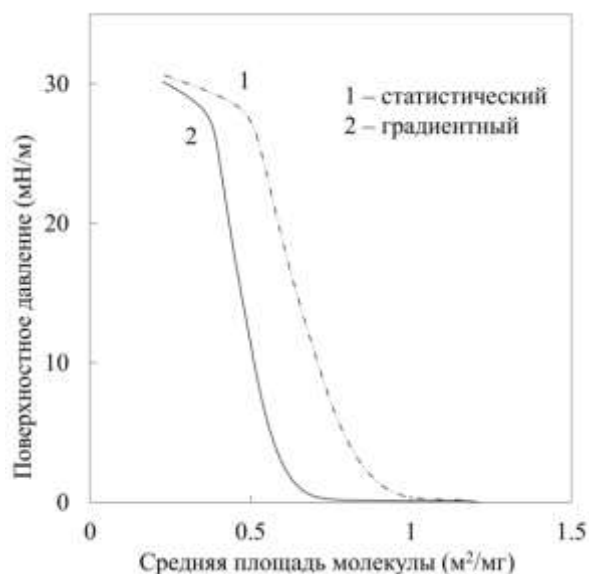


Рис. 1. π -A изотермы сополимеров ПОФПА-*co*-ПАК с различной микроструктурой.
 $F_1(\text{AA}) = 0.5$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.7$

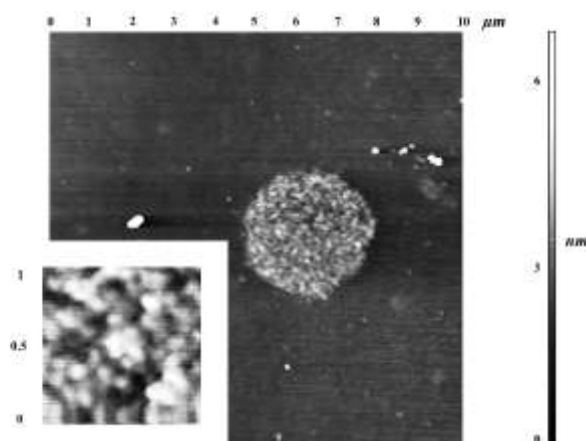


Рис. 2. АСМ-изображение монослоя амфифильного сополимера ПОФПА-*co*-ПАК перенесенного при 15 мН/м.
 $F_1(\text{AA}) = 0.5$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 10.8$.

Список литературы

1. *Ulman. An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press : New York, 1991.
2. *Bruno A. Controlled Radical (Co)polymerization of Fluoromonomers // Macromolecules*. 2010. №43 10163–10184.

СОДЕРЖАНИЕ

СОЗДАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ПЛОТНОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ Алябышева И.В., Христова М.О., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.	6
СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗНИКЕЛЕВЫХ ИНВАРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ СПЕКАНИЕМ ПОРОШКОВ..... Абдульменова Е.В., Ваулина О.Ю., Кульков С.Н.	7
МЕХАНИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВ Ti-Ni ВБЛИЗИ ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА И ИХ НАВОДОРАЖИВАНИЕ Абдульменова Е.В., Кульков С.Н.	9
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 8-ОКСИХИНОЛИНА НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИАМИНАМИ РАЗНОЙ ПРИРОДЫ Алоференко Р.В., Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В.	11
СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМО- И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОПТИЧЕСКИХ НАНОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ Антропова Т.В., Анфимова И.Н.	13
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗУЧЕНИЯ КОНКУРЕНЦИИ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ И ФОТОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ Артюхов В.Я., Базыль О.К., Майер Г.В.	15
АНТИМИКРОБНЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА Багдасарян П.Г., Казазян А.Г., Григорян О.Р., Саакян А.Э.	17
МОРФОЛОГИЯ МИКРОДУГОВЫХ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА ЦИНКА Бажанова В.С., Чебодаева В.В.	19
СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ InP ТОНКИХ ПЛЕНОК С КОНТРОЛИРУЕМЫМ ЗНАЧЕНИЕМ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНОГО СИГНАЛА Балашева Д.С., Кострюков В.Ф.	21
ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Ti-Al С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРИДОВ МЕТАЛЛОВ Белгибаева А.А., Еркасов Р.Ш., Курзина И.А., Каракчиева Н.И., Сачков В.И., Абзаев Ю.А.	23
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ОРТОФЕРРИТОВ ТИПА $AFeO_3$ ($A - Y, La, Nd$) МЕТОДОМ СООСАЖДЕНИЯ Бережная М.В., Вирютина Е.Л., Миттова В.О., Миттова И.Я.	25
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ АНТРАЦИКЛИНОВЫХ АНТИБИОТИКОВ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ Боровикова Л.Н., Плющенко А.В., Яковлев И.В., Писарев О.А.	27
СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА Ботвина Т.М., Мишенина Л.Н.	29
ПОРИСТЫЕ СИСТЕМЫ КАК ОСНОВА ПОВЫШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНОСТИ МАТЕРИАЛОВ Бузник В.М., Больбасов Е.Н., Козик В.В.	31
ОРГАНИЗАЦИЯ ДИССИПАТИВНОЙ СТРУКТУРЫ В γ -TZP КЕРАМИКЕ Буяков А.С., Мировой А.Ю., Ткачев Д.А., Мартышина И.П., Буякова С.П.	33
СЕЛЕН- И СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ БИОАКТИВНЫЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ЗОСТЕРИНА И МЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Кутин А.А.	35
СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $(1-x) LaFeO_3 : x Cd^{2+}$ СОВМЕСТНЫМ ОСАЖДЕНИЕМ КАТИОНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ Вальцева А.А., Бережная М.В., Миттова В.О., Миттова И.Я.	37
СИНТЕЗ ГЕТЕРОСТРУКТУР $YFeO_3/InP$ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Варначкина И.А., Миттова И.Я., Миттова В.О., Сладкопечев Б.В.	39
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕРМИКУЛИТА С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И УПТФЭ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г.	41

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В ГИПЕРСКОРОСТНОЙ СТРУЕ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЫ Вымпина Ю.Н.	43
ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РАДИАЦИОННОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИЭТИЛЕНА МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ Al_2O_3 Горончко В.А. Михайлов М.М.	45
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИ(ЛАКТИД-ГЛИКОЛИД)А Гуцалова А.А., Лыткина Д.Н., Курзина И.А.	47
ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, НАПОЛНЕННЫЕ СЕРОЙ, 2-МЕРКАПТОБЕНЗТИАЗОЛОМ И ОКСИДОМ ЦИНКА, С УЛУЧШЕННЫМИ МЕХАНИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ Данилова С.Н., Охлопкова А.А., Дьяконов А.А., Васильев А.П., Герасимова Ю.С., Спиридонов А.М.	49
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОЗДАНИЯ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ Ефремова Е.И., Кудряшова З.А., Носикова Л.А.	50
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} В ФАЗЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА ТОКЕМ-100 ПО ДАННЫМ МЕТОДА ЭСДО Жаркова В.В., Ларина Т.В., Бобкова Л.А.	52
ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК Жидик Ю.С., Троян П.Е., Козик В.В.	54
МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ PdCu/GaAs, ПРОШЕДШЕЙ ТЕРМИЧЕСКОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ. Зверева А.Р., Донцов А.И., Сладкопечевцев Б.В.	56
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ ДИОКСИД ОЛОВА, ЛЕГИРОВАННЫЙ АЗОТОМ И КОБАЛЬТОМ: ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ Зима Т.М.	58
КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПРАЗИКВАНТЕЛА С α - И β -ЦИКЛОДЕКСТРИНАМИ Зимин Ю.С., Ибракова Н.Ф., Кутлугильдина Г.Г.	60
ИССЛЕДОВАНИЕ Cr-Zr ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНАНА Зубков А.В., Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.	62
СИНТЕЗ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНА МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА Иваненко В.И., Маслова М.В.	64
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ДОБАВКОЙ ОКСИДА МАГНИЯ Изосимова Е.А., Лютова Е.С.	66
ВЛИЯНИЕ ИОНОВ ВИСМУТА, СТРОНЦИЯ И НИКЕЛЯ НА СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАНГАНИТА ЛАНТАНА $LaMnO_3$ Ким А.В., Каймиева О.С., Буянова Е.С., Петрова С.А.	68
ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ Китаева Н.В., Водорезова О.Ю., Изаак Т.И.	71
ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СТРУКТУР В АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛАХ ФАЗОВОЙ ПАМЯТИ $Ge_2Sb_2Te_5$ Козюхин С.А., Лазаренко П.И., Смаев М., Воробьев Ю., Глухенькая В., Зыбина Ю., Козик В.В., Сигаев В.Н.	73
СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ $Fe_2O_3 - SiO_2$: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА Кондрашова Н.Б., Шамсутдинов А.Ш.	74
ФОРМИРОВАНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОПОРОШКОВ $YFeO_3 - CaZrO_3$ СО СТРУКТУРОЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» Копейченко Е.И., Миттова И.Я., Миттова В.О.	75
ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ ДЛЯ СИНТЕЗА ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ	

ДЛЯ ЛЕЧЕНИЯ РАНЕВЫХ ИНФЕКЦИЙ Коротких Е.М., Полякова И.В., Боровикова Л.Н., Киппер А.И., Писарев О.А.	78
СОЗДАНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ GaAs И InP ТОНКИХ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ХЕМОСТИМУЛИРОВАННОГО ТЕРМООКСИДИРОВАНИЯ Кострюков В. Ф., Миттова И. Я., Илясова Н.А.....	80
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ 1,1,1,2 –ТЕТРАФТОРАЛКАНОВ Котомкин А.В., Русакова Н.П., Туровцев В.В., Орлов Ю.Д., Гординская Е.Н.	82
СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ СОЛНЕЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ (ССЭ) НА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЯХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРАСИТЕЛЕЙ НА ФОТОАНОДАХ ДЛЯ ССЭ Кривогино Е.В., Козюхин С.А., Степарук А.С., Русинов Г.Л., Иргашев Р.А., Лазаренко П.И., Козик В.В.	83
КОМПОЗИТНЫЕ ПАЛЛАДИЙ-ПОЛИМЕРНЫЕ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНОЛА Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р.	85
ПРОЯВЛЕНИЕ ТИКСОТРОПНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ Кулиш Е.И., Чернова В.В., Базунова М.В.	87
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО АМИННОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Курбатов В.Г., Пугачёва Т.А. ..	89
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ Лаздин Р.Ю., Чернова В.В., Кулиш Е.И., Захаров В.П.	91
ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ И ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА ЛАКТИДА-ГЛИКОЛИДА И ГИДРОКСИАПАТИТА Лапуть О.А., Зуза Д.А., Васенина И.В.	93
СИНТЕЗ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ Лебедева И.И., Нечаев А.И., Вальцифер И.В.	95
ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ Ca-La(Vi)-Nb-W(Mo)-O Левина А.А., Тадевосян Н.О., Буянова Е.С., Петрова С.А.	96
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЛЮМООКСИДНЫХ ОСУШИТЕЛЕЙ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ ИХ ЩЕЛОЧАМИ Ливанова А.В., Мещеряков Е.П., Курзина И.А., Магаев О.В.	98
СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АНТИТУРБУЛЕНТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ Манжай В.Н., Березина Е.М., Смирнова А.С., Березина И.А.	100
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМОБРАБОТКИ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА Y ₂ O ₃ :Eu Минакова Т.С., Бахметьев В.В., Лебедев Л.А., Сычев М.М., Зубов Д.Д., Родионова А.В., Екимова И.А.	102
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ CaF ₂ -SrF ₂ РАЗНОГО СОСТАВА И НАНОДИСПЕРСНОГО ФТОРИДА Sr _{0,955} Yb _{0,02} Er _{0,025} F _{2,045} Минакова Т.С., Кельман М.В., Козик В.В., Екимова И.А., Федоров П.П., Кузнецов С.В.	104
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЯ NaBaPO ₄ , АКТИВИРОВАННОГО ДВУХВАЛЕНТНЫМИ ИОНАМИ ЕВРОПИЯ Минакова Т.С., Бахметьев В.В., Малыгин В.В., Родионова А.В., Зятиков И.А., Екимова И.А.	106
ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОМОДУЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrC, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Мировой Ю.А., Бурлаченко А.Г., Буякова С.П.	108
СЛОЖНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ХЕМОСТИМУЛЯТОРЫ И МОДИФИКАТОРЫ ТЕРМИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ InP Миттова И.Я., Томина Е.В., Сладкопечев Б.В.	110

ОКСИДИРОВАНИЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{III}B^V C$ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННОЙ СЕРОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ Миттова И.Я., Донцов А.И., Сладкопевцев Б.В., Тарасова О.С.	112
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ ZnO , ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ Монгуш Е.Э., Кузнецова С.А.	114
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХЕЛАТОСОДЕРЖАЩИХ СИЛОХРОМОВ Наумкина Е., Макарычева А.И., Слизов Ю.Г.	116
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА ПОРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА Нгуен В.Х., Пешнев Б.В.	117
ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ БЕНЗОИЛАЦЕТОНАТАМИ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ АНАЛИЗА ЛЕГУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ВЫДЕЛЯЮЩИХСЯ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ Немцева В.А., Фаустова Ж.В., Слизов Ю.Г.	119
ПОЛУЧЕНИЕ МОНОМЕРНОГО ЭТИЛГЛИОКСИЛАТА И ЕГО ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ АНИОННЫХ ИНИЦИАТОРОВ Павленко А.В., Латыпов А.Д., Жук И.В., Ботвин В.В.	120
ПРЕЦИЗИОННОЕ УПРАВЛЕНИЕ СОСТАВОМ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ПОВЕРХНОСТИ $GaAs$ Паршина А. С., Кострюков В. Ф., Миттова И. Я.	123
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ АЛКИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, НАПОЛНЕННЫХ КЕРНОВЫМИ ПИГМЕНТАМИ С ОБОЛОЧКОЙ ИЗ ПОЛИАНИЛИНА Пугачёва Т.А., Курбатов В.Г.	125
КОАГУЛЯНТЫ И ФЛОКУЛЯНТЫ НА ОСНОВЕ АЛКИЛИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ХИТОЗАНА И КРАХМАЛА Румянцева В.И., Почина А.Н., Скотникова Д.С.	127
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА АЛЮМИНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПЕНТОКСИДОМ ВАНАДИЯ Рябина А. В., Шевченко В. Г.	128
ВЛИЯНИЕ АГЛОМЕРАЦИИ НА ДИНАМИКУ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕАКЦИОННОЙ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ В ЭНЕРГОНАПРЯЖЕННОЙ МЕЛЬНИЦЕ Рябкова А.И., Лапшин О.В. ..	129
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ВАНАДИЕМ ВОЛЬФРАМАТОВ ВИСМУТА Сабирова И.Э., Каймиева О.С., Буянова Е.С., Петрова С.А.	131
ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНОГО ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ Садритдинов А.Р., Хуснуллин А.Г., Васильев А.В.	133
СИНТЕЗ ЭТИЛГЛИОКСИЛАТА ИЗ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ Салова О.А., Ботвин В.В.	134
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}:Eu, Nd$ Селюнина Л.А., Брославская Т.В., Мишенина Л.Н.	136
КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВА $Zn_{55}Al$, ЛЕГИРОВАННОГО ИНДИЕМ, В ТВЁРДОМ СОСТОЯНИИ Сиродждинов Э.Н., Обидов З.Р., Ганиев И.Н., Новоженев В.А., Стручева Н.Е.	139
КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ГАЛЛИЯ Суровая В.Э., Бин С.В.	140
ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА (II) НА СЕРЕБРЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ (РФЭС) Тимофеева Л.П.	142
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАВИСИМОСТЕЙ В СИСТЕМЕ ПОЛИЛАКТИД-ГИДРОКСИАПАТИТ Торопков Н.Е., Петровская Т.С., Антонкин Н.С.	143
ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА(IV) С ОКСИДОМ ЦЕРИЯ(IV) ИЗ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ Федосов Д.С., Халипова О.С., Козик В.В.	145
ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИСПЕРСНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА СТРУКТУРУ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И.	147

ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЦЕНТРОВ АДсорбции ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ ПРИ ХРАНЕНИИ Цыганова Т.А., Костырева Т.Г.	148
ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ С ОБРАТИМЫМИ ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.	149
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ПОЛИАМИДНОЙ КИСЛОТЫ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ Чирятьева А.Е., Ваганов Г.В., Юдин В.Е., Светличный В.М., Мягкова Л.А., Иванькова Е.М., Попова Е.Н.	151
СРАВНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИНК- И МЕДЬМОДИФИЦИРОВАННОГО ГИДРОКСИАПАТИТА Шнайдемиллер А.А., Ларюшина А.В., Коротченко Н.М.	153
РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ МОДИФИЦИРОВАННОЙ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Юрина В.Ю., Нецименко В.В., Михайлов М.М.	155
РАЗРАБОТКА И СИНТЕЗ НОСИТЕЛЯ ДЛЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА Айтмагамбетова А.Ж., Ескожа Д.М., Черемнов А.М.	158
ЭФФЕКТИВНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИТЕРПЕНОВЫХ ГЛИКОЗИДОВ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ Акберова С.Ш., Искендеров Г.Б.	160
РЕГУЛИРОВАНИЕ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СВОЙСТВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ МАСЕЛ Аль-разуки А.А., Грушова Е.И., Ушева О.А.	161
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТАЛЛОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ГЕНЕРИРОВАНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ Артюх И.А., Скворцова Л.Н.	162
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ TiO ₂ И ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ФОТОКАТАЛИЗЕ Бузаев А.А., Рогачева А.О., Бричков А.С., Козик В.В.	164
ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ БИОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И ГРАФЕНА Буинов А.С., Холхоев Б.Ч., Бардакова К.Н., Гафарова Э.Р., Тимашев П.С., Бурдуковский В.Ф.	167
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВЕРМИКУЛИТА С УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ И УПТФЭ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА Васильев А.П., Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Алексеев А.Г.	168
СИНТЕЗ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ АРИЛ- И ГЕТАРИЛКАРБАМАТОВ НА ОСНОВЕ 2-ГИДРОКСИ-2,2'-БИИНДАН-1,1',3,3'-ТЕТРОНА Великородов А.В., Зухайраева А.С., Марков Н.С.	170
РЕАКЦИИ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА (I) И ФЕНИЛВИНИЛИДЕНОВ МАРГАНЦА И РЕНИЯ Верпекин В.В., Васильев А.Д., Павленко Н.И., Зимонин Д.В., Бурмакина Г.В.	172
СИНТЕЗ АЛКИНИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛДИКАРБОНИЛ ЖЕЛЕЗА В УСЛОВИЯХ РЕАКЦИЙ Pd/CU-КАТАЛИЗИРУЕМОГО М-С СОЧЕТАНИЯ Верпекин В.В., Васильев А.Д., Павленко Н.И., Семейкин О.В., Крейндин А.З.	174
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ГУАНИДИНА Гаджиева С.Р., Байрамов Г.И., Алиева Т.И., Велиева З.Т., Гаджиева Х.Ф.	175
БИОДЕГРАДИРУЕМЫЕ УНИВЕРСАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО ПРИМЕНЕНИЯ Гапоян Л.М., Веретенников Е.А., Мошкова А.О., Егоров С.А., Комолова И.И., Веретенникова М.В.	177
РАЗРАБОТКА ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ТИОМОЧЕВИНЫ И НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ Головина Е.Ю., Егамкулов М., Шевченко И.Н.	179
ФОТОПРОТЕКТОРНЫЕ СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ЗОЛЕЙ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ Гордеев А.А., Кузнецова С.А., Федоришин Д.А.	181

НОВЫЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ЭЛЕКТРЕТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ Горшкова А.С., Агеева Т.А., Буш А.А., Голубев Д.В., Каменцев К.Е., Койфман О.И., Рожкова Е.П., Румянцева В.Д., Сигов А.С., Фомичев В.В.....	183
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙ-УГЛЕРОДНЫХ ПЛЁНОК Гренадёров А.С., Оскомов К.В.....	185
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА МОНОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПЛЕНОК АМФИФИЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРАКРИЛАТОВ Григорьева А.О., Зайцев С.Д.	188

Научное издание
**ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И
ТЕХНОЛОГИИ**
Материалы Международной научной конференции
22–25 мая 2019 г.
Том 1.

Scientific publication
MULTIFUNCTIONAL CHEMICAL MATERIALS AND TECHNOLOGIES
Abstracts International scientific conference
May 22–25, 2019
Vol. 1.

Издание подготовлено в авторской редакции

Подписано в печать 30.04.2019. Формат 60×84/8.
Усл.печ.л. 22,79. Уч.-изд. л. 21,27. Тираж 100 экз. Заказ № 304/2019.

«Офсет Центр»
Адрес: 634029, г. Томск, пер. Плеханова, 11.
тел.: (3822) 51-09-59, 52-65-15.